



Российский
центр научной
информации

Вестник Российского фонда фундаментальных исследований

№ 3-4 (123-124) июль–декабрь 2024 года

Основан в 1994 году

Зарегистрирован Комитетом РФ по печати, рег. № 012620 от 03.06.1994

Сетевая версия зарегистрирована Роскомнадзором, рег. № ФС77-61404 от 10.04.2015

Учредитель

Федеральное государственное бюджетное учреждение
«Российский фонд фундаментальных исследований»

Главный редактор В.Я. Панченко,
заместители главного редактора В.В. Квардаков и В.Н. Фридлянов

Редакционная коллегия:

В.П. Анаников, В.Б. Бетелин, К.Е. Дегтярев, И.Л. Еременко,
П.К. Кашкаров, В.П. Матвеевко, А.С. Сигов,
В.А. Ткачук, Р.В. Петров, Д.Р. Хохлов

Редакция:

Е.Б. Дубкова, И.А. Мосичева

Адрес редакции:

119334, г. Москва, Ленинский проспект, 32а

Тел.: (499) 995-16-05

e-mail: pressa@rfbr.ru



Russian Centre
for Scientific
Information

Russian Foundation for Basic Research Journal

N 3-4 (123-124) July–December 2024

Founded in 1994

Registered by the Committee of the Russian Federation for Printed Media, 012620 of 03.06.1994 (print)

Registered by the Roskomnadzor FS77-61404 of 10.04.2015 (online)

The Founder

Federal State Institution

“Russian Foundation for Basic Research”

Editor-in-Chief V. Panchenko,

Deputy chief editors V. Kvardakov and V. Fridlyanov

Editorial Board:

V. Ananikov, V. Betelin, K. Degtyarev, I. Eremenko,

P. Kashkarov, V. Matveenko, A. Sigov,

V. Tkachuk, R. Petrov, D. Khokhlov

Editorial staff:

E. Dubkova, I. Mosicheva

Editorial address:

32a, Leninskiy Ave., Moscow, 119334, Russia

Tel.: (499) 995-16-05

e-mail: pressa@rfbr.ru

«Вестник РФФИ»

№ 3-4 (123-124) июль–декабрь 2024 года

КОЛОНКА ТЕМАТИЧЕСКОГО РЕДАКТОРА

О редакторе тематического блока докторе физико-математических наук Владимире Михайловиче Каневском	6
Аннотация к тематическому блоку	7
<i>В.М. Каневский</i>	

ТЕМАТИЧЕСКИЙ БЛОК: СТРУКТУРНАЯ ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

Разработка технологии синтеза, выращивание и характеристика высокосовершенных монокристаллов на основе боратов железа для применения в качестве монохроматоров в синхротронных технологиях нового поколения	13
<i>И.С. Любутин, Н.И. Снегирёв, С.С. Старчиков, М.В. Любутина, А.Г. Куликов, Ю.А. Могилениц, К.А. Селезнева, С.В. Ягунов, М.Б. Стругацкий</i>	
Особенности роста кристаллов линейных олигофенилов из пара	26
<i>А.А. Кулишов, В.А. Постников</i>	
Особенности нуклеации и роста монодисперсных наночастиц NaYF_4 , полученных методом термолитиза трифторацетатных прекурсоров	38
<i>Н.А. Архарова, А.С. Орехов, А.В. Кошелев, А.С. Орехов, Д.Н. Каримов</i>	
Подходы к массовому синтезу люминесцентных фторидных наноматериалов	46
<i>А.В. Кошелев, Н.А. Архарова, Д.Н. Каримов</i>	
Взаимосвязь гранулометрического состава порошка алюминия со структурно-фазовым составом и свойствами покрытия $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—AlN}$, формируемого при воздействии электродуговой азотной плазмы	60
<i>И.С. Волчков, П.Л. Подкур, А.Э. Муслимов, М.Х. Гаджиев, М.В. Ильичев, В.М. Каневский</i>	
Инкапсулирование рибофлавина в альгинатные микрочастицы	68
<i>П.В. Крикунова, Т.В. Букреева, Т.Н. Паллаева</i>	
Плоскопараллельные ячейки микрообъема для исследования структуры растворов биоорганических сильно поглощающих и слабо рассеивающих объектов на станции «БиоМУР» Курчатовского источника синхротронного излучения	74
<i>А.Е. Суханов, В.В. Волков, М.А. Марченкова, П.В. Конарев, С.Ю. Пауль, Г.С. Петерс, Ю.В. Писаревский, С.В. Чапек, В.А. Шишков, А.В. Солдатов, М.В. Ковальчук</i>	
Методология комплексных исследований минеральных многофазных исторических материалов	93
<i>Е.Ю. Терещенко, А.М. Антипин, А.Л. Васильев, В.К. Кварталов, А.В. Мандрыкина, П.В. Гурьева, Е.С. Коваленко, А.Ю. Лобода, С.Ю. Монахов, Д.В. Журавлев, Э.А. Хайрединова, О.А. Алексеева, Е.Б. Яцишина</i>	

“RFBR Journal”

N 3-4 (123-124) July–December 2024

THEMED ISSUE EDITOR’S COLUMN

About the Editor of the Themed Section Doctor of Physical and Mathematical Sciences Vladimir M. Kanevsky	6
Abstract of the Themed Section	10
<i>M.V. Kanevsky</i>	

THEMED SECTION: STRUCTURAL DIAGNOSTICS OF MATERIALS

Synthesis Technology Development, Growth and Characterization of Highly Perfect Single Crystals Based on Iron Borates for Use as Monochromators in New Generation Synchrotron Technologies	13
<i>I.S. Lyubutin, N.I. Snegirev, S.S. Starchikov, M.V. Lyubutina, A.G. Kulikov, Yu.A. Mogilenec, K.A. Selezneva, S.V. Yagupov, M.B. Strugatsky</i>	
Peculiarities of Crystal Growth of Linear Oligophenyls from Vapor	26
<i>A.A. Kulishov, V.A. Postnikov</i>	
Nucleation and Growth of Monodisperse Hexagonal NaYF ₄ Nanoparticles Synthesized by Trifluoroacetate Precursors Thermolysis.....	38
<i>N.A. Arkharova, A.S. Orekhov, A.V. Koshelev, A.S. Orekhov, D.N. Karimov</i>	
Development of Approaches to Mass Synthesis of Luminescent Fluoride Nanomaterials.....	46
<i>A.V. Koshelev, N.A. Arkharova, D.N. Karimov</i>	
The Relationship Between the Particle Size Distribution of Aluminum Powder and the Structural- Phase Composition and Properties of the Al ₂ O ₃ —AlN Coating Formed under the Influence of Electric Arc Nitrogen Plasma.....	60
<i>I.S. Volchkov, P.L. Podkur, A.E. Muslimov, M.Kh. Gadzhiev, M.V. Ilyichev, V.M. Kanevskii</i>	
Encapsulation of Riboflavin into Alginate Microparticles	68
<i>P.V. Krikunova, T.V. Bukreeva, T.N. Pallaeva</i>	
Plane-Parallel Microvolume Cells for Studying the Structure of Solutions of Bioorganic Strongly Absorbing and Weakly Scattering Objects at the BioSAX Beamline of the Kurchatov Synchrotron Radiation Source.....	74
<i>A.E. Sukhanov, V.V. Volkov, M.A. Marchenkova, P.V. Konarev, S.Yu. Paul, G.S. Peters, Yu.V. Pisarevsky, S.V. Chapek, V.A. Shishkov, A.V. Soldatov, M.V. Kovalchuk</i>	
Multi-Scale Research Methodology of Mineral Multiphase Historical Materials.....	93
<i>E.Yu. Tereschenko, A.M. Antipin, A.L. Vasiliev, V.K. Kvartalov, A.V. Mandrykina, P.V. Guryeva, E.S. Kovalenko, A.Yu. Loboda, S.Yu. Monakhov, D.V. Zhuravlev, E.A. Khairedinova, O.A. Alekseeva, E.B. Yatsishina</i>	



О редакторе тематического блока докторе физико-математических наук Владимире Михайловиче Каневском



- *Руководитель отделения Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники Институт кристаллографии*
- *Head of the Institute of Crystallography of Kurchatov Crystallography and Photonic Complex*
- *Заместитель председателя секции «Космическое материаловедение» Совета РАН по космосу*
- *Deputy Chairman of the Space Materials Science Section of RAS Council on Space*
- *Заведующий отделом ростовых технологий ИК РАН*
- *Head of the Growth Technology Department of IC RAS*
- *Заведующий лабораторией тонких пленок и неорганических наноструктур ИК РАН*
- *Chief of the laboratory of the Thin Films and Inorganic Nanostructures Growth*
- *Член редколлегии журналов Кристаллография», «Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования» «Нанотехнологии»*
- *Member of the Editorial Boards of Russian scientific journals “Crystallography reports”, “Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques”, “Nanotechnologies”*
- *Член оргкомитетов Российского симпозиума по растровой электронной микроскопии, Национальной конференции «Рентгеновское, синхротронное излучения, нейтроны и электроны для исследования наносистем и материалов», Национальной конференции по росту кристаллов*
- *Vice-Chairman of the «Cosmic material science» section of the RAS space commission, and Member of the following organizing committees: Russian symposium on scanning electron microscopy, National conference “X-ray, synchrotron radiations, neutrons and electrons for nanosystems and materials investigation”, National conference on crystal growth*

Государственные награды, звания и премии

- *медаль ордена «За заслуги перед Отечеством» II степени (2022)*
- *Премия Правительства Российской Федерации в области науки и техники (2014)*

Honours and awards

- *Medal of the Order «For Merit to the Fatherland», 2nd class (2022)*
- *The Russian Federation Government Award in the Field of Science and Techniques (2014)*

туры. Примером может являться широко исследуемый сегодня кристаллический класс перовскита, который является универсальной платформой для создания новых материалов, проявляющих самые разные физические свойства. Другим примером являются синтетические полимеры, без которых сегодня невозможно обойтись человеку.

Современное материаловедение как платформа для прогнозирования и получения новых функциональных материалов требует формирования современных представлений о структуре материалов с привлечением самых последних разработок в области инструментальных методов наблюдения и измерения параметров структуры. Современное оборудование для рентгеновских методов исследования, оптической, сканирующей, трансмиссионной, атомно-силовой микроскопии, дополненное спектроскопическими методиками по аналитическим возможностям, чувствительности и производительности позволяет проводить структурную диагностику микроструктур и наноматериалов. Более того, современные технические средства обеспечивают проведение лабораторных исследований структуры материалов, которые ранее считались возможными только на синхротронном излучении в международных центрах коллективного пользования.

Центр коллективного пользования «Структурная диагностика материалов» был создан в Институте кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН (в настоящее время – КККиФ НИЦ «Курчатовский институт») в 2002 г. Центр оснащен большим количеством современного рентгеновского, электронно-микроскопического, оптического и другого измерительного оборудования на котором можно проводить исследование структуры, состава и свойств широкого круга материалов: органические и неорганические кристаллы, пленки, многослойные, композитные, наноструктурированные материалы, биоактивные вещества, биомакромолекулы, белки, ассоциаты, вирусы и их компоненты. Огромное внимание в деятельности ЦКП уделяется метрологическому обеспечению оборудования.

В научных проектах, осуществляемых в рамках названной темы, продемонстрированы результаты применения структурной диагностики при идентификации структурных особенностей материалов и исследована взаимосвязь структуры с функциональными свойствами материалов. По результатам исследований в тематическом блоке настоящего выпуска представлены авторские статьи.

В статье И.С. Любутина с соавторами «Разработка технологии синтеза, выращивание и характеристика высокосовершенных монокристаллов на основе боратов железа для применения в качестве монохроматоров в синхротронных технологиях нового поколения» приведены результаты работы по синтезу и экспериментальным исследованиям монокристаллов на основе бората железа FeBO_3 . Эти кристаллы применяются в качестве уникальных монохроматоров синхротронного излучения на установках «мегасайенс» нового поколения. В работе представлены наиболее яркие дости-

жения, полученные при выполнении работ по выращиванию и изучению свойств монокристаллов FeBO_3 , а также обсуждаются новые направления и перспективы прикладного использования полученных результатов.

В статье А.А. Кулишова с соавторами «Особенности роста кристаллов линейных олигофенилов из пара» исследованы особенности образования и роста кристаллов линейных олигофенилов (от дифенила до *n*-сексифенила) в условиях парового физического транспорта. Для изучения процессов роста кристаллов были использованы два конструктивных варианта горизонтальных ростовых печей: однозонный с градиентным температурным полем (классический тип) и с двумя температурными зонами. Для исследуемых соединений определены условия для выращивания кристаллов в масштабе 0.1÷1 см. Установлено, что в условиях двузонного температурного поля при определенных значениях разности температур между горячей и холодной зонами удается получить более крупные кристаллы лучшего морфологического качества в сравнении с ростом в условиях однозонного градиентного температурного поля. Методами рентгеновской дифракции исследована кристаллическая структура выращенных монокристаллических пленок.

В статье Н.А. Архаровой с соавторами «Особенности нуклеации и роста монодисперсных наночастиц NaYF_4 , полученных методом термолиза трифторацетатных прекурсоров» оптимизированы условия получения наночастиц NaRF_4 (где R – редкоземельные элементы) с заданными структурными и размерными характеристиками путем варьирования технологических параметров в процессе термолиза трифторацетатных прекурсоров: температуры, длительности эксперимента и состава реакционной среды. Методом прямого отбора проб проведено исследование временных стадий роста частиц NaRF_4 от этапа зародышеобразова-

ния до образования конечных нанокристаллов с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Выявлены лимитирующие факторы процесса синтеза наночастиц как в кубической, так и гексагональной кристаллических фазах. Показана ключевая роль скорости нагрева реакционной смеси на начальной стадии синтеза на структурно-морфологические особенности образования нанообъектов. В статье обсуждаются вопросы фазовой трансформации наночастиц из метастабильной α - в термодинамически стабильную β -фазу NaRF_4 в процессе их синтеза указанным методом.

В статье А.В. Кошелева с соавторами «Подходы к массовому синтезу люминесцентных фторидных наноматериалов» приводятся результаты оптимизации методик массового синтеза фотолюминесцентных наночастиц $\beta\text{-NaRF}_4$ ($R = \text{Y, Er, Tm, Yb, Lu}$) в рамках технологических подходов «сверху–вниз» и «снизу–вверх». Отработаны технологические режимы высокоэнергетического помола поликристаллов $\beta\text{-NaRF}_4$, полученных направленной кристаллизацией расплава, для синтеза частиц в размерном диапазоне до 100 нм с массовым выходом до 2.5 г за один технологический процесс. Показано, что последующая процедура их термообработки в присутствии соответствующих трифторацетатных прекурсоров в среде высококипящих органических растворителей позволяет значительно повысить их фотолюминесцентные характеристики за счет пассивирования поверхности. Разработан и оптимизирован метод синтеза наночастиц $\beta\text{-NaRF}_4$ за счет гетерогенной кристаллизации на ультрамелких затравочных кристаллах, позволяющий стабилизировать процесс роста, определяемый полиморфизмом данного класса соединений. Продемонстрирована эффективность данного метода для массового синтеза НЧ $\beta\text{-NaRF}_4$ на основе «тяжелых» лантаноидов (до 50 г) со структурой «затравка@ядро@оболочка» в широком

размерном диапазоне с контролируемыми морфологическими и структурными характеристиками.

В статье И.С. Волчкова с соавторами «Взаимосвязь гранулометрического состава порошка алюминия со структурно-фазовым составом и свойствами покрытия $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—AlN}$, формируемого при воздействии электродуговой азотной плазмы» изучена взаимосвязь гранулометрического состава порошка алюминия со структурно-фазовым составом и свойствами покрытия $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—AlN}$, формируемого при воздействии электродуговой плазмы. Использовались порошки алюминия двух типов: микропорошок с размером частиц ~20–120 мкм и нанопорошок с размером частиц ~40–100 нм. Обнаружено, что покрытия, полученные из микропорошка алюминия, представляют собой агломераты чистого Al с вкраплениями кластеров AlN и $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}$. Покрытия, полученные из нанопорошка Al, содержат в своей основе Al_2O_3 с вкраплениями агломератов AlN, $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}$, а также заметна доля непрореагировавшего алюминия. Морфология поверхности образцов отличается неоднородностью и пористостью. В процессе измерения микротвердости методом наноиндентирования была обнаружена корреляция с локальным фазовым составом поверхности. Наибольшей микротвердостью обладали фазы Al_2O_3 и AlN порядка 9.097 ± 0.324 ГПа и 17.800 ± 0.674 ГПа соответственно. Полученные результаты демонстрируют перспективность нанесения покрытий $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—AlN}$ с использованием низкотемпературной плазмы для повышения эксплуатационной стойкости стальных конструкций.

В статье П.В. Крикуновой с соавторами «Инкапсулирование рибофлавина в альгинатные микрочастицы» показано, что включение рибофлавина в полимерные частицы является перспективным направлением в области разработки форм его доставки пролонгированного действия. Полиморфные формы рибофлавина – тип В/С и тип Р – инкапсулированы в частицы альгината натрия. При включении в альгинатную матрицу рибофлавина образует сферические сростки кристаллов, обладающих флуоресцентными свойствами. Концентрация рибофлавина в частицах, загруженных типом Р, в три раза выше, чем в частицах с рибофлавином В/С. Исследование высвобождения вещества показало пролонгированный характер релиза для частиц, загруженных рибофлавином типа Р.

В статье А.Е. Суханова с соавторами «Плоскопараллельные ячейки микрообъема для исследования структуры растворов биоорганических сильно поглощающих и слабо рассеивающих объектов на станции «БиоМУР» Курчатовского источника синхротронного излучения» разработаны и созданы ячейки микрообъема для исследования структуры растворов методом МУРР с использованием синхротронного излучения. Ячейки апробированы на станции «БиоМУР» Курчатовского источника синхротронного излучения. Проведен сравнительный анализ двумерных картин малоуглового рассеяния от стандартного капилляра и от разработанных ячеек, показавший существенное улучшение качества экспериментальных данных МУРР без необходимости усложне-

rials' structural features are demonstrated, and the relationship between structure and functional properties of the materials are studied. Authors' articles on the results of the research are presented in the thematic block of this issue.

In the article of I.S. Lubutin *et al.* "Synthesis Technology Development, Growth and Characterization of Highly Perfect Single Crystals Based on Iron Borates for Use as Monochromators in New Generation Synchrotron Technologies", the studies of synthesis and experimental research of monocrystals based on iron borate FeBO_3 were carried out. These crystals are used as unique monochromators of synchrotron radiation on new generation MegaScience experimental units. In this paper, the most remarkable achievements obtained in the process of FeBO_3 monocrystals growth and study of the properties are presented, as well as the discussion of new directions and prospects of practical applications of the obtained results.

In the article of A.A. Kulishov *et al.* "Features of Linear Oligophenyls Growth from Vapor", the features of formation and growth of linear oligophenyls (from diphenyl to *n*-sexyphe-nyl) in the conditions of physical vapor deposition. To study the processes of crystal growth, two constructional types of horizontal growth furnaces were used: single-zone furnace with temperature field gradient (classical type) and a furnace with two temperature zones. For the studied compounds, the conditions required to grow crystals in the scale range of 0.1÷1 cm were determined. It was established that in the conditions of two-zoned temperature field with certain temperature difference between hot and cold zones, it is possible to obtain larger crystals with better morphological quality, compared to the single-zone gradient temperature field. The crystal structure of obtained monocrystalline films was studied by X-ray diffraction methods.

In the article of N.A. Arkharova *et al.*, "Features of The Nucleation and Growth of Monodisperse Nanoparticles

NaYF_4 Obtained by the Method of Trifluoroacetate Precursors Thermolysis" the conditions of obtaining NaRF_4 (R – rare earth elements) nanoparticles with specified structural and dimensional characteristics were optimized by changing technological parameters in the thermolysis process of trifluoroacetate precursors: temperature, experiment duration and the composition of the reaction medium. By the direct sampling method, a study of NaRF_4 particles growth time stages from the nucleation to the formation of the final nanocrystals was performed by transmission electron microscopy. The limiting factors of the synthesis process of nanoparticles in both cubic and hexagonal crystallographic phases were identified. The key role of the influence of the heating rate of reaction medium during the initial synthesis stage on the structural and morphological features of the formation of nanoobjects is shown. The questions on the nanoparticles phase transformations from NaRF_4 metastable α -phase to the thermodynamically stable β -phase during the synthesis are discussed in the paper.

In the article of A.V. Koshelev *et al.*, "Approaches to the Mass Synthesis of Luminescent Fluoride Nanomaterials", the results of optimization of mass synthesis of photoluminescent β - NaRF_4 (R = Y, Er, Tm, Yb, Lu) nanoparticles methods are presented within the framework of "top-down" and "bottom-up" technological approaches. Technological conditions have been worked out for high-energy milling of β - NaRF_4 polycrystals obtained by the directional crystallization of melt for the synthesis of particles in the size range up to 100 nm and the mass yield up to 2.5 g per one technological process. It has been shown that the subsequent procedure of heat treatment of the samples in the presence of corresponding trifluoroacetate precursors in the environment of the high-boiling organic solvents allows to enhance the photoluminescent properties of particles due to the surface passivation. The method of β - NaRF_4 nanoparticle synthesis by heterogeneous crystallization on ultrafine seed crystals, stabilizing the growth process defined by polymorphism of the compounds type, has been developed and optimized. The efficiency of such method has been shown for mass synthesis of "heavy lanthanides"-based β - NaRF_4 nanoparticles (up to 50 g) with a structure of "seed@core@shell" in a wide range of sizes with controlled morphological and structural characteristics.

In the article of I.S. Volchkov *et al.*, "The Relationship between the Particle Size Distribution of Aluminium Powder and Structural-Phase Composition and Properties of the Al_2O_3 -AlN Coating Formed under the Influence of Electric Arc Nitrogen Plasma", the relationship between granulometric composition of aluminium powder and structural and phase composition and properties of Al_2O_3 -AlN coating formed under the influence of electric arc nitrogen plasma has been studied. Two types of Al powder were used: micro-powder with a particle size of ~20–120 μm and nano-powder with a particle size of ~40–100 nm. It was found that the coatings obtained from Al micro-powder are agglomerates of pure Al with inclusions of AlN and $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}$ clusters. Coatings obtained from Al nano-powders are based on Al_2O_3 with inclusions of AlN and $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}$ clusters, as well as a

Разработка технологии синтеза, выращивание и характеристика высокосовершенных монокристаллов на основе боратов железа для применения в качестве монохроматоров в синхротронных технологиях нового поколения*

И.С. Любутин, Н.И. Снегирёв, С.С. Старчиков, М.В. Любутина, А.Г. Куликов, Ю.А. Могиленец, К.А. Селезнева, С.В. Ягупов, М.Б. Стругацкий

В рамках научного проекта, поддержанного Российским фондом фундаментальных исследований, проведены работы по синтезу и многочисленным экспериментальным исследованиям монокристаллов на основе бората железа $FeBO_3$. Эти кристаллы применяются в качестве уникальных монохроматоров синхротронного излучения на установках «мегасайенс» нового поколения. В настоящей работе представлены наиболее яркие достижения, полученные при выполнении работ по выращиванию и изучению свойств монокристаллов $FeBO_3$, а также обсуждены новые направления и перспективы прикладного использования полученных результатов.

Ключевые слова: борат железа, синхротронный монохроматор, резонансное излучение, магнитные свойства.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №19–29–12016).

Введение

Динамичное время предъявляет новые требования к отечественной науке. Среди ее различных разделов одно из важнейших мест занимает Федеральная научно-техническая программа развития синхротронных и нейтронных исследований и исследовательской инфраструктуры. Целью этой программы является

создание российских исследовательских установок класса «мегасайенс», необходимых для решения фундаментальных, прикладных и производственных задач.

В этой связи важно отметить итоги реализации научного проекта №19–29–12016, поддержанного Российским фондом фундаментальных исследований в рамках конкурса «Фундаментальные проблемы структурной диагностики функциональных материалов с применением источников синхротронного излучения с ультрамалым эмиттансом». Этот научный проект был посвящен выращиванию и характеристике высокосовершенных монокристаллов на основе



ЛЮБУТИН
Игорь Савельевич
профессор,
академик РАЕН,
Институт кристаллографии
им. А.В. Шубникова, КККиФ,
НИЦ «Курчатовский институт»



СНЕГИРЁВ
Никита Игоревич
Институт кристаллографии
им. А.В. Шубникова,
КККиФ, НИЦ «Курчатовский
институт»



СТАРЧИКОВ
Сергей Сергеевич
Институт кристаллографии
им. А.В. Шубникова,
КККиФ, НИЦ «Курчатовский
институт»



ЛЮБУТИНА
Марианна Владимировна
Институт кристаллографии
им. А.В. Шубникова,
КККиФ, НИЦ «Курчатовский
институт»



КУЛИКОВ
Антон Геннадьевич
Институт кристаллографии
им. А.В. Шубникова,
КККиФ, НИЦ «Курчатовский
институт»



МОГИЛЕНЕЦ
Юлия Александровна
Крымский федеральный
университет
им. В.И. Вернадского



СЕЛЕЗНЕВА
Кира Андреевна
Крымский федеральный
университет
им. В.И. Вернадского



ЯГУПОВ
Сергей Владимирович
Крымский федеральный
университет
им. В.И. Вернадского



СТРУГАЦКИЙ
Марк Борисович
профессор,
Крымский федеральный
университет
им. В.И. Вернадского

бората железа FeBO_3 . Такие кристаллы являются ключевым элементом для реализации методов исследования, основанных на ядерном гамма-резонансе (ЯГР, или эффект Мёссбауэра) с использованием синхротронного излучения.

Синхротронные методы исследования, основанные на ЯГР, – уникальные методы исследования физико-химических свойств функциональных материалов и нанообъектов, в том числе в экстремальных условиях высоких давлений, низких и высоких температур, сильных магнитных полей [1]. Важнейшим их применением является исследование новых высокоэнергонасыщенных материалов и сверхпроводников, создаваемых в условиях высоких давлений, включая энергетические материалы и высокотемпературные сверхпроводники [2]. Подобные методы поднимут на новый уровень технологию получения и исследования новых энергоэффективных материалов и могут приблизить решение проблемы комнатной сверхпроводимости.

Другой важнейшей областью применения методов ЯГР-спектроскопии с использованием синхротронного излучения является развитие природоподобных технологий и решение ряда фундаментальных задач геологии и физического материаловедения путем проведения экспериментов в условиях, аналогичных существующим в коре, мантии и ядре Земли [3].

Важнейшим условием при проведении ЯГР-исследований с применением источника синхротронного излучения является выделение из белого излучения узкого интервала с энергией (порядка 10^{-9} эВ), соответствующей мёссбауэровскому резонансу. Для этой цели на начальном этапе используется система стандартных монохроматоров на основе кристаллов кремния, которые, однако, не обеспечивают достаточной точности настройки на резонансную частоту. Методологическая основа для решения этой проблемы была найдена в ряде классических работ, посвященных резонансному ядерному рассеянию гамма-излучения в кристаллах, которые были выполнены Ю.М. Каганом и А.М. Афанасьевым в Курчатовском институте [4, 5]. В качестве важнейшего прикладного результата этих работ можно выделить предсказание явления «чистой ядерной дифракции» на кристаллах легкоплоскостных слабых ферромагнетиков, к классу которых принадлежит и борат железа FeBO_3 . При определенных условиях это дает возможность получения из дифрагированного спектра узкой резонансной линии. Явление «чисто ядерной дифракции» в кристалле FeBO_3 связано с тем, что в семействе кристаллических плоскостей (001) для двух ионов Fe^{3+} , входящих в состав элементарной ячейки, имеет место погасание рентгеновских дифракционных отражений из-за разных знаков амплитуд рассеяния. Дифракция же резонансного (мёссбауэровского) излучения, поляризация которого зависит от ориентации магнитных моментов ядер ^{57}Fe , оказывается возможной из-за почти антипараллельного упорядочения двух магнитных подрешеток в FeBO_3 .

Упомянутый цикл работ получил широкую известность и еще в 1976 г. был отмечен Государственной премией СССР. Несмотря на это, лишь сравнительно недавно методика, из-

вестная сейчас как «синхротронная мёссбауэровская спектроскопия», стала доступна в Европейском синхротронном центре (ESRF, Франция), а также в Японии на синхротроне SPRING-8. В настоящее время эта методика запланирована к реализации в первой очереди перспективных российских синхротронных центров СИЛА и СКИФ.

Однако существенные ограничения на дальнейшее развитие этих методик накладывает проблема дефицита высокосовершенных монокристаллических образцов бората железа, которые, как отмечено выше, являются ключевым элементом в монохроматизации синхротронного излучения. Кроме того, для требуемых условий ядерной дифракции кристалл FeBO_3 необходимо поддерживать в узком (10^{-3} К) диапазоне температур вблизи магнитного фазового перехода, что существенно усложняет эксперимент [6]. Одним из возможных подходов к этой проблеме является синтез и исследование кристаллов на основе бората железа, имеющих точку Нееля вблизи комнатной температуры [7].

Для решения этих научных задач в рамках проекта РФФИ была образована совместная научная группа, созданная учеными из Научно-исследовательского центра «Кристаллография и фотоника» РАН (в настоящее время – Курчатовский комплекс кристаллографии и фотоники, г. Москва), Крымского федерального университета (г. Симферополь) и Физико-технологического института РАН (г. Москва). Научную группу возглавил доктор физико-математических наук, профессор, заслуженный деятель науки Российской Федерации И.С. Любутин. Координатором работ со стороны ученых из Крыма выступил доктор физико-математических наук, профессор М.Б. Стругацкий.

В настоящей статье представлены основные результаты по выращиванию монокристаллов на основе бората железа и их многочисленных экспериментальных исследований, выполненных в рамках научного про-

екта №19–29–12016 в 2019–2023 гг., а также результаты новых исследований данных кристаллов.

Некоторые магнитные и структурные свойства бората железа FeBO_3

Борат железа FeBO_3 представляет собой редкий по своим свойствам кристалл, который является «прозрачным магнетиком», то есть материалом, сочетающим магнитное упорядочение при комнатной температуре и высокую прозрачность в видимом диапазоне [8]. Исследовательский интерес к этому кристаллу обусловлен уникальным сочетанием магнитных, магнитоакустических, магнитооптических, резонансных и других свойств. В этой связи кристаллы FeBO_3 являются важным модельным объектом для исследований в области физики твердого тела и магнетизма.

Кристаллическая структура бората железа описывается пространственной группой симметрии $R\bar{3}c$. С точки зрения магнитной структуры этот кристалл является антиферромагнетиком со слабым ферромагнетизмом и магнитной анизотропией типа легкая плоскость [9]. Магнитные моменты атомов железа расположены в слоях, параллельных базисной плоскости кристалла, и упорядочены антиферромагнитно. Однако ввиду антисимметричного суперобменного взаимодействия (эффект Дзялошинского – Мори), магнитные подрешетки слегка скошены, что создает слабый результирующий магнитный момент. Наличие этого момента обуславливает процессы перемагничивания в кристаллах бората железа.

Разработка технологии раствор-расплавного синтеза кристаллов бората железа FeBO_3 , а также кристаллов твердых растворов на его основе

Кристалл бората железа может быть синтезирован двумя основными

способами: из газовой фазы и из раствора в высокотемпературном расплаве [10, 11]. Первый способ применяется для получения объемных (изометричных) кристаллов с хорошо развитыми небазисными гранями. Второй способ используется для синтеза совершенных пластинчатых кристаллов, плоскость которых параллельна семейству кристаллических плоскостей (001). С учетом того, что именно для этого семейства плоскостей оказывается возможным наблюдать явление «чистой ядерной дифракции», синтез из раствора в высокотемпературном расплаве является наиболее перспективным для получения кристаллов-монокристаллов на основе FeBO_3 .

Для проведения ростовых экспериментов в процессе нашей работы был сконструирован лабораторный ростовой комплекс, состоящий из трех ростовых установок и малогабаритной печи, которая служит для наплавления шихты [12]. Автоматизация ростового процесса обеспечивает существенное сокращение времени подготовки и проведения кристаллизации. Несомненным достоинством сконструированного ростового комплекса является использование узлов и агрегатов российского производства.

С целью повышения концентрации мёссбауэровских ядер в синтезируемых образцах использовался реактив оксида железа, обогащенного изотопом ^{57}Fe . Это важно для увеличения интенсивности дифрагированного от кристалла-монокристалла резонансного излучения.

В результате проведенной работы разработаны следующие технологические режимы синтеза монокристаллов:

– синтез на затравку с использованием вращающегося кристаллодержателя, обеспечивающего равномерную подачу кристаллообразующих компонент из расплава к затравочному кристаллу, а также извлечение выращенных кристаллов до затвердевания раствора-расплава. На *рис. 1* в качестве примера показаны монокристаллы FeBO_3 на кристаллодержателе. Наиболее крупные образцы имели форму пластин с размером до 5–7 мм в поперечнике и толщину 80–140 мкм [12];

– синтез с переворотом тигля, который позволяет сливать высокотемпературный раствор. Это обеспечивает возможность отделить синтезированные образцы от раствора-расплава до его остывания и затвердевания, что минимизирует разрушающее влияние застывающего раствора-расплава на синтезированные монокристаллы. Этим методом получены пластины кристаллов высокого качества до 10–12 мм в поперечнике толщиной 50–160 мкм [13];

– многократное использование раствора-расплава при синтезе монокристаллов с изотопом железа $^{57}\text{FeBO}_3$. Эта методика позволяет увеличить количество синтезируемых высокосовершенных кристаллов $^{57}\text{FeBO}_3$ из исходного объема дорогостоящего оксида $^{57}\text{Fe}_2\text{O}_3$, что существенно удешевляет процесс синтеза.

Также был синтезирован ряд кристаллов твердых растворов $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{BO}_3$ с широким диапазоном замещения железа галлием ($0 \leq x \leq 1$). Как будет показано ниже, введение

галлия в состав монокристаллов позволяет управляемо варьировать их магнитные свойства, в том числе значение температуры магнитного фазового перехода. Это может быть существенно важным при использовании образцов в качестве монохроматоров. Примеры синтезированных образцов представлены на рис. 1.

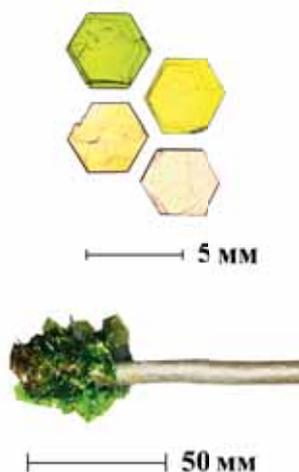


Рис. 1. Примеры синтезированных образцов: монокристаллы $Fe_{1-x}Ga_xBO_3$ с различной концентрацией x (вверху), и монокристаллы $FeBO_3$ на кристаллодержателе (внизу).

Структурная стабильность монокристаллов $FeBO_3$ и $Fe_{1-x}Ga_xBO_3$

С целью изучения состояния кристалла при воздействии высоких температур в данном проекте разработана конструкция и создана установка для проведения экспериментов по отжигу кристаллов $FeBO_3$ в различных газовых средах [14]. Высокоинтенсивное синхротронное облучение может вызвать температурные и радиационные воздействия на кристалл $FeBO_3$, поэтому изучение этих эффектов очень важно для контроля эксплуатационных характеристик кристаллов.

В процессе этой работы показано, что при воздействии высоких температур в структуре кристаллов $FeBO_3$ наступают необратимые изменения, связанные с образованием новых кристаллических фаз, состав которых сильно зависит от газовой среды при отжиге [15]. По результатам рентгеновского фазового анализа (см. дифрактограммы на рис. 2) и мёссбауэровской спектроскопии установлено, что отжиг на воздухе или в протоке аргона при температуре 800°C ведет к частичной, а при 1 000°C – к полной перекристаллизации бората железа в фазу гематита $\alpha-Fe_2O_3$. Отжиг в протоке водорода при 800°C ведет к полной трансформации $FeBO_3$ в фазы $Fe_2B_2O_5$ и $\alpha-Fe$, а при температуре 1 000°C – в фазу $\alpha-Fe$ и аморфную составляющую.

Также установлено, что в выращенных нами кристаллах $GaBO_3$ воздействие высоких температур приводит к структурным изменениям, связанным с образованием фазы $\beta-Ga_2O_3$. Отжиг образцов смешанного состава $Fe_{0.27}Ga_{0.73}BO_3$ приводит к их трансформации в новые фазы $\beta-Ga_2O_3$ и $(Fe,Ga)_2O_3$. Установлена большая устойчивость кристаллов

смешанного состава $Fe_{1-x}Ga_xBO_3$ к воздействию высоких температур по сравнению с кристаллами «чистых» фаз $FeBO_3$ и $GaBO_3$ [16].

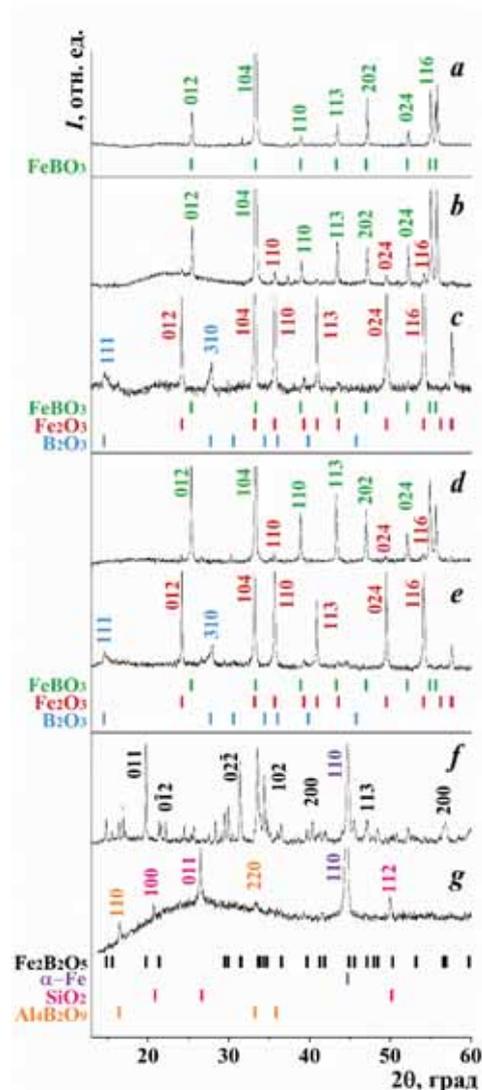


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы ($Si-K\alpha$, $\lambda=1.54056 \text{ \AA}$) образцов $FeBO_3$ до отжига (а), а также отожженных при 800°C и 1000°C в атмосфере воздуха (b, c), аргона (d, e) и водорода (f, g).

Аттестация синтезированных образцов

Важнейшей характеристикой кристаллов для их прикладного применения является степень их структурного совершенства [17]. Поэтому синтезированные в рамках проекта кристаллы аттестовывались с помощью рентгеновских и электронно-микроскопических методов.

Методами электронной микроскопии и рентгеновской дифрак-

ции исследовано совершенство этих кристаллов. Определен элементный состав монокристаллов, получены рентгеновские кривые качания. Установлено, что содержание Fe и Ga в выращенном кристалле отличается от соотношения Fe/Ga, заложенного в шихте.

По результатам визуализации атомной структуры кристаллов $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{BO}_3$ установлено отсутствие видимого локального разупорядочения атомов железа и галлия, а также точечных и протяженных дефектов кристаллической структуры.

Обнаружено, что рентгеновские кривые качания кристаллов $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{BO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) имеют тенденцию к уширению с увеличением концентрации диамагнитной примеси галлия. Это может быть связано с небольшими искажениями структуры за счет различия ионных радиусов Fe^{3+} и Ga^{3+} (рис. 3). Методом рентгеновской топографии показано, что для каждого из исследованных образцов существует значительная область, свободная от дефектов и напряжений, и такие кристаллы могут быть использованы в синхротронных экспериментах [18].

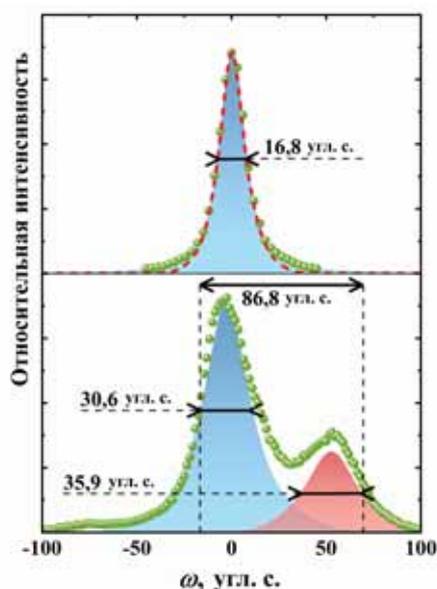


Рис. 3. Экспериментальные и расчетные кривые качания для монокристаллов FeBO_3 (вверху) и $\text{Fe}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{BO}_3$ (внизу). Зеленые точки – экспериментальные данные, красный пунктир – результат моделирования, красными и синими областями показаны максимумы с профилями, заданными функцией псевдо-Фойгта.

Дополнительно один из синтезированных в рамках проекта кристаллов FeBO_3 был аттестован в ходе синхротронного эксперимента на станции ядерного резонансного рассеяния ID-18 ESRF (Гренобль, Франция). Полученные результаты подтверждают высокое структурное качество и возможность применения таких кристаллов в качестве монокроматоров в синхротронных экспериментах на основе ядерных резонансов.

Изучение кристаллической структуры FeBO_3 и $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{BO}_3$

Для учета влияния температур и эффектов замещения железа на галлий в монокристаллах FeBO_3 был проведен ряд прецизионных структурных исследований.

Установлено, что все полученные кристаллы $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{BO}_3$ имеют тригональную кристаллическую структуру с пространственной группой R-3C ($Z=6$) во всем диапазоне замещения железа на галлий ($0 \leq x \leq 1$). Показано, что противоположное расположение кислородных треугольников BO_3 в каждом соседнем слое структуры FeBO_3 приводит к разной ориентации кислородных октаэдров, в центрах которых находятся ионы железа [19, 20].

Температура Дебая, вычисленная на основе рентгеноструктурных данных для катионов в структуре FeBO_3 , составила 440(1) К для атомов Fe и 1063(4) К для атомов B [21].

В кристаллах твердых растворов $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{BO}_3$ с увеличением концентрации Ga параметры элементарной ячейки уменьшаются, что коррелирует с величинами ионных радиусов Fe^{3+} и Ga^{3+} . Расстояние (Fe, Ga)—O уменьшается с ростом концентрации Ga, а расстояния B—O одинаковы для всех кристаллов. Характер распределения электронной плотности одинаков для кристаллов с различным содержанием Ga, что подтверждает высокое качество кристаллов «смешанных» фаз.

В точке магнитного упорядочения T_N наблюдается скачкообразное изменение коэффициентов теплового расширения кристаллов FeBO_3 и $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{BO}_3$ [22]. Это связано с исчезновением магнитоупругого взаимодействия при переходе образца в парамагнитное состояние. На рис. 4 показаны сечения указательных поверхностей тензора теплового расширения для FeBO_3 и $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{BO}_3$, рассчитанные для температур ниже и выше точки Нееля. Указательные поверхности являются наглядным представлением анизотропии теплового расширения и характеризуют относительные величины свойства в каждом направлении кристалла. Можно видеть, что выше температуры магнитного упорядочения форма поверхности более изотропна. В рамках работ над проектом была предложена теоретическая модель, которая позволяет на основе данных рентгеноструктурного анализа определять магнитоупругие константы тригональных кристаллов.

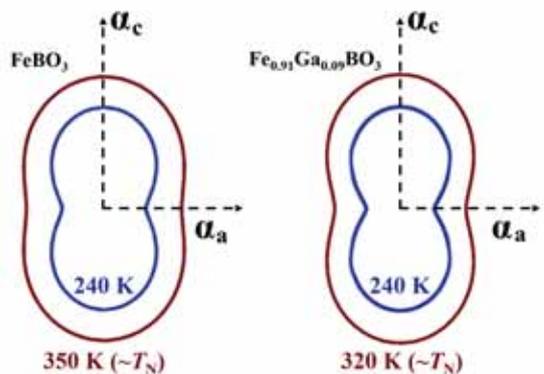


Рис. 4. Сечения указательных поверхностей тензора теплового расширения для $FeBO_3$ (слева) и $Fe_{0.91}Ga_{0.09}BO_3$ (справа) выше и ниже точки Нееля (синяя и красная линии соответственно).

Магнитные и резонансные свойства монокристаллов на основе бората железа

Одной из важнейших задач проекта было детальное изучение магнитных, резонансных и электронных свойств синтезированных кристаллов.

С помощью измерений намагниченности было установлено, что даже небольшая концентрация диамагнитной примеси галлия существенно влияет на магнитные свойства монокристаллов $FeBO_3$. В частности, кристаллы $Fe_{1-x}Ga_xBO_3$ отличаются от образцов исходной фазы $FeBO_3$ пониженной температурой магнитного фазового перехода и повышенной антиферромагнитной восприимчивостью при низких температурах. В парамагнитной области кривые намагничивания для обоих кристаллов демонстрируют явление индуцированного магнитным полем антиферромагнетизма (рис. 5).

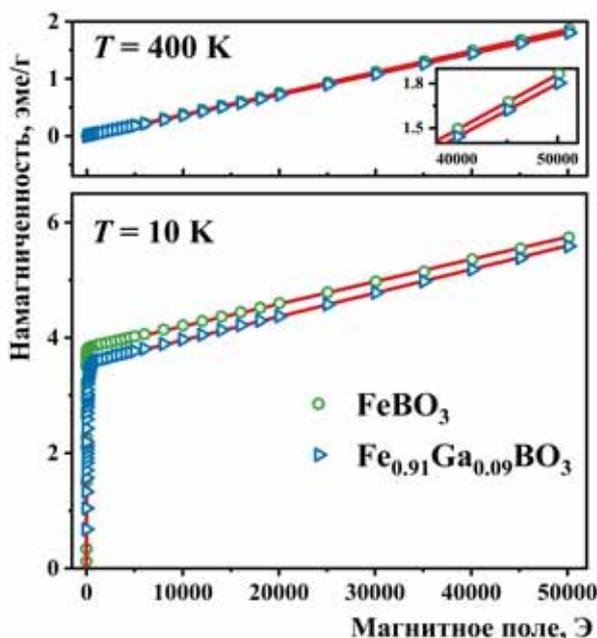


Рис. 5. Полевые зависимости намагниченности кристаллов $FeBO_3$ (зеленые круги) и $Fe_{0.91}Ga_{0.09}BO_3$ (синие треугольники), измеренные при различных температурах.

С помощью мёссбауэровской спектроскопии установлено, что в кристалле $FeBO_3$ реализуется комбинированное магнитное дипольное и электрическое квадрупольное взаимодействие, которое определяет особенности сверхтонкой структуры мёссбауэровских спектров вблизи температуры магнитного фазового перехода.

Градиент электрического поля на ядрах ^{57}Fe в борате железа обладает аксиальной симметрией, его главная ось совпадает с кристаллографической осью [001]. Показано, что появление двух дополнительных резонансных линий в сверхтонкой структуре мёссбауэровского спектра существенно влияет на форму спектров $FeBO_3$ вблизи температуры Нееля.

Одним из важнейших результатов выполнения работ по проекту является определение прецизионных значений параметров сверхтонкого взаимодействия в борате железа в широком диапазоне температур [21].

Установлено, что магнитные моменты в двух подрешетках железа m_1 и m_2 лежат в базисной плоскости кристалла, а главная ось градиента электрического поля Z' ортогональна магнитным моментам и направлена вдоль оси третьего порядка. Небольшое отклонение ориентации моментов m_1 и m_2 от угла 180° , которое обусловлено эффектом Дзялошинского, приводит к слабому ферромагнитному моменту.

По температурному поведению параметров сверхтонкого взаимодействия установлено, что в диапазоне температур от 5 до 380 К в кристалле $FeBO_3$ не происходит каких-либо структурных превращений. Величина эффективного магнитного поля на ядре ионов железа H_{hf} при температуре 5 К равна $55.75(1)$ Тесла, что указывает на высокоспиновое состояние ионов Fe^{3+} ($3d^5$, $S=5/2$), характерное для октаэдрического кислородного окружения. Из температурной зависимости магнитного поля H_{hf} оценено значение точки Нееля $T_N \approx 348.5(1)$ К.

Методом мёссбауэровской спектроскопии определены значения параметров сверхтонкого взаимодействия в монокристалле $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{VO}_3$. Установлено, что изоморфное замещение железа на галлий ведет к существенному изменению сверхтонкой структуры ядер ^{57}Fe в FeVO_3 , что выражается в появлении дополнительных компонент и сложной температурной зависимости мёссбауэровских спектров монокристалла $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{VO}_3$. Это связано с появлением магнитнонеэквивалентных позиций для ионов железа, окруженных различным числом ионов галлия [24].

Для кристаллов системы $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{VO}_3$ в широком диапазоне замещения $0 \leq x \leq 0.83$ определены температуры магнитного упорядочения (рис. 6). Установлено, что для практических приложений интерес могут представлять кристаллы состава $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{VO}_3$ и $\text{Fe}_{0.83}\text{Ga}_{0.17}\text{VO}_3$, температура Нееля (T_N) которых составляет, соответственно, около $\sim 42^\circ\text{C}$ (315 K) и $\sim 25^\circ\text{C}$ (298 K). Концентрационные составы, имеющие температуру T_N вблизи комнатной, могут быть важны для использования в ядерно-резонансных синхротронных экспериментах, так как не требуют дополнительного нагрева. Кристаллы с $T_N \sim 42^\circ\text{C}$ могут быть использованы в качестве сверхчувствительного датчика температуры для применения в биомедицинских технологиях.

Поляризационные эффекты в мёссбауэровских спектрах и их связь с магнитной доменной структурой

Эффекты поляризации мёссбауэровского излучения играют решающую роль для монохроматизации излучения в синхротронных экспериментах на основе ядерных резонансов [25]. В этой связи нами было проведено изучение поляризационных эффектов в мёссбауэровских спектрах бората железа и установлена их связь с конфигурацией магнитных доменов в кристаллах.

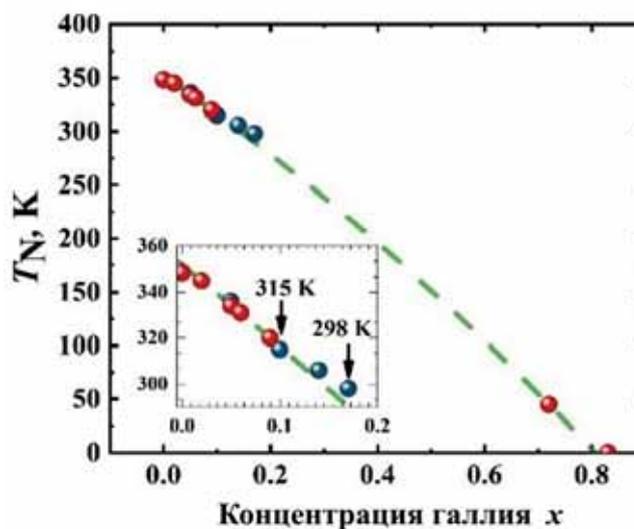


Рис. 6. Зависимость значения T_N в кристаллах $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{VO}_3$ от концентрации ионов галлия x . Синие точки – данные измерения намагниченности, красные – данные мёссбауэровской спектроскопии.

Известно, что вероятности резонансных переходов при ЯГР зависят от направления эффективного магнитного поля на ядрах железа (которое совпадает с направлением магнитного момента атома железа) и направления главной оси ГЭП относительно ориентации волнового вектора γ -кванта, испущенного источником излучения. Для детального изучения этих явлений в рамках проекта были получены мёссбауэровские спектры монокристаллов бората железа FeVO_3 при температурах выше и ниже точки магнитного перехода при различной ориентации кристаллов относительно направления распространения γ -квантов. Для описания мёссбауэровских спектров разработана теоретическая модель, которая учитывает различные ориентации магнитных моментов в плоскости кристалла. Было установлено, что наличие в борате железа магнитной доменной структуры существенно влияет на форму мёссбауэровских спектров и интенсивности резонансных переходов [26].

На рис. 7 показана угловая зависимость отношения интенсивностей линий мёссбауэровского спектра FeVO_3 ($I_{2,5}/I_{1,6}$), рассчитанная для описанных в литературе случаев: единственного направления магнитных моментов в плоскости кристалла (черная линия) и хаотически ориентированных магнитных доменов (красная линия). В рамках проекта была предложена модель для случая, когда магнитные моменты в доменах ориентированы вдоль кристаллографических осей тригональной решетки. Зависимость, рассчитанная в рамках этой модели, представлена синей линией. Угловая зависимость, рассчитанная в рамках этой модели наилучшим образом, согласуется с экспериментальными значениями. Таким образом, в рамках проекта впервые показана возможность оценки конфигурации магнитных доменов в исследуемом кристалле по данным мёссбауэровской спектроскопии, из сравнения экспериментальной и теоретической угловых зависимостей соотношения интенсивностей линий в спектрах.

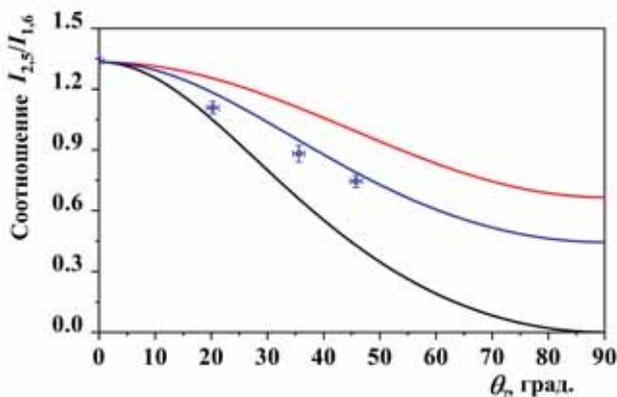


Рис. 7. Угловая зависимость отношения интенсивностей линий в мёсбауэровском спектре FeBO_3 $I_{2,5}/I_{1,6}$ для различных случаев ориентации магнитных моментов: черная линия – единственное направление, красная линия – хаотическая ориентация, синяя линия – ориентация вдоль осей тригональной решетки. Точки – экспериментальные данные.

Влияние магнитоэластических деформаций на кристаллическую структуру и дифракционные характеристики кристаллов FeBO_3

Принимая во внимание, что к структурному совершенству кристаллов-монокристаллов FeBO_3 предъявляются чрезвычайно высокие требования, важным оказывается учет магнитоэластических деформаций, которые могут приводить к искажению кристаллической структуры.

Для изучения влияния магнитоупругих взаимодействий на структурное совершенство и дифракционные характеристики монокристаллов бората железа в работе применен метод трехкристальной рентгеновской дифрактометрии высокого разрешения [27]. Было установлено, что наличие магнитных доменов с разной ориентацией намагниченности, а также явления поверхностного магнетизма на небазисных гранях в FeBO_3 приводят к появлению в кристаллах структурных неоднородностей и к незначительному изменению параметров решетки (рис. 8).

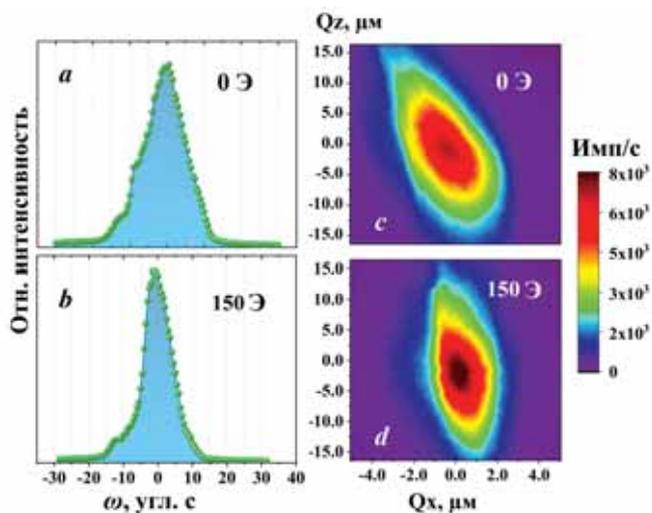


Рис. 8. Кривые дифракционного отражения (a, b) и карты обратного пространства (c, d) монокристалла FeBO_3 , полученные без приложения внешнего магнитного поля к образцу (a, c), и во внешнем магнитном поле 150 Э (b, d).

Это явление можно объяснить следующим образом. При наличии магнитных доменов знак и величина магнитоэластических деформаций зависят от ориентации вектора намагниченности, при этом ориентация намагниченности различна в каждом магнитном домене. Поэтому при появлении магнитных доменов магнитоэластическая деформация неоднородна по поверхности кристалла. Это выражается в уширении кривых дифракционного отражения и расщеплении узла обратной решетки. После намагничивания во внешнем поле кристалл становится однодоменным, а магнитоэластическая деформация становится однородной. Это значит, что приложение слабого внешнего магнитного поля значительно улучшает кристаллическое качество и дифракционные характеристики FeBO_3 .

Обнаруженный эффект повышения качества кристаллов при приложении внешнего магнитного поля важно принимать во внимание при использовании бората железа в качестве кристаллов-монокристаллов синхротронного излучения. Кроме того, обнаруженная зависимость дифракционных параметров FeBO_3 от величины прикладываемого внешнего магнитного поля может позволить использовать кристаллы бората железа для модуляции ширины и интенсивности отраженного рентгеновского пучка.

Итоги и перспективы

В ходе реализации научного проекта получен ряд важных прикладных результатов. В частности, разработана методика синтеза кристаллов на основе бората железа высокого структурного совершенства. Получены экспериментальные кристаллические образцы, которые, как было установлено при их аттестации, полностью соответствуют предъявляемым требованиям и могут применяться в качестве монокристаллов при проведении ядерно-резонансных синхротронных экспериментов. При

экспериментальных исследованиях синтезированных кристаллов получен большой объем информации, которая будет критически важна для прикладных использований этих кристаллов.

Реализованный в данном проекте междисциплинарный подход с использованием различных взаимодополняющих областей науки и техники позволяет получить уникальные результаты в процессе создания и характеристики монокристаллов синхротронного излучения для использования в установках «мегасайенс» нового поколения.

Следует отметить и высокие показатели публикационной активности. В рамках реализации гранта коллективом опубликовано 38 печатных работ, из них 19 – в изданиях WoS и Scopus. Кроме того, получены два патента Российской Федерации на изобретения.

Выполнение научного проекта способствовало подготовке молодых

научных кадров. Так, участники научного коллектива – Ю.А. Могиленец и Н.И. Снегирёв – успешно защитили диссертации на соискание степеней кандидатов физико-математических наук, которые были подготовлены с использованием исследовательского материала, полученного при реализации проекта.

Работы по заявленной тематике продолжаются. Только в последнее время с использованием кристаллов борага железа как модельного объекта была предложена рентгенодифракционная методика диагностики с применением синхротронного излучения для исследования кристаллических материалов в условиях воздействия внешних магнитных полей. Научный задел, полученный в рамках данного научного проекта, использован при формировании концептуального дизайн-проекта станции ядерного резонансного рассеяния и спектроскопии на проектируемом источнике четвертого поколения СИЛА (Протвино, Московская область).

В заключение авторы выражают признательность Российскому фонду фундаментальных исследований (в настоящее время – Российский центр научной информации) за финансовую поддержку исследований, а также благодарят коллег по проекту за плодотворное сотрудничество при его реализации. В настоящее время работа активно продолжается в рамках выполнения государственного задания НИЦ «Курчатовский институт».

Литература

- R. Rüffer, A. I. Chumakov *Hyperfine Interact.*, 1996, **97-98**(1), 589. DOI: 10.1007/bf02150199.
- I. Troyan, A. Gavriiliuk, R. Rüffer, A. Chumakov, A. Mironovich, I. Lyubutin, D. Perekalin, A. P. Drozdov *Science*, 2016, **351**(6279), 1303. DOI: 10.1126/science.aac8176.
- V. Potapkin, A. I. Chumakov, G.V. Smirnov, J.P. Celse, R. Rüffer, C. McCammon, L. Dubrovinsky *J. Synchrotron Radiat.*, 2012, **19**(4), 559. DOI: 10.1107/S0909049512015579.
- G.V. Smirnov, V.V. Sklyarevskii, R.A. Voskanyan, A.N. Artem'ev *JETP Lett.*, 1969, **9**(2), 70.
- G.V. Smirnov, M.V. Zelepukhin, W. van Burk *JETP Lett.*, 1986, **43**(6), 352.
- G.V. Smirnov, A.I. Chumakov, V.B. Potapkin, R. Rüffer, S.L. Popov *Phys. Rev. A*, 2011, **84**(5), 053851. DOI: 10.1103/PhysRevA.84.053851.
- S. Yagupov, M. Strugatsky, K. Seleznyova, E. Maksimova, I. Nauhatsky, V. Yagupov, E. Milyukova, J. Kliava *Applied Physics A*, 2015, **121**(1), 179. DOI: 10.1007/s00339-015-9404-9.
- R. Diehl *Solid State Commun.*, 1975, **17**(6), 743. DOI: 10.1016/0038-1098(75)90399-3.
- M. Pernet, D. Elmale, J. C. Joubert *Solid State Commun.*, 1970, **8**(20), 1583. DOI: 10.1016/0038-1098(70)90469-2.
- R. Diehl, A. Räufer, F. Friedrich *J. Cryst. Growth.*, 1975, **29**(3), 225.
- S.G. Ovchinnikov, V.V. Rudenko *J. Cryst. Growth.*, 2016, **455**, 55. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2016.09.047.
- S.V. Yagupov, Yu.A. Mogilenev, K.A. Seleznev, M.B. Strugatsky, K.A. Seleznyova, I.A. Nauhatsky, N.I. Snegirev, M.V. Lyubutina, I.S. Lyubutin *Crystallogr. Rep.*, 2023, **68**(4), 644–650. DOI: 10.1134/S1063774523600199.
- S. Yagupov, M. Strugatsky, K. Seleznyova, Y. Mogilenev, N. Snegirev, N.V. Marchenkov, A.G. Kulikov, Y.A. Eliovich, K.V. Frolov, Y.L. Ogarkova, et al. *Cryst. Growth Des.*, 2018, **18**(12), 7435. DOI: 10.1021/acs.cgd.8b01128.
- N.I. Snegirev, I.S. Lyubutin, S.V. Yagupov, A.G. Kulikov, V.V. Artemov, Yu. A. Mogilenev, M. B. Strugatsky *JETP Lett.*, 2020, **112**(6), 352. DOI: 10.1134/S0021364020180113.
- S.V. Yagupov, N.I. Snegirev, K.A. Seleznyova, E.T. Milyukova, Yu.A. Mogilenev, Yu.V. Ermolaev, M.B. Strugatsky *Technical Physics.*, 2019, **64**(8), 1161. DOI: 10.1134/S1063774520040197.
- N.I. Snegirev, I.S. Lyubutin, A.G. Kulikov, S.V. Yagupov, K.A. Seleznyova, Yu.A. Mogilenev, M.B. Strugatsky *Crystallogr. Reports.*, 2020, **65**(4), 596. DOI: 10.1134/S1063774520040197.
- N. Snegirev, Y. Mogilenev, K. Seleznyova, I. Nauhatsky, M. Strugatsky, S. Yagupov, A. Kulikov, D. Zolotov, N. Marchenkov, K. Frolov, et al. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, 2019, **525**, 012048. DOI: 10.1088/1757-899X/525/1/012048.
- N. Snegirev, I. Lyubutin, A. Kulikov, D. Zolotov, A. Vasiliev, M. Lyubutina, S. Yagupov, Y. Mogilenev, K. Seleznyova, M. Strugatsky *J. Alloys. Compd.*, 2022, **889**, 161702. DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.161702.
- N. Snegirev, E. Smirnova, I. Lyubutin, A. Kiamov, S. Starchikov, S. Yagupov, M. Strugatsky, O. Alekseeva *IEEE Magn. Lett.* 2022, **13**, 1. DOI: 10.1109/LMAG.2021.3130853.
- E.S. Smirnova, N.I. Snegirev, I.S. Lyubutin, S.S. Starchikov, V.V. Artemov, M.V. Lyubutina, S.V. Yagupov, M.B. Strugatsky, Y.A. Mogilenev, K.A. Seleznyova, et al. *Acta Crystallogr. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.*, 2020, **76**(6), 1100. DOI: 10.1107/S2052520620014171.

21. *I.S. Lyubutin, N.I. Snegirev, M.A. Chuev, S.S. Starchikov, E.S. Smirnova, M. V. Lyubutina, S.V. Yagupov, M.B. Strugatsky, O.A. Alekseeva*
J. Alloys Compd., 2022, **906**, 164348.
DOI: 10.1016/j.jallcom.2022.164348.
22. *K. Seleznyova, E. Smirnova, M. Strugatsky, N. Snegirev, S. Yagupov, Yu. Mogilenec, E. Maksimova, O. Alekseeva, I. Lyubutin*
J. Magn. Magn. Mater., 2022, **560**, 169658.
DOI: 10.1016/j.jmmm.2022.169658.
23. *N.I. Snegirev, A.V. Bogach, I.S. Lyubutin, M.A. Chuev, S.V. Yagupov, Yu.A. Mogilenec, K.A. Selezneva, M.B. Strugatsky*
Phys. Met. Metallogr., 2023, **124**(2), 133.
DOI: 10.1134/S0031918X22601809.
24. *N.I. Snegirev, S.S. Starchikov, I.S. Lyubutin, M.A. Chuev, S.V. Yagupov, M.B. Strugatskii*
Phys. Met. Metallogr., 2023, **124**(4), 349.
DOI: 10.1134/S0031918X23600264.
25. *G.V. Smirnov*
Hyperfine Interact., 1996, **97-98**(1), 551.
DOI: 10.1007/bf02150198.
26. *N.I. Snegirev, M.A. Chuev, I.S. Lyubutin, S.S. Starchikov, S.V. Yagupov, M.B. Strugatsky*
JETP Lett., 2023, **117**(10), 769.
DOI: 10.1134/S0021364023601148.
27. *N. Snegirev, A. Kulikov, I. S. Lyubutin, S. Yagupov, M. Lyubutina, M. Strugatsky*
Cryst. Growth Des., 2023, **23**(8), 5883.
DOI: 10.1021/acs.cgd.3c00493.

English

Synthesis Technology Development, Growth and Characterization of Highly Perfect Single Crystals Based on Iron Borates for Use as Monochromators in New Generation Synchrotron Technologies*

Igor S. Lyubutin

Professor,
RANS Academician,
Shubnikov Institute of Crystallography, KCC&Ph,
NRC Kurchatov Institute
59, Leninsky Ave., Moscow, 119333, Russia
lyuanne@mail.ru

Sergey S. Starchikov

Shubnikov Institute of Crystallography, KCC&Ph,
NRC Kurchatov Institute
59, Leninsky Ave., Moscow, 119333, Russia
sergey.s.starchikov@gmail.com

Anton G. Kulikov

Shubnikov Institute of Crystallography, KCC&Ph,
NRC Kurchatov Institute
59, Leninsky Ave., Moscow, 119333, Russia
ontonic@gmail.com

Kira A. Seleznyova

V.I. Vernadsky Crimean Federal University
4, Vernadsky Ave., Simferopol, Republic of Crimea,
295007, Russia
kira_seleznyova@mail.ru

Mark B. Strugatsky

Professor,
V.I. Vernadsky Crimean Federal University
4, Vernadsky Ave., Simferopol, Republic of Crimea,
295007, Russia
strugatskymb@mail.ru

Nikita I. Snegirev

Shubnikov Institute of Crystallography, KCC&Ph,
NRC Kurchatov Institute
59, Leninsky Ave., Moscow, 119333, Russia
niksnegir@yandex.ru

Marianna V. Lyubutina

Shubnikov Institute of Crystallography, KCC&Ph,
NRC Kurchatov Institute
59, Leninsky Ave., Moscow, 119333, Russia
lyuanne@mail.ru

Yuliya A. Mogilenec

V.I. Vernadsky Crimean Federal University
4, Vernadsky Ave., Simferopol, Republic of Crimea,
295007, Russia
mogilenecya@cfuv.ru

Sergey V. Yagupov

V.I. Vernadsky Crimean Federal University
4, Vernadsky Ave., Simferopol, Republic of Crimea,
295007, Russia
yagupov@cfuv.ru

Abstract

The development of the synthesis technique and numerous experimental studies of single crystals based on iron borate FeBO_3 was carried out as a part of a scientific project supported by the Russian Foundation for Basic Research. These crystals are used as unique synchrotron radiation monochromators in new generation “megascience” installations. This paper presents the most striking achievements obtained on growing and studying the properties of FeBO_3 single crystals, and also discusses new directions and prospects for the applied use of the results obtained.

Keywords: iron borate, synchrotron monochromator, resonance radiation, magnetic properties.

*The work was financially supported by RFBR (project 19-29-12016).

Images & Tables

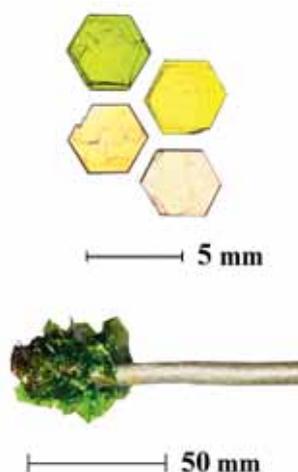


Fig. 1. Examples of synthesized samples: $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{BO}_3$ single crystals with different concentrations x (top), and FeBO_3 single crystals on a crystal holder (bottom).

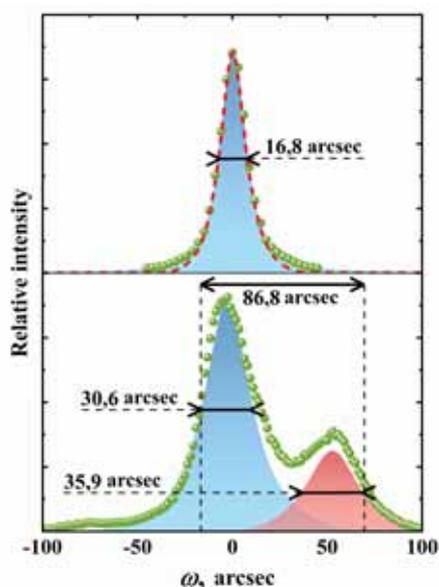


Fig. 3. Experimental and calculated rocking curves for FeBO_3 (top) and $\text{Fe}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{BO}_3$ (bottom) single crystals. Green dots are experimental data, red dotted line is simulation result, red and blue areas show maxima with profiles specified by pseudo-Voigt function.

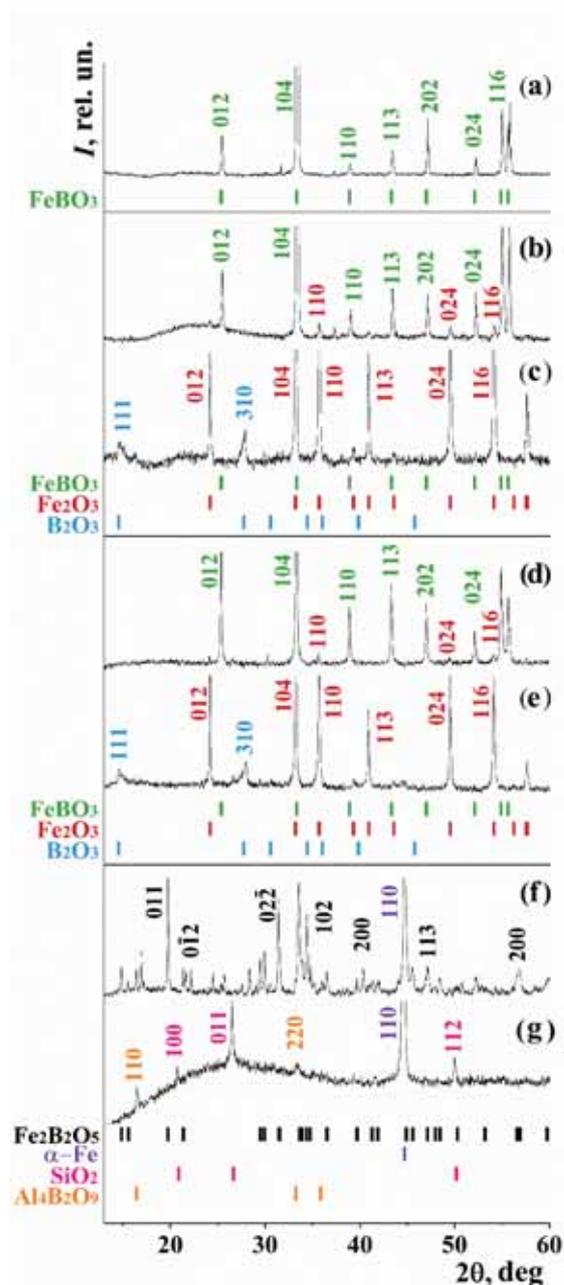


Fig. 2. X-ray diffraction patterns (Cu-K_α , $\lambda=1.54056 \text{ \AA}$) of FeBO_3 samples before annealing (a), as well as those annealed at 800°C and 1000°C in air (b, c), argon (d, e) and hydrogen (f, g) atmospheres.

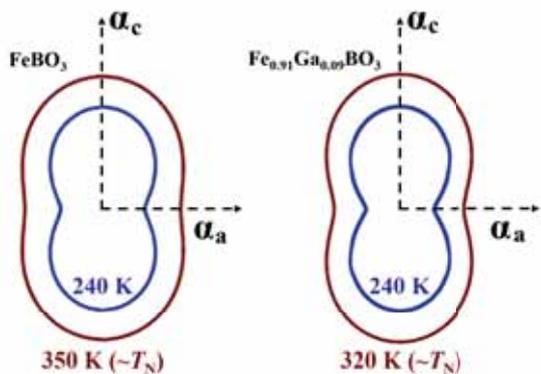


Fig. 4. Cross-sections of the index surfaces of the thermal expansion tensor for FeBO₃ (left) and Fe_{0.91}Ga_{0.09}BO₃ (right) above and below the Neel point (blue and red lines, respectively).

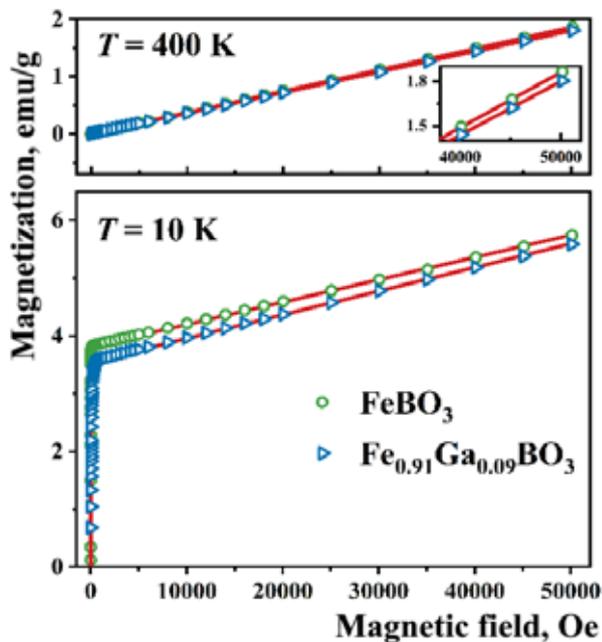


Fig. 5. Field dependences of magnetization of FeBO₃ (green circles) and Fe_{0.91}Ga_{0.09}BO₃ (blue triangles) crystals measured at different temperatures.

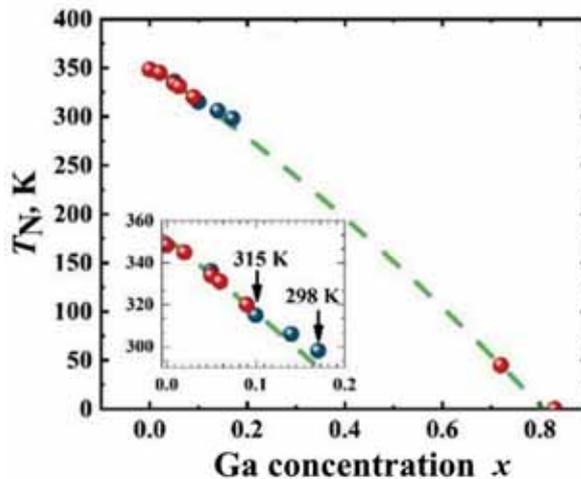


Fig. 6. Dependence of the T_N value in Fe_{1-x}Ga_xBO₃ crystals on the concentration of gallium ions x. Blue dots are magnetization measurement data, red dots are Mössbauer spectroscopy data.

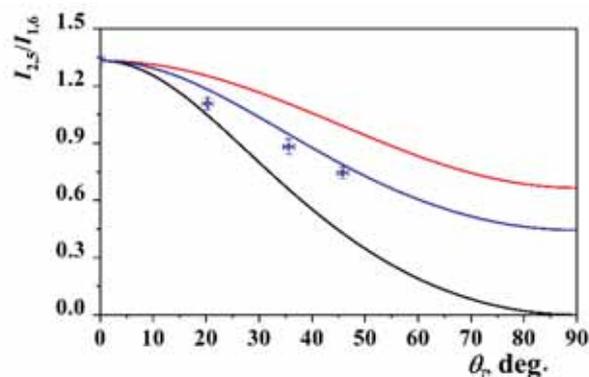


Fig. 7. Angular dependence of the intensity ratio of lines in the Mössbauer spectrum of FeBO₃, I_{2,5}/I_{1,6}, for different cases of magnetic moment orientation: black line – single direction, red line – random orientation, blue line – orientation along the axes of the trigonal lattice. Dots – experimental data.

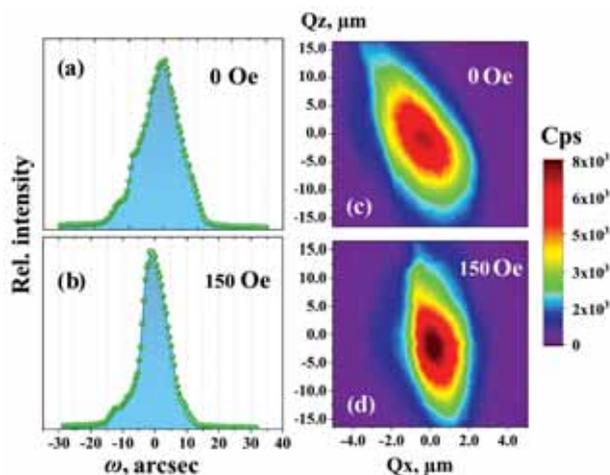


Fig. 8. Diffraction reflection curves (a, b) and reciprocal space maps (c, d) of a FeBO₃ single crystal obtained without applying an external magnetic field to the sample (a, c) and in an external magnetic field of 150 Oe (b, d).

References

1. R. Ruffer, A. I. Chumakov
Hyperfine Interact., 1996, **97-98**(1), 589.
DOI: 10.1007/bf02150199.
2. I. Troyan, A. Gavriiliuk, R. Ruffer, A. Chumakov, A. Mironovich, I. Lyubutin, D. Perekalin, A. P. Drozdov
Science, 2016, **351**(6279), 1303. DOI: 10.1126/science.aac8176.
3. V. Potapkin, A. I. Chumakov, G.V. Smirnov, J. P. Celse, R. Ruffer, C. McCammon, L. Dubrovinsky
J. Synchrotron Radiat., 2012, **19**(4), 559.
DOI: 10.1107/S0909049512015579.
4. G.V. Smirnov, V.V. Sklyarevskii, R.A. Voskanyan, A.N. Artem'ev
JETP Lett., 1969, **9**(2), 70.
5. G.V. Smirnov, M.V. Zelepukhin, W. van Burk
JETP Lett., 1986, **43**(6), 352.
6. G.V. Smirnov, A.I. Chumakov, V.B. Potapkin, R. Ruffer, S.L. Popov
Phys. Rev. A, 2011, **84**(5), 053851.
DOI: 10.1103/PhysRevA.84.053851.
7. S. Yagupov, M. Strugatsky, K. Seleznyova, E. Maksimova, I. Nauhatsky, V. Yagupov, E. Milyukova, J. Kliava
Applied Physics A, 2015, **121**(1), 179.
DOI: 10.1007/s00339-015-9404-9.
8. R. Diehl
Solid State Commun., 1975, **17**(6), 743.
DOI: 10.1016/0038-1098(75)90399-3.
9. M. Pernet, D. Elmale, J. C. Joubert
Solid State Commun., 1970, **8**(20), 1583.
DOI: 10.1016/0038-1098(70)90469-2.
10. R. Diehl, A. Rüber, F. Friedrich
J. Cryst. Growth., 1975, **29**(3), 225.
11. S.G. Ovchinnikov, V.V. Rudenko
J. Cryst. Growth., 2016, **455**, 55.
DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2016.09.047.
12. S.V. Yagupov, Yu.A. Mogilenec, K.A. Seleznev, M.B. Strugatsky, K.A. Seleznyova, I.A. Nauhatsky, N.I. Snegirev, M.V. Lyubutina, I.S. Lyubutin
Crystallogr. Rep., 2023, **68**(4), 644–650.
DOI: 10.1134/S1063774523600199.
13. S. Yagupov, M. Strugatsky, K. Seleznyova, Y. Mogilenec, N. Snegirev, N.V. Marchenkov, A.G. Kulikov, Y.A. Eliovich, K.V. Frolov, Y.L. Ogarkova, et al.
Cryst. Growth Des., 2018, **18**(12), 7435.
DOI: 10.1021/acs.cgd.8b01128.
14. N.I. Snegirev, I.S. Lyubutin, S.V. Yagupov, A.G. Kulikov, V.V. Artemov, Yu. A. Mogilenec, M. B. Strugatsky
JETP Lett., 2020, **112**(6), 352. DOI: 10.1134/S0021364020180113.
15. S.V. Yagupov, N.I. Snegirev, K.A. Seleznyova, E.T. Milyukova, Yu.A. Mogilenec, Yu.V. Ermolaev, M.B. Strugatsky
Technical Physics, 2019, **64**(8), 1161.
DOI: 10.1134/S1063784219080243.
16. N.I. Snegirev, I.S. Lyubutin, A.G. Kulikov, S.V. Yagupov, K.A. Seleznyova, Yu.A. Mogilenec, M.B. Strugatsky
Crystallogr. Reports., 2020, **65**(4), 596.
DOI: 10.1134/S1063774520040197.
17. N. Snegirev, Y. Mogilenec, K. Seleznyova, I. Nauhatsky, M. Strugatsky, S. Yagupov, A. Kulikov, D. Zolotov, N. Marchenkov, K. Frolov, et al.
IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng., 2019, **525**, 012048.
DOI: 10.1088/1757-899X/525/1/012048.
18. N. Snegirev, I. Lyubutin, A. Kulikov, D. Zolotov, A. Vasiliev, M. Lyubutina, S. Yagupov, Y. Mogilenec, K. Seleznyova, M. Strugatsky
J. Alloys. Compd., 2022, **889**, 161702.
DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.161702.
19. N. Snegirev, E. Smirnova, I. Lyubutin, A. Kiiamov, S. Starchikov, S. Yagupov, M. Strugatsky, O. Alekseeva
IEEE Magn. Lett. 2022, **13**, 1. DOI: 10.1109/LMAG.2021.3130853.
20. E.S. Smirnova, N.I. Snegirev, I.S. Lyubutin, S.S. Starchikov, V.V. Artemov, M.V. Lyubutina, S.V. Yagupov, M.B. Strugatsky, Y.A. Mogilenec, K.A. Seleznyova, et al.
Acta Crystallogr. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater., 2020, **76**(6), 1100.
DOI: 10.1107/S2052520620014171.
21. I.S. Lyubutin, N.I. Snegirev, M.A. Chuev, S.S. Starchikov, E.S. Smirnova, M. V. Lyubutina, S.V. Yagupov, M.B. Strugatsky, O.A. Alekseeva
J. Alloys Compd., 2022, **906**, 164348.
DOI: 10.1016/j.jallcom.2022.164348.
22. K. Seleznyova, E. Smirnova, M. Strugatsky, N. Snegirev, S. Yagupov, Yu. Mogilenec, E. Maksimova, O. Alekseeva, I. Lyubutin
J. Magn. Magn. Mater., 2022, **560**, 169658.
DOI: 10.1016/j.jmmm.2022.169658.
23. N.I. Snegirev, A.V. Bogach, I.S. Lyubutin, M.A. Chuev, S.V. Yagupov, Yu.A. Mogilenec, K.A. Selezneva, M.B. Strugatsky
Phys. Met. Metallogr., 2023, **124**(2), 133.
DOI: 10.1134/S0031918X22601809.
24. N.I. Snegirev, S.S. Starchikov, I.S. Lyubutin, M.A. Chuev, S.V. Yagupov, M.B. Strugatsky
Phys. Met. Metallogr., 2023, **124**(4), 349.
DOI: 10.1134/S0031918X23600264.
25. G.V. Smirnov
Hyperfine Interact., 1996, **97-98**(1), 551.
DOI: 10.1007/bf02150198.
26. N.I. Snegirev, M.A. Chuev, I.S. Lyubutin, S.S. Starchikov, S.V. Yagupov, M.B. Strugatsky
JETP Lett., 2023, **117**(10), 769.
DOI: 10.1134/S0021364023601148.
27. N. Snegirev, A. Kulikov, I. S. Lyubutin, S. Yagupov, M. Lyubutina, M. Strugatsky
Cryst. Growth Des., 2023, **23**(8), 5883.
DOI: 10.1021/acs.cgd.3c00493.

Особенности роста кристаллов линейных олигофенилов из пара*

А.А. Кулишов, В.А. Постников

Исследованы особенности образования и роста кристаллов линейных олигофенилов (от дифенила до п-сексифенила) в условиях парового физического транспорта. Для изучения процессов роста кристаллов были использованы два конструктивных варианта горизонтальных ростовых печей: однозонный с градиентным температурным полем (классический тип) и с двумя температурными зонами. Для исследуемых соединений определены условия для выращивания кристаллов в масштабе 0.1–1 см. Установлено, что в условиях двухзонного температурного поля при определенных значениях разности температур между горячей и холодной зонами удастся получить более крупные кристаллы лучшего морфологического качества в сравнении с ростом в условиях однозонного градиентного температурного поля. Методами рентгеновской дифракции исследована кристаллическая структура выращенных монокристаллических пленок.

Ключевые слова: линейные олигофенилы, рост кристаллов, паровой физический транспорт, рентгеновская дифракция, структура кристаллов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №19-32-90145).

Введение

Среди различных семейств полупроводниковых органических молекул линейные олигофенилы (nP) известны как высокостабильные соединения, сохраняющие устойчивость в расплаве при температурах выше точки плавления [1]. Низшие представители линейных олигофенилов, дифенил (2P) и п-терфенил (3P), востребованы как органические сцинтилляторы [2–4], а вещества с числом фенильных колец в структуре молекулы $n \geq 4$ относятся к органическим полупроводниковым соединениям, эффективно люминесцирующим в синей области спектра [5–7].

Основная масса работ, связанная с изучением роста, структуры и оптоэлектронных свойств кристаллов высших линейных олигофенилов – п-кватерфенила (4P), п-квинкифенила (5P) и п-сексифенила (6P), посвящена исследованиям тонких поликристаллических пленок, полученных путем вакуумного термического осаждения [8–10]. С другой стороны, огромный интерес как для фундаментальных, так и для прикладных задач органической электроники и фотоники представляют монокристаллы высших олигофенилов, методы получения которых размерами 0.1–1 см еще практически не развиты.

Настоящая работа посвящена исследованию закономерностей роста кристаллов nP ($n=2-6$) в условиях парового физического транспорта при использовании горизонтальных ростовых печей с однозонным и двухзонным температурными полями. Исследования по ро-

сту из пара кристаллов высших олигофенилов в однозонном тепловом поле ранее нами были представлены в [11–13].

Материалы и методы

Для получения кристаллов использовали коммерческие дифенил ($\geq 99\%$, Sigma-Aldrich) и п-терфенил ($\geq 99\%$, Sigma-Aldrich). п-кватерфенил (4P), п-квинкифенил (5P) и п-сексифенил (6P) были синтезированы и наработаны в лаборатории функциональных материалов для органической электроники и фотоники ИСПМ РАН. Для исследования процессов роста методами парового физического транспорта в качестве газа-носителя, инертного к кристаллизующему веществу, использовали аргон (99.9999%).

Рост кристаллов

Для исследования роста кристаллов 3P, 4P, 5P и 6P методом парового физического транспорта (ПФТ) были задействованы два



КУЛИШОВ
Артем Андреевич
Отделение Институт
кристаллографии
им. А.В. Шубникова,
КККиФ, НИЦ «Курчатовский
институт»



ПОСТНИКОВ
Валерий Анатольевич
Отделение Институт
кристаллографии
им. А.В. Шубникова,
КККиФ, НИЦ «Курчатовский
институт»

типа горизонтальных ростовых печей: (1) классический с одной тепловой зоной, в которой задается градиент температурного поля [11]; (2) с двумя тепловыми зонами, внутри каждой из которых задается квазиоднородное температурное поле [14] (рис. 1).

В двузонной ростовой печи горячая зона, или зона испарения (зона 1), используется для возгонки вещества, а холодная (зона 2) – для осаждения кристаллов и задания температурного градиента (рис. 1). Для каждой зоны использовали отдельную печь сопротивления с независимым управлением по температуре. Ростовую кварцевую трубку диаметром 19 мм, в которой происходило испарение вещества и осаждение кристаллов, помещали внутрь ростовых печей. Источник с веществом в стеклянной лодочке размещался в центре горячей зоны. В ходе экспериментов через ростовую трубку продували инертный газ с расходом ~0.1–0.2 л/ч. Рост кристаллов происходил на поверхности кварцевой ростовой трубки или на алюминиевой фольге, выполняющей роль подложки. Морфологию и толщину кристаллических пленок изучали с помощью универсального микроскопа ВХ61 (Olympus, Япония) и конфокального микроскопа LEXT OLS 3100 (Olympus, Япония).

Рентгеноструктурный анализ

Результаты исследования и уточнения структур монокристаллов 3Р, 4Р и 5Р при 85 и 293 К методом монокристаллической рентгеновской дифракции были представлены ранее в [11, 15, 16]. Для экспресс-анализа структуры и ориентации развитой поверхности монокристаллических пленок и пластин исследуемых олигофенилов дифракционные эксперименты проводили на рентгеновском дифрактометре Miniflex 600 (Rigaku, Япония), излучение CuK α (Ni-фильтр), $\lambda=1.54178$ Å.

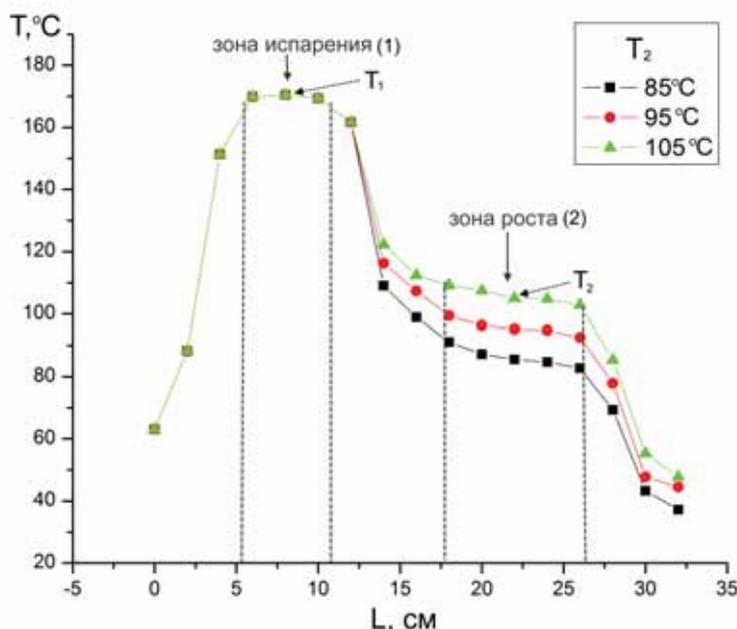


Рис. 1. Профили температуры внутри ростовой трубки при разных температурах холодной зоны T_2 .

Скорость записи 2 град/мин. Рентгено-дифракционное отражение фиксировалось от развитой грани плоских кристаллов.

Результаты и обсуждение

Рост кристаллов

Рост в градиентном тепловом поле. Для соединений 3Р, 4Р, 5Р и 6Р проведены систематические ростовые исследования, в результате которых определены условия выращивания кристаллов сантиметрового масштаба. Сведения по выращиванию наиболее крупных образцов кристаллов исследуемых соединений (за исключением дифенила) в условиях градиентного температурного поля представлены в табл. 1.

Таблица 1. Параметры роста кристаллов линейных олигофенилов из пара в однозонном градиентном температурном поле: T_s – температура источника вещества, τ – период роста, L_m и H_m – длина и толщина соответственно наиболее крупного кристалла, полученного в опыте, V_L – средняя продольная скорость роста наиболее крупного кристалла, полученного в опыте ($V_L=L_m/\tau$), ζ – коэффициент анизотропии скоростей роста кристаллов ($\zeta=H_m/L_m$)

nP	T_s , К	τ , ч	L_m , мм	H_m , мкм	V_L , мкм/ч	$\zeta \cdot 10^4$
2P	318	48	22	205	458	92
3P	438	22	18	43	818	24
4P	523	48	18	83	375	46
5P	583	64	8	15	125	19
6P	618	144	3	8	21	26

В гомологическом ряду линейных олигофенилов получение кристаллов дифенила сантиметрового масштаба наиболее легко осуществимо. Рост кристаллов данного соединения может происходить естественным образом при комнатной температуре внутри герметичной емкости за счет возгонки из поликристаллического порошка и последующего осаждения на боковых стенках и крышке сосуда. Например, на *рис. 2a* приведены образцы монокристаллов дифенила, сформированных при 0°C на стенках сосуда с хранящимся в нем веществом в течение нескольких недель. Кристаллы достигают в длину 5 мм и 1 мм по толщине. На открытом воздухе кристаллы 2P нестабильны из-за возгонки вещества. При более высоких температурах кристаллы дифенила формируются быстрее. Например, при возгонке вещества внутри плотно закрытой стеклянной вials, расположенной на нагревательной плитке при 45°C, кристаллические пластинки толщиной до 200 мкм и в длину соизмеримые с диаметром вials (22 мм) вырастают

в верхней части сосуда в течение 1–2 суток (*рис. 2b*).

Полученные в условиях градиентного теплового поля кристаллические пленки 3P, 4P, 5P и 6P изогнуты и имеют округлую боковую поверхность (*рис. 2c–f*). С ростом числа фенильных колец в составе молекулы существенно возрастает ресурсоемкость (временные и энергетические затраты) кристаллизационного процесса для получения кристаллов сантиметрового масштаба, а размеры монокристаллических пленок, которые удается вырастить методом ПФТ, при этом уменьшаются (*табл. 1*). Кристаллы линейных олигофенилов прозрачные. При УФ-освещении кристал-

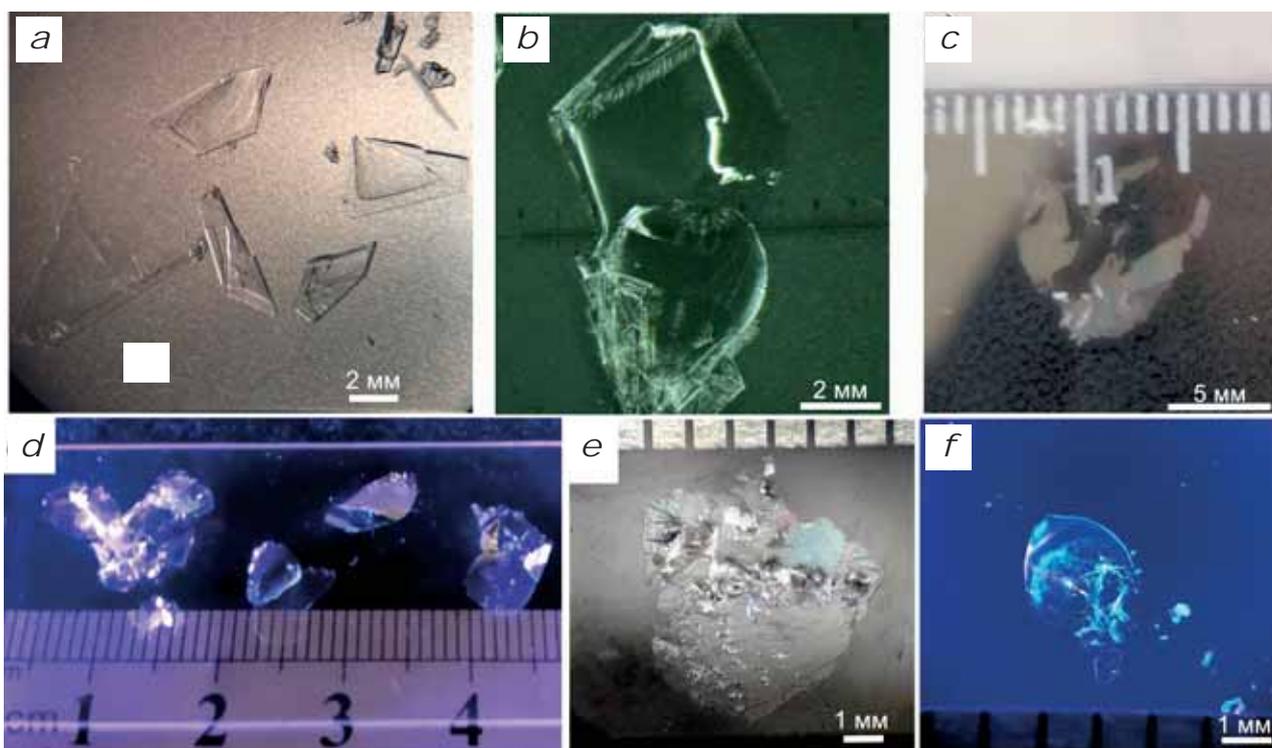


Рис. 2. Выращенные из пара кристаллы: *a* – 2P (рост при 0°C); *b* – монокристаллическая пленка 2P (рост при 45°C); *c* – монокристаллическая пленка 3P; *d* – кристаллические пленки 4P (под УФ-освещением); *e* – кристаллическая пленка 5P; *f* – кристаллы 6P (под УФ-освещением).

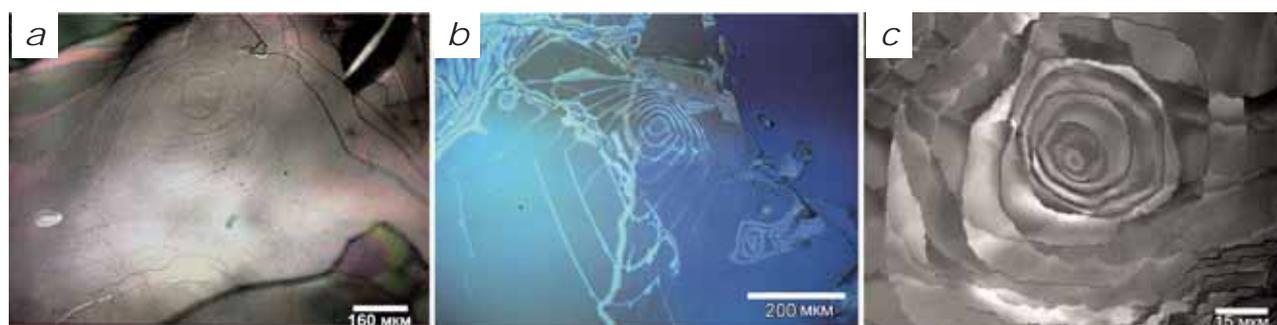


Рис. 3. Участки поверхности развитой грани кристаллов 3P (*a*), 4P (*b*) и 5P (*c*) с винтовыми дислокациями.

лы 4Р, 5Р и 6Р хорошо люминесцируют в синем диапазоне спектра (рис. 2d,f). Коэффициент анизотропии скоростей роста ζ кристаллических пленок, определенный как отношение толщины H_m к длине L_m наиболее крупных образцов кристаллов, находится в интервале значений 10^{-3} – 10^{-4} (табл. 1).

На поверхности крупных монокристаллических пленок, как правило, наблюдаются скопления дислокационных спиралей роста относительно больших размеров (рис. 3), которые задают на поверхности развитой грани кристаллов ступенчатую морфологию. В качестве примера рассмотрим приведенное на рис. 3с конфокальное изображение спирали роста на поверхности кристалла 5Р. Высота ступени спирали около 80 нм, а средняя ширина витка 10 мкм. Таким образом, послойный рост кристаллов линейных олигофенилов в условиях роста из пара в градиентном тепловом поле в основном происходит по дислокационно-механизму.

С увеличением числа n ароматических колец в составе молекулы средняя продольная скорость роста V_L кристаллов из пара в градиентном тепловом поле снижается по экспоненциальному закону (рис. 4, табл. 1).

Рост в двузонном тепловом поле. В ростовых экспериментах

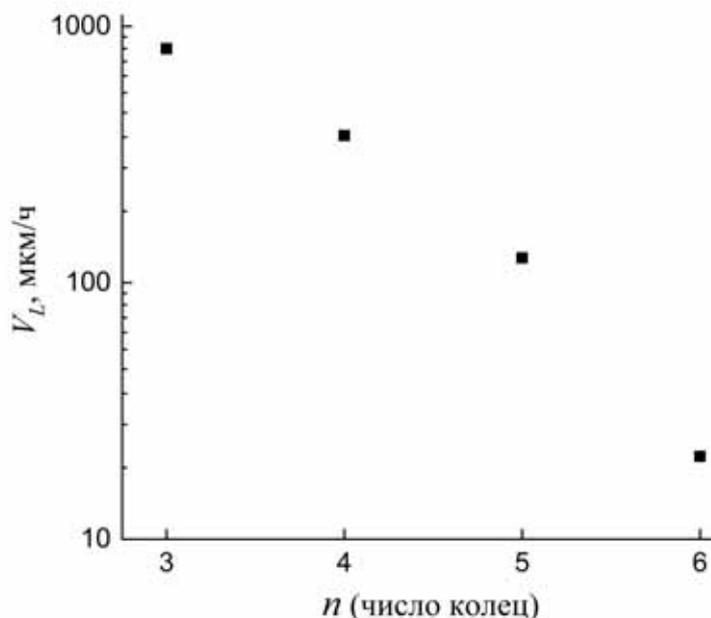


Рис. 4. Зависимость средней продольной скорости роста кристаллов линейных олигофенилов в однозонном градиентном температурном поле от числа ароматических колец.

температура горячей зоны (T_1) была неизменна и составляла: для 3Р – 433 К, для 4Р – 523 К, для 5Р – 583 К, для 6Р – 673 К. Температуру холодной зоны (T_2), как правило, варьировали с шагом 10 К. Период роста был $\tau=15$ ч, за исключением 5Р, для которого $\tau=62$ ч. В данных условиях интенсивный рост кристаллов происходит на границах смежных тепловых режимов: между горячей и холодной зонами и за их внешними пределами (рис. 5) [14]. С изменением перепада температур $\Delta T_{1,2}=T_1-T_2$ происходит изменение картины осаждения кристаллов в промежуточной области между зонами: с ростом величины $\Delta T_{1,2}$ увеличивается концентрация осажденных кристаллов. В ходе проведенных экспериментов не удалось получить крупные образцы отдельных кристаллов п-терфенила и п-кватерфенила. Тем не менее выявлено, что при небольшой разнице тем-

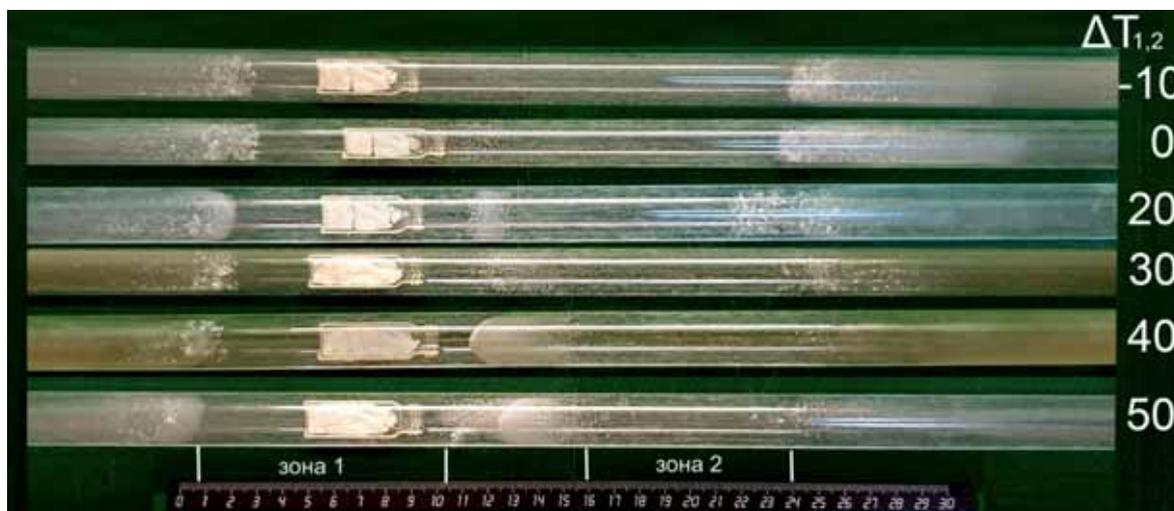


Рис. 5. Фотоизображения ростовой трубки после ряда экспериментов по росту кристаллов п-терфенила в двузонном тепловом поле при различных значениях $\Delta T_{1,2}$ (в К) ($T_1=433$ К).

ператур $\Delta T_{1,2}$ между горячей и холодной зонами для данных соединений достигаются наиболее благоприятные условия роста для отдельно расположенных кристаллов.

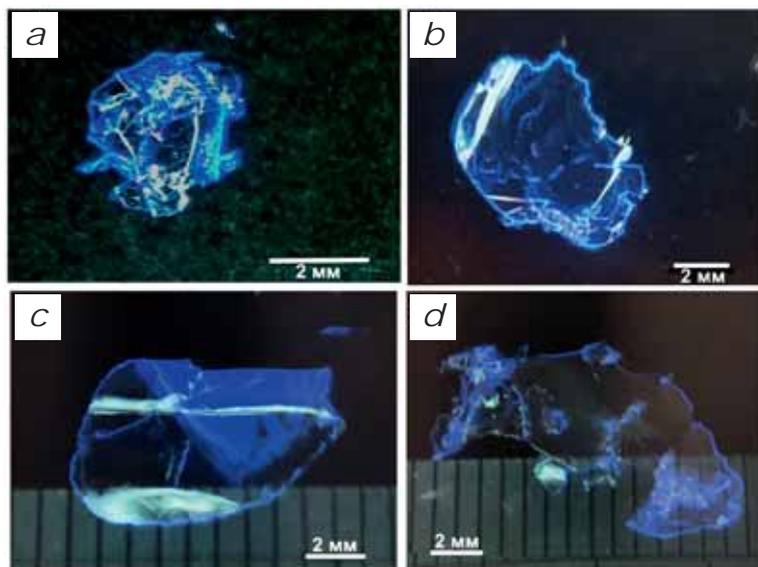


Рис. 6. Фотоизображения под УФ-освещением кристаллических пленок *n*-квинкифенила при различных значениях $\Delta T_{1,2}$: 50 (a), 60 К (b) и 70 К (c, d).

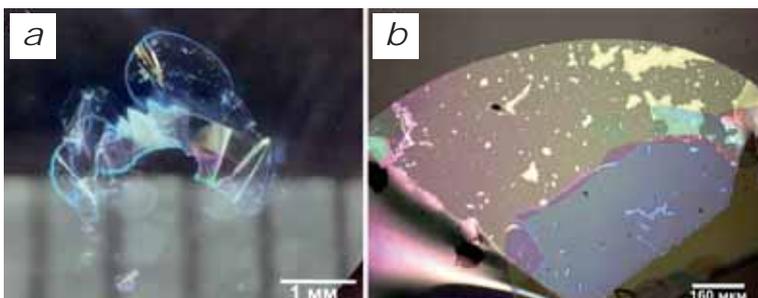


Рис. 7. Кристаллическая пленка *p*-сексифенила под УФ-освещением (a) и увеличенное изображение поверхности ее краевого участка в отраженных лучах (b).

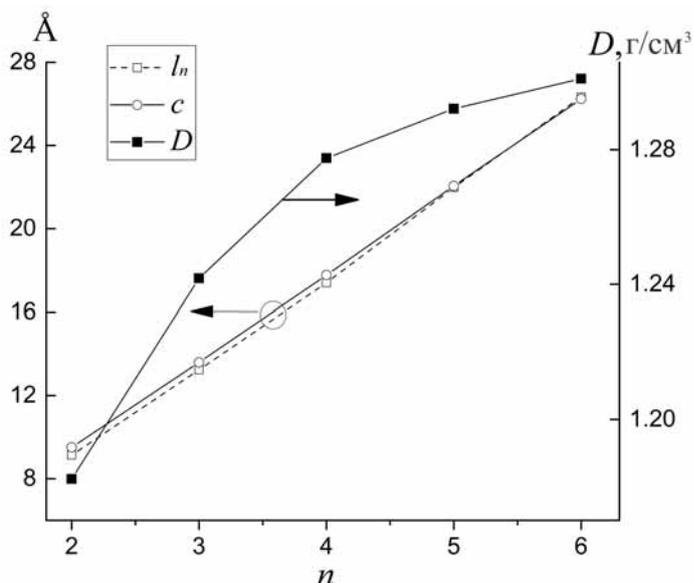


Рис. 8. Графики зависимости длины молекулы l_n , параметра решетки c и плотности кристаллов D линейных олигофенилов от числа n фенильных колец.

Для соединений 5P и 6P при выращивании кристаллов в двухзонном тепловом поле удалось получить лучшие результаты в сравнении с ростом в однозонном градиентном температурном поле. На рис. 6 представлены образцы сформированных между зонами 1 и 2 отдельно стоящих кристаллов 5P, выращенных при разных перепадах температур $\Delta T_{1,2}$. При выращивании кристаллов 5P все пространство между зонами покрывалось тонким поликристаллическим слоем, на котором образовывались крупные кристаллические пленки. При снижении температуры T_2 размеры полученных кристаллов увеличивались. Наиболее крупные образцы кристаллических пленок, размеры которых достигали 10–15 мм в длину, были получены при $\Delta T_{1,2}=70$ К (рис. 6c,d). В данном случае средняя линейная скорость роста наиболее крупного кристалла 5P вдоль развитой грани составляла 195 мкм/ч, что в ~1.5 раза выше, чем в условиях однозонного градиентного температурного поля (табл. 1).

Наиболее крупная кристаллическая пленка 6P длиной около 3 мм была выращена при $\Delta T_{1,2}=100$ К (рис. 7a). Полученная пленка обладает гладкой поверхностью, благодаря чему хорошо ламинируется на гладкие диэлектрические подложки за счет сил электростатического взаимодействия (рис. 7b). Средняя скорость роста представленного кристалла 6P вдоль развитой грани составила 200 мкм/ч, что почти в 10 раз превосходит среднюю скорость роста кристаллов данного вещества в условиях однозонного градиентного температурного поля (табл. 1).

Анализ кристаллического строения

Уточнение структуры кристаллов методами РСА. При комнатной температуре кристаллы исследуемых линейных олигофенилов являются изоструктурными соединениями с моноклинной пр. гр.

$P 2_1/a$ ($Z=2$) [17–21]. Подобие структур заключается в соответствии друг другу параметров ячейки a и b в пределах 1.5%, а значение параметра c пропорционально длине молекулы (ось молекулы сонаправлена с осью c) (рис. 8). Плотность кристаллов D с ростом числа колец в составе молекулы увеличивается нелинейно (рис. 8).

Структурно кристаллы линейных олигофенилов представляют собой стопки эквивалентных по трансляционной симметрии вдоль оси c плотнейших монослоев, параллельных плоскости (001) (рис. 9а). К плоскости монослоя молекулы наклонены под углом χ , изменяющимся в пределах $72 \div 73^\circ$ от соединения к соединению (рис. 9а). Внутри плотнейших монослоев молекулы упакованы в «паркетно-елочном» порядке с углом укладки рядов φ (англ. herringbone angle) (рис. 9б), имеющим значения в пределах 110–113 град (табл. 2). Молекулы олигофенилов характеризуются гибкой конформацией из-за наличия вращательных степеней свободы относительно —С—С—связей между фенильными группами. Согласно литературным сведениям, при комнатной температуре

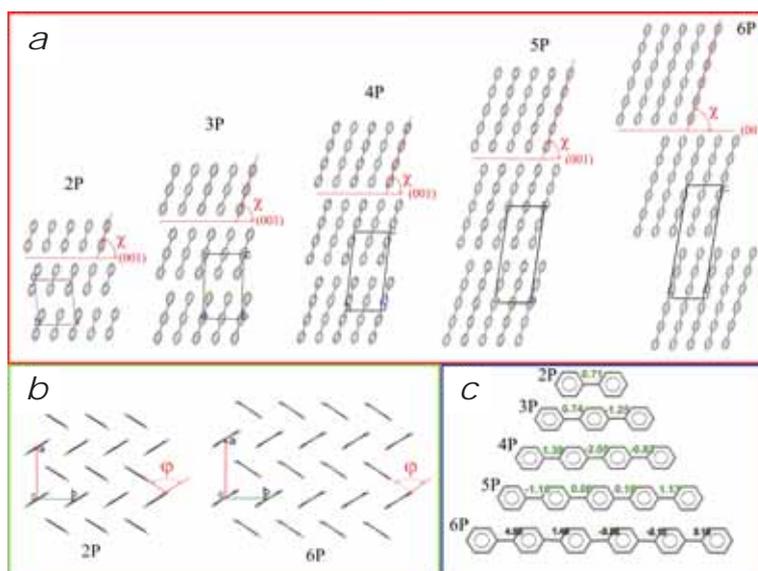


Рис. 9. Кристаллическая структура линейных олигофенилов при 295 К: а – вид структуры в проекции на плоскость (010); б – проекции структуры дифенила и *p*-сексифенила на плоскость (001); в – конформации молекул в кристаллах с указанием значений торсионных углов между фенильными группами.

фенильные группы молекул слегка разориентированы друг относительно друга, но в целом конформация близка к плоской (рис. 9с).

При низких температурах имеют место структурные фазовые переходы в низкосимметричную триклинную форму, при этом конформация молекулы перестает быть плоской и торсионные углы между соседними фенильными группами достигают значений более 20 град [11, 15, 22]. Как показывают квантово-химические расчеты, внутримолекулярный потенциал у молекул *nP* имеет минимум для существенно неплоской конформации [20, 23]. Надо полагать, что конкуренция сил внутри- и меж-

Таблица 2. Характеристики структуры кристаллов линейных олигофенилов

<i>nP</i>	T , К	Сингония пр. гр. Z	a , Å b , Å c , Å	α , град β , град γ , град	V_{cr} , Å ³ D , г/см ³ h_{001} , Å	l_n , Å	χ , град φ , град
2P	100 [21]	Мон. $P 2_1/a$ 2	7.8441 5.5793 9.4441	90.0 94.081 90.0	412.269 1.242 9.4	9.3	72.9 112.8
3P	295 [15]	Мон. $P 2_1/a$ 2	8.0893(6) 5.6033(4) 13.5917(8)	90.000 91.973(6) 90.00	615.70(7) 1.2418 13.6	13.2	72.9 111.2
4P	295 [16]	Мон. $P 2_1/a$ 2	8.071(3) 5.5801(14) 17.7702(15)	90.00 95.739(2) 90.00	796.4(4) 1.2775 17.7	17.4	72.7 111.1
5P	295 [11]	Мон. $P 2_1/a$ 2	8.0696(5) 5.5795(3) 22.059(1)	90.000 97.989(7) 90.000	983.55(6) 1.2922 21.8	22.0	72.5 111.0
6P	295 [20]	Мон. $P 2_1/a$ 2	8.091 5.568 26.241	90.0 98.17(2) 90.0	1170.2 1.3011 26.0	26.3	72.7 110.7

Примечание. D – рентгенографическая плотность кристаллов; h_{001} – расчетное межплоскостное расстояние для семейства плоскостей (001) ($h_{001} = c \cdot \sin(\beta)$ для моноклинной ячейки); l_n – длина молекулы; χ – угол наклона молекул к плоскости монослоя (001); φ – угол «паркетно-елочной» упаковки молекул внутри плотнейшего монослоя (001).

молекулярных взаимодействий в кристаллах при низких температурах и обуславливает наличие полиморфных фазовых переходов, которые, стоит заметить, остаются еще слабоизученными.

Кристаллографические характеристики выращенных из растворов кристаллов 3P, 4P и 5P при 295 К [11, 15, 16], а также кристаллов 2P [21] и 6P [20] представлены в табл. 2. Полученные нами в этих условиях результаты хорошо согласуются с литературными сведениями.

Выращенные методом ПФТ образцы кристаллов сантиметрового масштаба были исследованы на дифрактометре Miniflex 600 для установления соответствия их структуры данным, представленным в табл. 2. На рис. 10 приведены рентгеновские дифрактограммы кристаллов линейных олигофенилов, полученные при отражении рентгеновского пучка от развитой грани (001). Все дифрактограммы представляют собой набор узких пиков, расположенных вдоль горизонтальной оси приблизительно кратно соответствующему углу $2\theta_{001}$ (табл. 3).

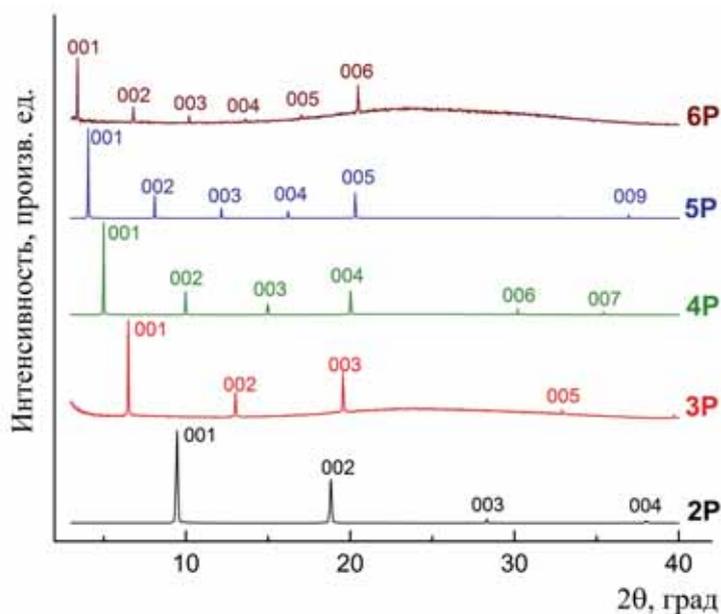


Рис. 10. Спектры рентгенодифракционных отражений от развитой поверхности монокристаллических пленок исследуемых линейных олигофенилов.

Таблица 3. Угловые положения дифракционных максимумов и соответствующие им межплоскостные расстояния h_{001} для монокристаллических пленок линейных олигофенилов

nP	2P	3P	4P	5P	6P
$2\theta_{001}$, град	9.47	6.48	5.00	4.06	3.40
h_{001} , Å	9.3	13.6	17.6	21.7	26.0

Сравнение полученных результатов с данными монокристалльных рентгеноструктурных исследований показало, что наблюдаемая дифракционная картина для всех исследуемых олигофенилов является результатом

отражения от системы плотнейших монослоев, параллельных плоскости (001) (рис. 10). Значения межплоскостных расстояний h_{001} , или толщин данных монослоев, рассчитанные по формуле Вульфа – Брэгга для значения $2\theta_{001}$, приведены в табл. 3. Как видно, значения h_{001} согласуются с результатами монокристалльного рентгеноструктурного анализа (табл. 2).

Заключение

Для линейных олигофенилов определены условия выращивания кристаллов сантиметрового масштаба при использовании метода парового физического транспорта. Исследования по выращиванию кристаллов в двузонном поле температур показали существенное улучшение ростовых характеристик для высших олигофенилов (5P и 6P) в сравнении с ростом в однозонном градиентном тепловом поле. Для данных соединений в горизонтальной ростовой печи с двузонным тепловым полем впервые получены образцы пленочных кристаллов с рекордными размерами, достигающими 15 и 3 мм в длину соответственно. Послойный рост крупных кристаллов в условиях осаждения из пара в основном происходит по дислокационному механизму. Установленные для кристаллов исследуемых соединений методом рентгеновской дифракции значения толщины h_{001} плотнейших молекулярных монослоев в ориентации плоскости (001) находятся в согласии с литературными сведениями по их кристаллическому строению при комнатной температуре. Разработанные методы получения крупномасштабных монокристаллических пленок высших олигофенилов (4P, 5P, 6P) позволяют развить подходы к изготовлению на их основе перспективных оптоэлектронных устройств, стабильных в широком температурном интервале.

Литература

1. W. Ried, D. Freitag
Angew. Chemie, 1968, **80**, 932. DOI: 10.1002/ange.19680802203.
2. Б.М. Красовицкий, Б.М. Болотин
Органические люминофоры, СССР, Москва, Химия, 1984, 336 с.
3. J. B. Birks
The Theory and Practice of Scintillation Counting, USA, NY, Pergamon Press Ltd, 1967, 662 pp.
4. M. De Gerone, M. Biasotti, V. Ceriale, D. Corsini, F. Gatti, A. Orlando, G. Pizzigoni
Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip., 2016, **824**, 192. DOI: 10.1016/j.nima.2015.11.021.
5. J. Stampfl, S. Tasch, G. Leising, U. Scherf
Synth. Met., 1995, **71**, 1995. DOI: 10.1016/0379-6779(94)03195-C.
6. A. Piaggi, G. Lanzani, G. Bongiovanni, A. Mura, W. Graupner, F. Meghdadi, G. Leising, M. Nisoli
Phys. Rev. B, 1997, **56**, 10133.
DOI: 10.1103/PhysRevB.56.10133.
7. N.I. Nijegorodov, W.S. Downey, M.B. Danailov
Spectrochim. Acta: Part A Mol. Biomol. Spectrosc., 2000, **56**, 783.
DOI: 10.1016/S1386-1425(99)00167-5.
8. A.A.A. Darwish
Infrared Phys. Technol., 2017, **82**, 96.
DOI: 10.1016/j.infrared.2017.03.004.
9. R. Resel, M. Koini, J. Novak, S. Berkebile, G. Koller, M. Ramsey
Crystals, 2019, **9**, 1. DOI: 10.3390/cryst9070373.
10. M. Hollerer, S. Pachmajer, D. Lüftner B. Butej, E.M. Reinisch, P. Puschnig, G. Koller, M.G. Ramsey, M. Sterrer
Surf. Sci., 2018, **678**, 149. DOI: 10.1016/j.susc.2018.04.017.
11. V.A. Postnikov, N.I. Sorokina, M.S. Ljasnikova, A.A. Kulishov, A.E. Voloshin, O.V. Borshchev, N.M. Surin, E.A. Svidchenko, S.A. Ponomarenko
Crystals, 2020, **10**, 363. DOI: 10.3390/cryst10050363.
12. В.А. Постников, А.А. Кулишов, О.В. Борщев, Е.А. Свидченко, Н.М. Сурин
Поверхность. рентг., синхр. и нейтр. иссл., 2021, **1**, 28.
DOI: 10.31857/s1028096021010131.
13. В.А. Постников, А.А. Кулишов, М.С. Лясникова, Г.А. Юрасик, А.С. Степко, П.В. Лебедев-Степанов, О.В. Борщев
Журн. физ. химии, 2021, **95**, 1101.
DOI: 10.31857/s0044453721070220.
14. V.A. Postnikov, A.A. Kulishov, G.A. Yurasik, N.I. Sorokina, T.A. Sorokin, V.V. Grebenev
Crystals, 2023, **13**, 999. DOI: 10.3390/cryst13070999.
15. В.А. Постников, Н.И. Сорокина, О.А. Алексеева, А.А. Кулишов, Р.И. Сокольников, М.С. Лясникова, В.В. Гребенев, О.В. Борщев, М.С. Скоротецкий, Н.М. Сурин, Е.А. Свидченко, С.А. Пономаренко, А.Э. Волошин
Кристаллография, 2018, **63**, 801.
DOI: 10.1134/s0023476118050247.
16. В.А. Постников, Н.И. Сорокина, О.А. Алексеева, В.В. Гребенев, М.С. Лясникова, О.В. Борщев, Н.М. Сурин, Е.А. Свидченко, С.А. Пономаренко, А.Э. Волошин
Кристаллография, 2018, **1**, 152.
DOI: 10.7868/s0023476118010150.
17. J. Trotter
Acta Crystallogr., 1961, **14**, 1135. DOI: 10.1107/s0365110x6100334x.
18. H.M. Rietveld, E.N. Maslen, C.J.B. Clews
Acta Crystallogr. Sect. B., 1970, **26**, 693.
DOI: 10.1107/s0567740870003023.
19. Y. Delugeard, J. Desuiche, J.L. Baudour
Acta Crystallogr. Sect. B., 1976, **32**, 702.
DOI: 10.1107/s0567740876003828.
20. K.N. Baker, A.V. Fratini, T. Resch, H.C. Knachel, W.W. Adams, E.P. Soggi, B.L. Farmer
Polymer, 1993, **34**, 1571. DOI: 10.1016/0032-3861(93)90313-Y.
21. B. Landeros-Rivera, V. Jancik, R. Moreno-Esparza, D. Martínez Otero, J. Hernández-Trujillo
Chem. Eur. J., 2021, **27**, 11912. DOI: 10.1002/chem.202101490.
22. J.-L. Baudour, Y. Delugeard, P. Rivet
Acta Crystallogr. Sect. B., 1978, **34**, 625.
DOI: 10.1107/s0567740878003647.
23. H. Cailleau, J. L. Baudour, J. Meinnel, A. Dworkin, F. Moussa, C.M.E. Zeyen
Faraday Discuss. Chem. Soc., 1980, **69**, 7.
DOI: 10.1039/DC9806900007.

English

Peculiarities of Crystal Growth of Linear Oligophenylys from Vapor*

Artem A. Kulishov

Shubnikov Institute of Crystallography, KCC&Ph,
NRC Kurchatov Institute
17a Butlerov Str., Moscow, 117342, Russia
adakyla1255@gmail.com

Valery A. Postnikov

Shubnikov Institute of Crystallography, KCC&Ph,
NRC Kurchatov Institute
17a Butlerov Str., Moscow, 117342, Russia
postva@yandex.ru

Abstract

The peculiarities of formation and growth of crystals of linear oligophenylys (from diphenyl to p-sexiphenyl) under conditions of physical vapor transport have been investigated. Two structural variants of horizontal growth furnaces were used to study the crystal growth processes: single-zone with a gradient temperature field (classic type) and with two temperature zones. Optimal conditions for growing crystals on a scale of 0.1 to 1 cm were determined for the studied compounds. It was found that under conditions of a two-zone temperature field, at certain temperature difference values between the hot and cold zones, it is possible to obtain larger crystals of better morphological quality compared to growth under conditions of a single-zone gradient thermal field. The crystal structure of the grown single crystalline films was investigated using X-ray diffraction methods.

Keywords: linear oligophenylys, crystal growth, physical vapor transport, X-ray diffraction, crystal structure.

*The work was financially supported by RFBR (project 19-32-90145).

Images & Tables

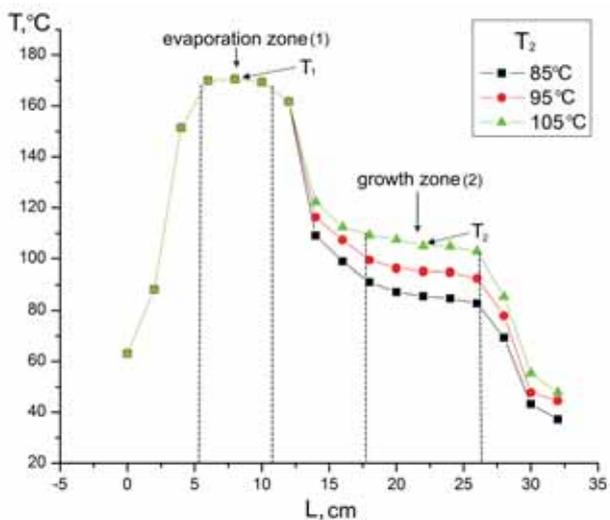


Fig. 1. Temperature profiles inside the growth tube at different temperatures of the cold zone T_2 .

Table 1. Crystal growth parameters of linear oligophenyls from vapor in a one-zone gradient temperature field: T_s is the temperature of the substance source, τ is the growth period, L_m and H_m are length and thickness, respectively, of the largest crystal in the experiment, V_L is the average longitudinal growth rate of the largest crystal in the experiment ($V_L=L_m/\tau$), ζ is the crystal growth anisotropy coefficient ($\zeta=H_m/L_m$)

nP	T_s, K	τ, h	L_m, mm	$H_m, \mu m$	$V_L, \mu m/h$	$\zeta \cdot 10^4$
2P	318	48	22	205	458	92
3P	438	22	18	43	818	24
4P	523	48	18	83	375	46
5P	583	64	8	15	125	19
6P	618	144	3	8	21	26

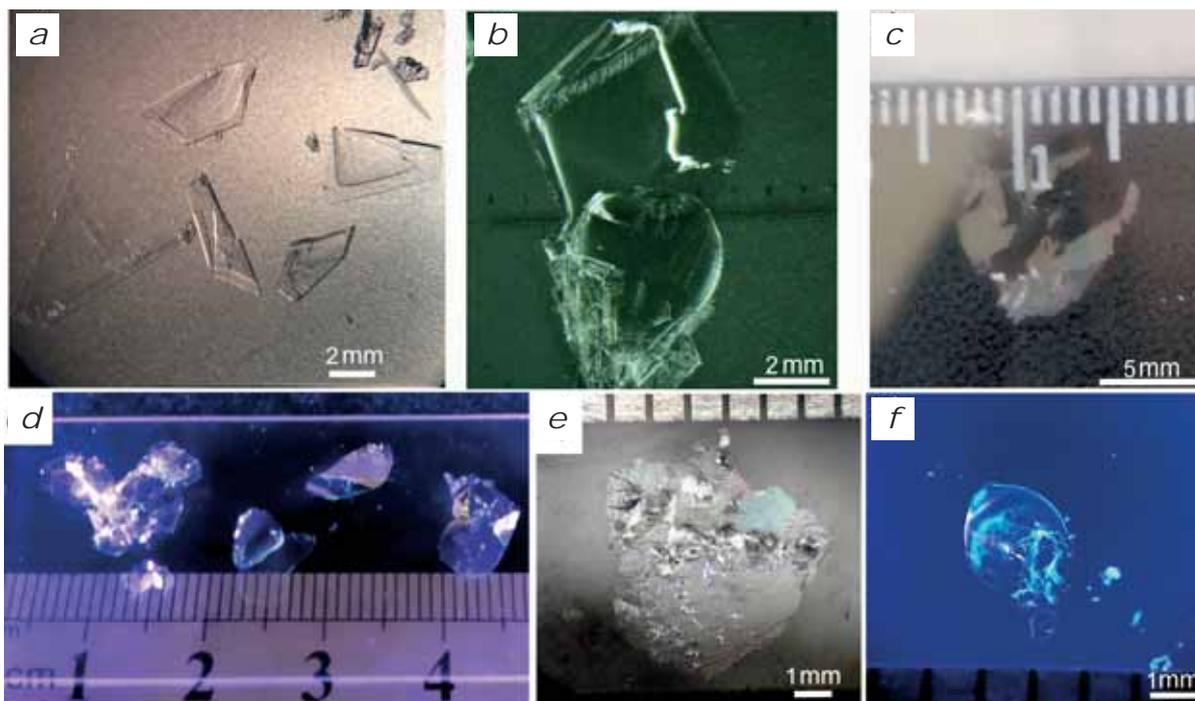


Fig. 2. Crystals grown from vapor: a – 2P (growth at 0°C); b – 2P single crystalline film (growth at 45°C); c – 3P single crystalline film; d – crystalline films 4P (under UV); e – 5P crystalline film; f – 6P crystals (under UV).

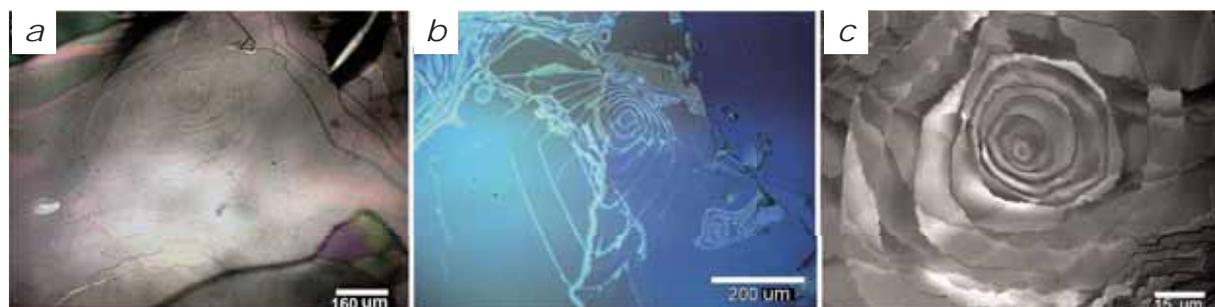


Fig. 3. Areas of the surface of a developed face of 3P (a), 4P (b) and 5P (c) crystals with screw dislocations.

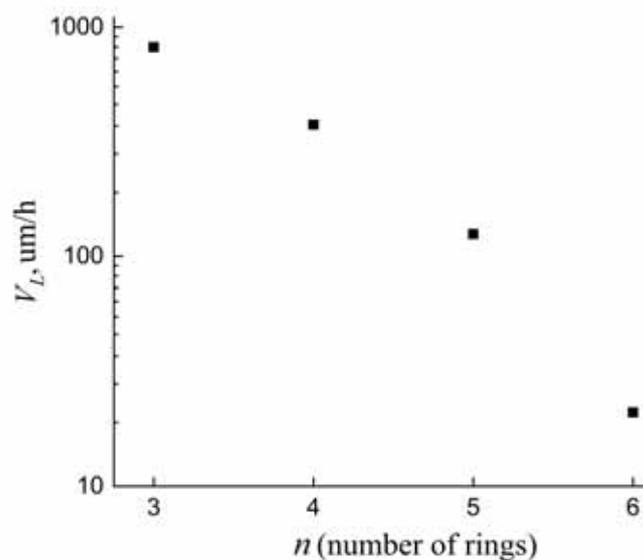


Fig. 4. Dependence of the average longitudinal growth rate of crystals of linear oligophenyls in a single-zone gradient temperature field on the number of aromatic rings.

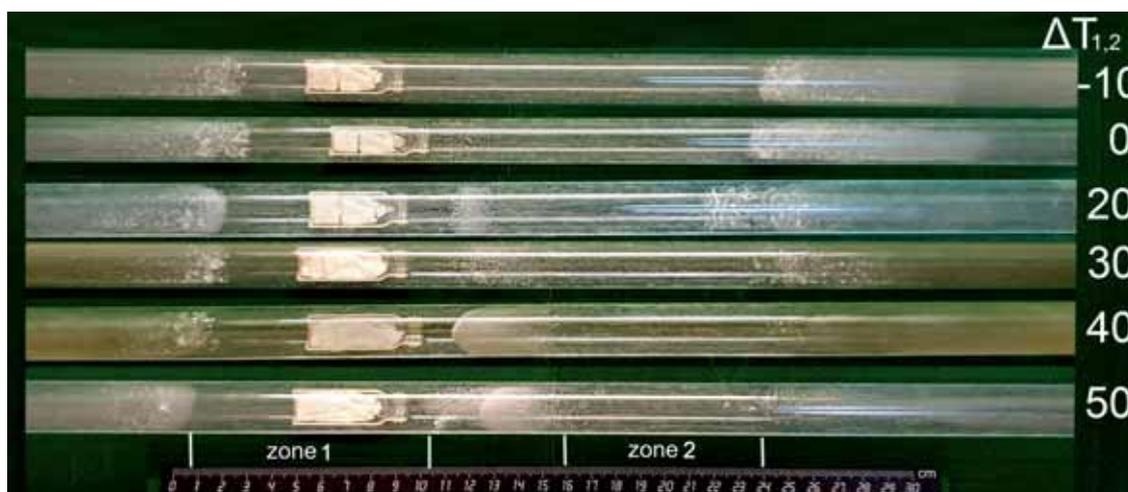


Fig. 5. Photographic images of a growth tube after a series of experiments on the growth of *p*-terphenyl crystals in a two zone thermal field at various $\Delta T_{1,2}$ values (in K) ($T_1=433$ K).

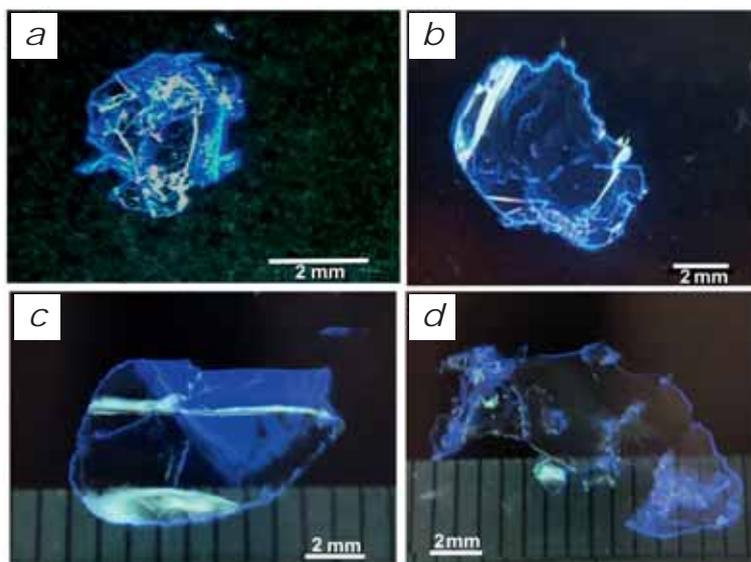


Fig. 6. Photographic images under UV illumination of crystalline films of *p*-quinquephenyl at different $\Delta T_{1,2}$ values: 50 K (a), 60 K (b) and 70 K (c, d).

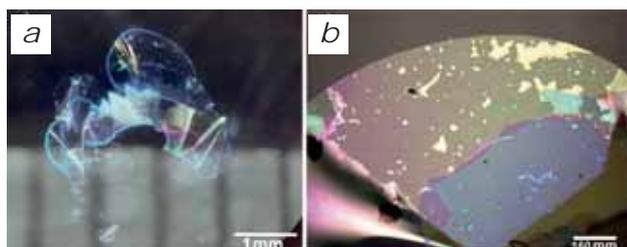


Fig. 7. Crystalline film of *p*-sexyphenyl under UV illumination (a) and a magnified image of the surface of its edge section in reflected rays (b).

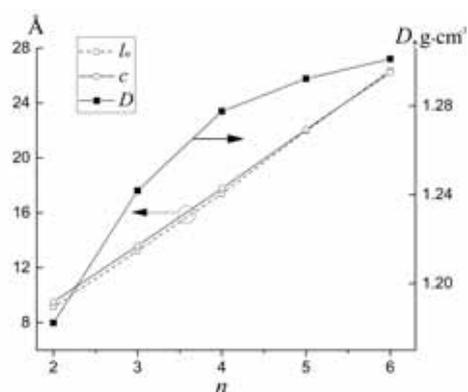


Fig. 8. Graphs of the dependence of the molecular length l_n , lattice parameter c and crystal density D of linear oligophenyls on the number n of phenyl rings.

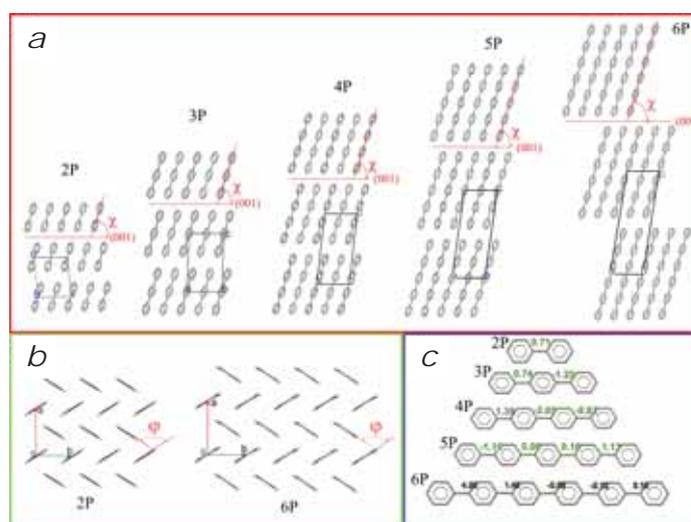


Fig. 9. Crystal structure of linear oligophenyls at 295 K: a – view of the structure in projection onto the (010) plane; b – projections of the structure of biphenyl and *p*-sexyphenyl onto the (001) plane; c – conformations of molecules in crystals, indicating the values of torsion angles between phenyl groups.

Table 2. Crystal structure characteristics of linear oligophenyls

nP	T, K	Syngony Sp. gr. Z	$a, \text{Å}$ $b, \text{Å}$ $c, \text{Å}$	$\alpha, \text{град}$ $\beta, \text{град}$ $\gamma, \text{град}$	$V_m, \text{Å}^3$ $D, \text{г/см}^3$ $h_{001}, \text{Å}$	$l_n, \text{Å}$	$\chi, \text{град}$ $\Phi, \text{град}$
2P	100 [21]	Monoclinic $P 2_1/a$ 2	7.8441 5.5793 9.4441	90.0 94.081 90.0	412.269 1.242 9.4	9.3	72.9 112.8
3P	295 [15]	Monoclinic $P 2_1/a$ 2	8.0893(6) 5.6033(4) 13.5917(8)	90.000 91.973(6) 90.00	615.70(7) 1.2418 13.6	13.2	72.9 111.2
4P	295 [16]	Monoclinic $P 2_1/a$ 2	8.071(3) 5.5801(14) 17.7702(15)	90.00 95.739(2) 90.00	796.4(4) 1.2775 17.7	17.4	72.7 111.1
5P	295 [11]	Monoclinic $P 2_1/a$ 2	8.0696(5) 5.5795(3) 22.059(1)	90.000 97.989(7) 90.000	983.55(6) 1.2922 21.8	22.0	72.5 111.0
6P	295 [20]	Monoclinic $P 2_1/a$ 2	8.091 5.568 26.241	90.0 98.17(2) 90.0	1170.2 1.3011 26.0	26.3	72.7 110.7

Note. D is the radiographic density of crystals; h_{001} is the calculated interplanar distance for the family of planes (001) ($h_{001} = c \cdot \sin(\beta)$ for a monoclinic cell); l_n is the length of the molecule; χ is the angle of inclination of molecules to the plane of the monolayer (001); Φ is the "herringbone" angle of molecules packing inside the densest monolayer (001).

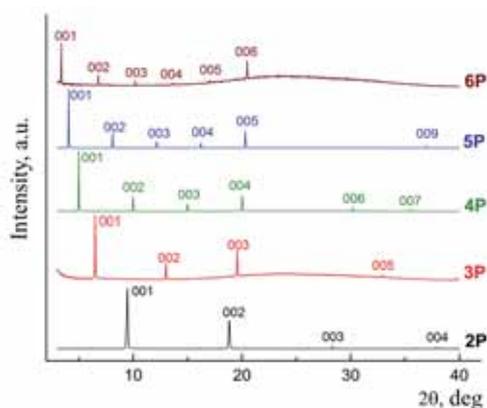


Fig. 10. Spectra of X-ray diffraction reflections from the developed surface of single crystalline films of the studied linear oligophenyls.

Table 3. Angular positions of diffraction maxima and the corresponding interplanar distances h_{001} for single crystalline films of linear oligophenyls

nP	2P	3P	4P	5P	6P
$2\theta_{001}$, deg	9.47	6.48	5.00	4.06	3.40
h_{001} , Å	9.3	13.6	17.6	21.7	26.0

References

- W. Ried, D. Freitag *Angew. Chemie*, 1968, **80**, 932. DOI: 10.1002/ange.19680802203.
- Б.М. Красовицкий, Б.М. Болотин *Органические люминофоры*, СССР, Москва, Химия, 1984, 336 с.
- J.B. Birks *The Theory and Practice of Scintillation Counting*, USA, NY, Pergamon Press Ltd, 1967, 662 pp.
- M. De Gerone, M. Biasotti, V. Ceriale, D. Corsini, F. Gatti, A. Orlando, G. Pizzigoni *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.*, 2016, **824**, 192. DOI: 10.1016/j.nima.2015.11.021.
- J. Stampfl, S. Tasch, G. Leising, U. Scherf *Synth. Met.*, 1995, **71**, 1995. DOI: 10.1016/0379-6779(94)03195-C.
- A. Piaggi, G. Lanzani, G. Bongiovanni, A. Mura, W. Graupner, F. Meghdadi, G. Leising, M. Nisoli *Phys. Rev. B*, 1997, **56**, 10133. DOI: 10.1103/PhysRevB.56.10133.
- N.I. Nijegorodov, W.S. Downey, M.B. Danailov *Spectrochim. Acta: Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2000, **56**, 783. DOI: 10.1016/S1386-1425(99)00167-5.
- A.A.A. Darwish *Infrared Phys. Technol.*, 2017, **82**, 96. DOI: 10.1016/j.infrared.2017.03.004.
- R. Resel, M. Koini, J. Novak, S. Berkebile, G. Koller, M. Ramsey *Crystals*, 2019, **9**, 1. DOI: 10.3390/cryst9070373.
- M. Hollerer, S. Pachmajer, D. Lüftner B. Butej, E.M. Reinisch, P. Puschnig, G. Koller, M.G. Ramsey, M. Sterrer *Surf. Sci.*, 2018, **678**, 149. DOI: 10.1016/j.susc.2018.04.017.
- V.A. Postnikov, N.I. Sorokina, M.S. Lyasnikova, A.A. Kulishov, A.E. Voloshin, O.V. Borshchev, N.M. Surin, E.A. Svidchenko, S.A. Ponomarenko *Crystals*, 2020, **10**, 363. DOI: 10.3390/cryst10050363.
- V.A. Postnikov, A.A. Kulishov, O.V. Borshchev, E.A. Svidchenko, N.M. Surin *J. Surf. Investig.*, 2021, **15**(1), 28. DOI: 10.1134/S1027451021010134.
- V.A. Postnikov, A.A. Kulishov, M.S. Lyasnikova, G.A. Yurasik, A.S. Stepko, P.V. Lebedev-Stepanov, O.V. Borshchev *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2021, **95**, 1461. DOI: 10.1134/S0036024421070220.
- V.A. Postnikov, A.A. Kulishov, G.A. Yurasik, N.I. Sorokina, T.A. Sorokin, V.V. Grebenev *Crystals*, 2023, **13**, 999. DOI: 10.3390/cryst13070999.
- V.A. Postnikov, N.I. Sorokina, O.A. Alekseeva, A.A. Kulishov, R.I. Sokolnikov, M.S. Lyasnikova, V. V. Grebenev, O.V. Borshchev, M.S. Skorotcky, N.M. Surin, E.A. Svidchenko, S.A. Ponomarenko, A.E. Voloshin *Crystallogr. Reports*, 2018, **63**, 819. DOI: 10.1134/S1063774518050243.
- V.A. Postnikov, N.I. Sorokina, O.A. Alekseeva, V.V. Grebenev, M.S. Lyasnikova, O.V. Borshchev, N.M. Surin, E.A. Svidchenko, S.A. Ponomarenko, A.E. Voloshin *Crystallogr. Reports*, 2018, **63**, 152. DOI: 10.1134/S1063774518010157.
- J. Trotter *Acta Crystallogr.*, 1961, **14**, 1135. DOI: 10.1107/s0365110x6100334x.
- H.M. Rietveld, E.N. Maslen, C.J.B. Clews *Acta Crystallogr. Sect. B.*, 1970, **26**, 693. DOI: 10.1107/s0567740870003023.
- Y. Delugeard, J. Desuiche, J.L. Baudour *Acta Crystallogr. Sect. B.*, 1976, **32**, 702. DOI: 10.1107/s0567740876003828.
- K.N. Baker, A.V. Fratini, T. Resch, H.C. Knachel, W.W. Adams, E.P. Socci, B.L. Farmer *Polymer*, 1993, **34**, 1571. DOI: 10.1016/0032-3861(93)90313-Y.
- B. Landeros-Rivera, V. Jancik, R. Moreno-Esparza, D. Martínez Otero, J. Hernández-Trujillo *Chem. Eur. J.*, 2021, **27**, 11912. DOI: 10.1002/chem.202101490.
- J.-L. Baudour, Y. Delugeard, P. Rivet *Acta Crystallogr. Sect. B.*, 1978, **34**, 625. DOI: 10.1107/s0567740878003647.
- H. Cailleau, J. L. Baudour, J. Meinnel, A. Dworkin, F. Moussa, C.M.E. Zeyen *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 1980, **69**, 7. DOI: 10.1039/DC9806900007.

Особенности нуклеации и роста монодисперсных наночастиц NaYF_4 , полученных методом термолиза трифторацетатных прекурсоров*

Н.А. Архарова, А.С. Орехов, А.В. Кошелев, А.С. Орехов, Д.Н. Каримов

Оптимизированы условия получения наночастиц состава NaRF_4 (R – редкоземельные элементы) с заданными структурными и размерными характеристиками путем варьирования технологических параметров в процессе термолиза трифторацетатных прекурсоров: температуры, длительности эксперимента и состава реакционной среды. Методом прямого отбора проб проведено исследование временных стадий роста частиц NaRF_4 от этапа зародышеобразования до образования конечных нанокристаллов с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Выявлены лимитирующие факторы процесса синтеза наночастиц как в кубической, так и в гексагональной кристаллических фазах. Показана ключевая роль влияния скорости нагрева реакционной смеси на начальной стадии синтеза на структурно-морфологические особенности образования нанобъектов. Обсуждаются вопросы фазовой трансформации наночастиц из метастабильной α - в термодинамически стабильную β -фазу NaRF_4 в процессе их синтеза указанным методом.

Ключевые слова: наночастицы, NaRF_4 , кристаллическая структура, просвечивающая электронная микроскопия, дифракция электронов, нуклеация, термолиз прекурсоров.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты №№ 19-02-00877, 20-32-70174, 20-52-56017).

Введение

Наноматериалы, обеспечивающие антистоксовую люминесценцию при низкоинтенсивном возбуждении ближнего ИК-диапазона спектра, являются «hot point» в современном материаловедении, благодаря возможности их применения в лазерной физике, нанофотонике, биовизуализации [1–3], а в последнее время – фотоэнергетике [4–5]. Среди данного класса материалов на первый план выходят апконвертирующие наночастицы типа NaRF_4 , легированные редкоземельными элементами (R), благодаря своим уникальным характеристикам, таким как короткий фоновый спектр, инертность, термическая стабильность, длительное время жизни в возбужденном состоянии и узкополосная люминесценция [6–7].

Эффективность оптических, электрических и химических свойств кристаллических наночастиц определяется широким кругом таких параметров, как размерность,

морфология, кристаллическая фаза и ее чистота и т. д. [8–10]. Удачная комбинация низкой энергии фононов и локальной симметрии ионов-активаторов в матрице является ключевым требованием, обеспечивающим высокие эффективности преобразования квантов ИК-излучения. Так, по сравнению с кубической α - NaYF_4 фазой, гексагональная β - NaYF_4 признана наиболее эффективной кристаллической матрицей для создания апконвертирующих люминофоров [10–13]. И к настоящему времени исследователи приложили много усилий, направленных на разработку широкого спектра методов синтеза нанокристал-



АРХАРОВА

Наталья Андреевна
Институт кристаллографии
им. А.В. Шубникова,
КККиФ, НИЦ «Курчатовский
институт»



ОРЕХОВ

Антон Сергеевич
Институт кристаллографии
им. А.В. Шубникова,
КККиФ, НИЦ «Курчатовский
институт»



КОШЕЛЕВ

Александр Владимирович
Институт кристаллографии
им. А.В. Шубникова ФНИЦ
«Кристаллография и
фотоника» РАН



ОРЕХОВ

Андрей Сергеевич
Институт кристаллографии
им. А.В. Шубникова,
КККиФ, НИЦ «Курчатовский
институт»



КАРИМОВ

Денис Нуриманович
Институт кристаллографии
им. А.В. Шубникова,
КККиФ, НИЦ «Курчатовский
институт»

лов типа NaYF_4 для обеспечения эффективного апконверсионного преобразования [14–17].

Несмотря на многообразие развитых методик получения фторидных наночастиц, сегодня остается нерешенной проблема контролируемости, воспроизводимости и «тонкой» настройки их синтеза. Наиболее перспективной и широко используемой для лучшего контроля размера и формы частиц является двухэтапная стратегия синтеза выращивания эффективных нанокристаллов $\beta\text{-NaYF}_4$ из предшественников $\alpha\text{-NaYF}_4$ путем созревания по Оствальду [18–20]. Простой синтез высококачественных NaYF_4 с контролируемыми размерно-морфологическими характеристиками определяется мастерством специалистов-синтетиков на уровне «know-how» и остается сложной задачей ввиду отсутствия понимания процессов, вовлеченных в рост нанобъектов. И хотя структура и свойства NaYF_4 изучаются в течение длительного времени, полный цикл эволюции структурообразования в нанометровом масштабе до сих пор не изучен.

Понимание фазового постоянства и эволюции наночастиц NaYF_4 необходимо для установления стабильности и безопасности применения данных материалов, увеличению выхода годного конечного продукта. Это приводит к необходимости системно исследовать фундаментальные процессы формирования и роста наночастиц, трансформацию их морфологии и структуры в процессе синтеза любым методом, выявить лимитирующие факторы, определяющие его воспроизводимость.

Методика исследования

Оптимизация условий получения монодисперсных наночастиц NaYF_4 в процессе термолиза прекурсоров

Для отработки методики синтеза наночастиц методом высоко-

температурного разложения прекурсоров в качестве модельного объекта были выбраны наночастицы на основе кристаллической матрицы NaYF_4 гексагональной модификации, легированной ионами Yb^{3+} и $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$. Для синтеза наночастиц $\text{NaYF}_4:\text{Yb}(20\%)/\text{Er}(2\%)$ трифторацетаты РЗЭ, приготовленные путем растворения соответствующих оксидов в трифторуксусной кислоте, растворяли в смеси высококипящих растворителей (олеиновой кислоты и октадецена) и выдерживали при температуре выше 300°C , что приводило к разложению прекурсоров с образованием частиц. Полученный продукт центрифугировали, промывали изопропанолом и диспергировали в гексане. Оптимизация условий для получения частиц с заданными структурными и размерными характеристиками проводилась путем варьирования технологических параметров синтеза: температуры, длительности эксперимента и состава реакционной среды. Результаты экспериментов показали, что температура проведения процесса играет определяющую роль в получении необходимой кристаллической фазы синтезируемых объектов. При температурах синтеза $300\text{--}315^\circ\text{C}$ преимущественно образуются частицы метастабильной низкотемпературной кубической α -фазы (пр. гр. $Fm\bar{3}m$ с параметрами решетки $a=5.952(1)\text{ \AA}$) или двухфазная ($\alpha+\beta$) смесь образцов. Повышение температуры синтеза до 330°C стимулирует образование наночастиц целевой гексагональной β -фазы (пр. гр. $P6_3/m$ с параметрами решетки $a=5.952(1)$, $c=3.525(1)\text{ \AA}$), которая является более стабильной при высоких температурах процесса (рис. 1).

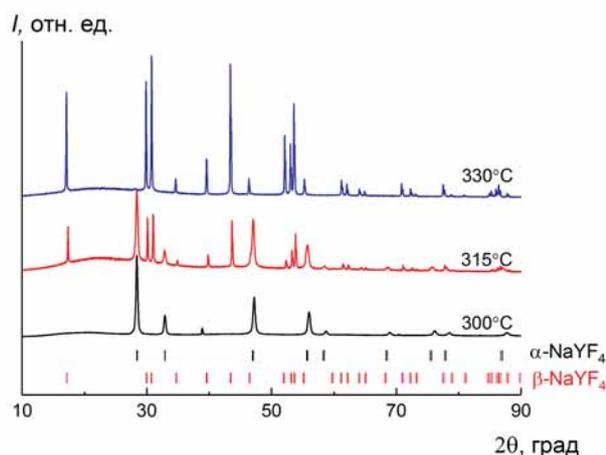


Рис. 1. Дифрактограммы образцов наночастиц $\text{NaYF}_4:\text{Yb}(20\%)/\text{Er}(2\%)$, полученных при различной температуре синтеза в течение 30 мин.

Скорость нагревания реакционной смеси является определяющим параметром, влияющим на конечные размеры наночастиц гексагональной фазы (рис. 2).

Для прослеживания изменения морфологии и кристаллической структуры наночастиц NaYF_4 на наноуровне *in situ* отбор проб проводился непосредственно из реакционной смеси поминутно в течение часа с нанесением на специальные сеточки для дальнейших ПЭМ-исследований.

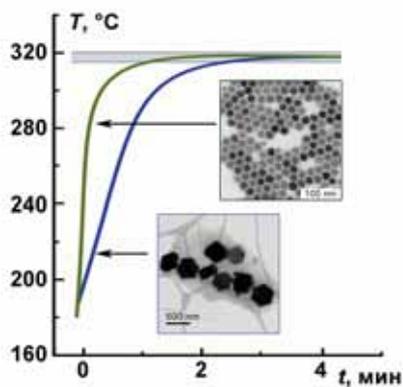


Рис. 2. Примеры получения наночастиц различного размера в зависимости от начальной стадии синтеза.

Результаты и обсуждение

Изучение роста наночастиц в условиях медленной скорости нагрева в начальной стадии синтеза

На начальном этапе синтеза за счет высокого переизбыщения происходит возникновение частиц метастабильной кубической фазы в соответствии с правилом ступеней Оствальда. Уже на второй минуте синтеза образуются наночастицы размерами 10–50 нм с нерегулярной формой. Картина электронной дифракции от агломерата наночастиц определяет их кубическую сингонию (пр. гр. $Fm\bar{3}m$, $a=5.952(1) \text{ \AA}$) (рис. 3).

В ходе эксперимента бесформенные наночастицы трансформируются в смесь ограниченных кубических и гексагональных частиц размерами порядка 20–50 нм. Дифракционная картина от агломерата наночастиц носит двухфазный характер. Поскольку гексагональная фаза является в этой системе термодинамически стабильной, это приводит

к росту гексагональных кристаллов по правилу ступеней Оствальда. На картинах электронной дифракции на фоне кольцевой картины четко видны рефлексы, отвечающие отдельным крупным монокристаллическим частицам гексагональной фазы (рис. 3f, g). При увеличении продолжительности синтеза до 1 часа образуются крупные частицы гексагональной формы субмикронного диапазона за счет остwaldского созревания. Анализ дифракционной картины от полученных наночастиц показал ее соответствие с гексагональной сингонией (пр. гр. $R\bar{6}_3/m$ с параметрами решетки $a=5.952(1)$, $c=3.525(1) \text{ \AA}$) (рис. 3).

Так как наночастицы распределяются хаотично по объему агломератов и соотношение кубической и гексагональной фаз наночастиц в общем виде *a priori* неизвестно, то при использовании классических методов просвечивающей электронной микроскопии определение фазового состава индивидуальных наночастиц зачастую сильно затруднено или невозможно. Для прямой визуализации и детектирования NaYF_4 гексагональной фазы от кубической на начальных стадиях роста наночастиц был ис-

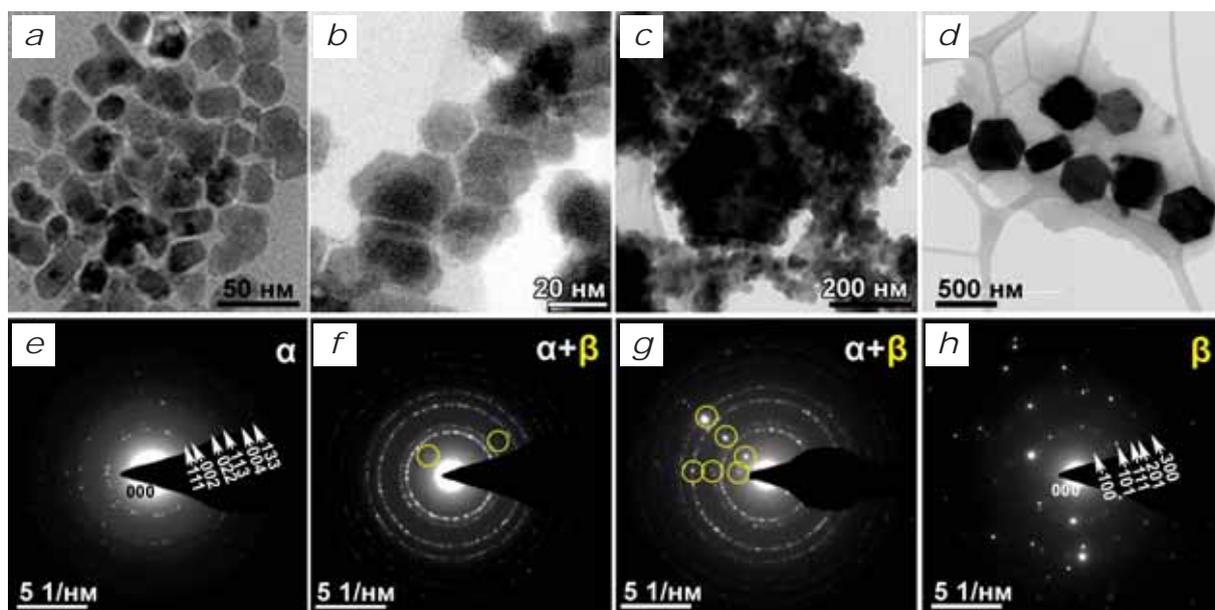


Рис. 3. ПЭМ-изображения и соответствующие картины электронной дифракции от наночастиц в процессе термолитза прекурсоров в условиях медленной скорости нагрева после 2-3 мин (a, e), 25 мин (b, f), 35 мин (c, g) и после 1 ч (d, h). Рефлексы β-фазы на картинах электронной дифракции (f, g) выделены желтым цветом.

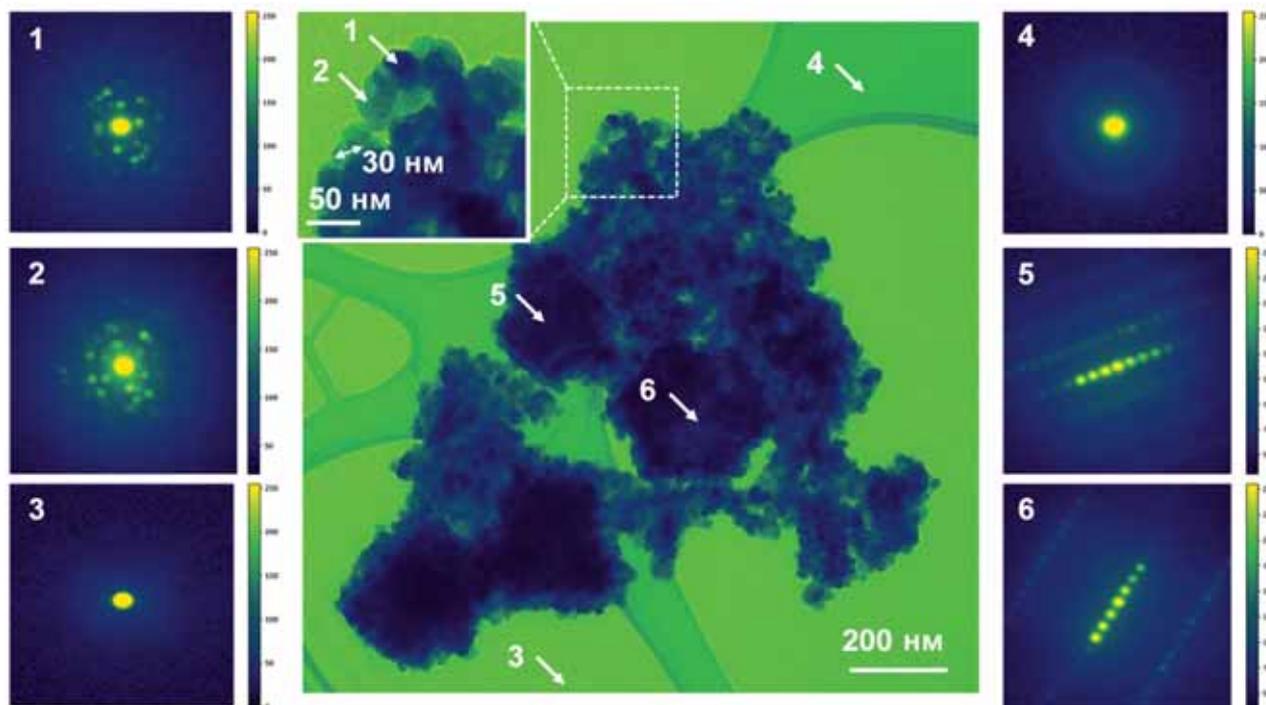


Рис. 4. 4D STEM-данные образца на 35-й мин синтеза. Светлополюсное ПЭМ-изображение (в центре) агломерата наночастиц NaYF_4 кубической (округлой формы) и гексагональной фазы (частицы с характерной кристаллической огранкой). Типичные нанодифракции от наночастиц кубической фазы (1 и 2), от аморфной сетки (4), от наночастиц гексагональной фазы (5 и 6) и пример дифракции в вакууме (3). Анализ дифракционных данных показал, что среди малых наночастиц кубической фазы размером около 30 нм присутствуют 200–300-нанометровые наночастицы NaYF_4 гексагональной фазы (пр. гр. $R\bar{6}_3/m$, PDF #04-011-3581), которые имеют монокристаллическую структуру.

пользован метод 4D STEM [21–23]. Для этого поминутно отобранный раствор с наночастицами осаждался на электронно-микроскопическую сетку и анализировался. Затем проводилось сканирование сфокусированным электронным пучком (диаметр зонда от 2 до 5 нм в зависимости от размера области сканирования) по образцу с шагом от 2.5 до 10–15 нм.

Пример дифракционных данных, полученных методом 4D STEM, приведен для образца наночастиц на 35-й мин синтеза, где видно, что метастабильная кубическая фаза трансформируется в гексагональную с ростом отдельных монокристаллических наночастиц с выраженной кристаллической огранкой. На рис. 4 представлено ПЭМ-изображение двухфазной смеси наночастиц и набор дифракционных картин от указанных стрелками точек сканирования.

С помощью метода 4D STEM был получен массив дифракционных данных от отдельных монокристаллических частиц NaYF_4 гексагональной фазы, что позволило оценить их относительную кон-

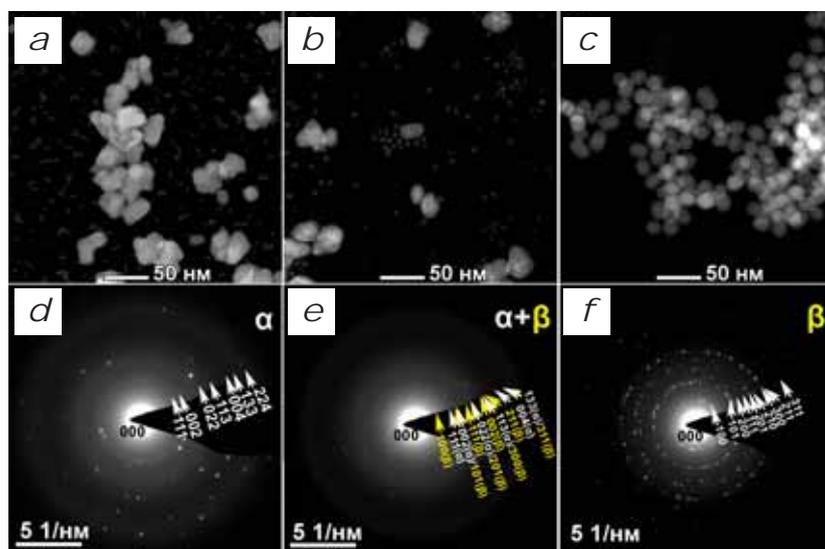


Рис. 5. ПЭМ изображения и соответствующие картины электронной дифракции от наночастиц в процессе термолитиза трифторацетатных прекурсоров в условиях высокой скорости нагрева после 2–3 мин (a, d), 6–8 мин (b, e) и после 35 мин (c, f).

центрацию (по отношению к наночастицам кубической фазы) и распределение частиц по образцу. После анализа дифракционных картин удалось установить структурную гомогенность наночастиц по объему.

Изучение роста наночастиц в условиях быстрой скорости нагрева на начальной стадии синтеза

Начальный этап синтеза наночастиц в случае создания высокого градиента температуры нагрева отличается от описанного выше (рис. 5). Видно, что на первых минутах

синтеза, помимо наночастиц нерегулярной формы и размерами до 50 нм, присутствуют ультрамелкие 1–3-нанометровые частицы. Картина электронной дифракции от агломерата наночастиц определяет их кубическую сингонию (пр. гр. $Fm\bar{3}m$).

На шестой минуте синтеза на кольцевой картине электронной дифракции появляются рефлексы гексагональной фазы. По электронно-микроскопическим изображениям с атомным разрешением от наночастиц была определена гексагональная фаза мелких наночастиц размерами до 7 нм, при этом более крупные наночастицы сохраняют кубическую структуру. Увеличение времени синтеза приводит к росту гексагональных наночастиц и полному растворению α -фазы. Анализ полученной дифракционной картины от синтезированных наночастиц показал ее соответствие гексагональной структуре. При этом средний размер синтезированных наночастиц составляет ~ 25 нм.

Таким образом, в данном случае синтез наночастиц является многостадийным процессом и включает следующие этапы: гомогенное зародышеобразование метастабильной α -фазы с образованием наночастиц (2–3 нм) и их агрегация в агломераты (до 50 нм); коалесценция наночастиц α -фазы с фазовой трансформацией в β -фазу; рост наночастиц β - NaYF_4 за счет растворения частиц метастабильной α -фазы.

Заключение

Таким образом, ключевые процессы, приводящие к получению наночастиц определенного размера, развиваются на начальной стадии синтеза и определяют весь дальнейший ход процесса роста нанокристаллов β - NaYF_4 . При этом обнаруженные 2–3-нанометровые наночастицы α -фазы являются основой для успешного получения монодисперсных гексагональных наночастиц β - NaYF_4 в размерном диапазоне 15–75 нм, однако причина их появления пока не выявлена. Успешность процесса синтеза наночастиц методом термолиза трифторацетатных прекурсоров определяется скоростью нагрева реакционной смеси на начальной стадии синтеза, которая для обеспечения стабилизации и прогнозируемости процесса должен быть не менее 100 К/мин. Проведенные исследования позволили увеличить выход целевого нанопродукта практически на порядок.

Литература

- G. Liang, H. Wang, H. Shi, H. Wang, M. Zhu, A. Jing, J. Li, G. Li
J. Nanobiotechnology, 2020, **18**, 154.
DOI: 10.1186/s12951-020-00713-3.
- H. Chen, B. Ding, P. Ma, J. Lin
Adv. Drug Deliv. Rev., 2022, **188**, 114414.
DOI: 10.1016/j.addr.2022.114414.
- S. Ji, S. Liu, X. Lin, Y. Song, B. Xiao, Q. Feng, W. Li, H. Xu, Z. Cai
ACS Photonics, 2021, **8**(8), 2311.
DOI: 10.1021/acsp Photonics.1c00452.
- Z. Li, T. Ma, S. Li, W. Gu, L. Lu, H. Yang, Y. Dai, R. Wang
ACS Nano, 2022, **16**(7), 11473. DOI: 10.1021/acsnano.2c05840.
- X. Jin, S.W. Leow, Y. Fang, L.H. Wong
J. Mater. Chem. A, 2023, **11**(24), 12992.
DOI: 10.1039/D3TA00241A.
- S. Wilhelm
ACS Nano, 2017, **11**(11), 10644. DOI: 10.1021/acsnano.7b07120.
- V. Bastos, P. Oskoei, E. Andresen, M.I. Saleh, B. Rühle, U. Resch-Genger, H. Oliveira
Sci. Rep., 2022, **12**(1), 3770. DOI: 10.1038/s41598-022-07630-5.
- J. Shan, Y. Ju
Nanotechnology, 2009, **20**(27), 275603.
DOI: 10.1088/0957-4484/20/27/275603.
- M. Kraft, C. Würth, M. Kaiser, V. Muhr, T. Hirsch, U. Resch-Genger
B *The International Conference on Advanced Materials and Nanotechnology (NZ, Queenstown, 12–16 February, 2017)*, NZ, Queenstown, 2017. (<https://opus4.kobv.de/opus4-bam/frontdoor/index/index/docId/40093>).
- A. Nadort, J. Zhao, E.M. Goldys
Nanoscale, 2016, **8**(27), 13099. DOI: 10.1039/C5NR08477F.
- J.L. Sommerdijk, A. Bril
Philips Tech. Rev., 1974, **34**(1), 24.
- S. Wen, J. Zhou, K. Zheng, A. Bednarkiewicz, X. Liu, D. Jin
Nat. Commun., 2018, **9**(1), 2415. DOI: 10.1038/s41467-018-04813-5.
- M. Kraft, C. Würth, V. Muhr, T. Hirsch, U. Resch-Genger
Nano Res., 2018, **11**, 6360.
DOI: 10.1007/s12274-018-2159-9.
- Д.Н. Каримов, П.А. Демина, А.В. Кошелев, В.В. Рочева, А.В. Соколов, А.Н. Генералова, В.П. Зубов, Е.В. Хайдуков, М.В. Ковальчук, В.Я. Панченко
Российские нанотехнологии, 2020, **15**(6), 699.
DOI: 10.1134/S1992722320060114.
- R. Naccache, Q. Yu, J.A. Capobianco
Adv. Opt. Mater., 2015, **3**(4), 482.
DOI: 10.1002/adom.201400628.
- C. Li, L. Xu, Z. Liu, Z. Li, Z. Quan, A.A. Al Kheraif, J. Lin
Dalton Trans., 2018, **47**(26), 8538.
DOI: 10.1039/c8dt00258d.
- Y. Min, X. Ding, B. Yu, Y. Shen, H. Cong
Mater. Today Chem., 2023, **27**, 101335.
DOI: 10.1016/j.mtchem.2022.101335.
- C. Homann, L. Krukewitt, F. Frenzel, B. Grauel, C. Würth, U. Resch-Genger, M. Haase
Angew. Chem. Int. Ed., 2018, **57**(28), 8765.
DOI: 10.1002/anie.201803083.
- T. Rinkel, J. Nordmann, A.N. Raj, M. Haase
Nanoscale, 2014, **6**(23), 14523. DOI: 10.1039/C4NR03833A.
- S. Dühnen, T. Rinkel, M. Haase
Chem. Mater., 2015, **27**(11), 4033.
DOI: 10.1021/acs.chemmater.5b01013.
- C. Ophus
Microsc. Microanal., 2019, **25**(3), 1.
DOI: 10.1017/S1431927619000497.
- T. Hamaoka, A. Hashimoto, K. Mitsuishi, M. Takeguchi
e-J. Surf. Sci. Nanotech., 2018, **16**, 247.
DOI: 10.1380/ejssnt.2018.247.
- S. Fang, Y. Wen, C.S. Allen, C. Ophus, G.G. Han, A.I. Kirkland, E. Kaxiras, J.H. Warner
Nat. Commun., 2019, **10**(1), 1127.
DOI: 10.1038/s41467-019-08904-9.

English

Nucleation and Growth of Monodisperse Hexagonal NaYF₄ Nanoparticles Synthesized by Trifluoroacetate Precursors Thermolysis*

Natalia A. Arkharova

Shubnikov Institute of Crystallography, KCC&Ph,
NRC Kurchatov Institute
59, bld. 1, Leninsky Ave., Moscow, 119333, Russia
natalya.arkharova@yandex.ru

Anton S. Orekhov

Shubnikov Institute of Crystallography, KCC&Ph,
NRC Kurchatov Institute
59, Leninsky Ave., Moscow, 119333, Russia
orekhov.anton@gmail.com

Aleksandr V. Koshelev

Shubnikov Institute of Crystallography, KCC&Ph,
NRC Kurchatov Institute
59, bld. 1, Leninsky Ave., Moscow, 119333, Russia
avkoshelev03@gmail.com

Andrey S. Orekhov

Shubnikov Institute of Crystallography, KCC&Ph,
NRC Kurchatov Institute
59, Leninsky Ave., Moscow, 119333, Russia
andreyorekhov@gmail.com

Denis N. Karimov

Shubnikov Institute of Crystallography, KCC&Ph,
NRC Kurchatov Institute
59, bld. 1, Leninsky Ave., Moscow, 119333, Russia
dnkarimov@gmail.com

Abstract

Synthesis process conditions for NaRF₄ (R – rare-earth elements) nanoparticle production with specified structural and dimensional characteristics have been optimized by manipulating the technological parameters of the trifluoroacetate precursors thermolysis: temperature, duration of the experiment and composition of the reaction medium. The temporary and thermal parameters of NaRF₄ nanoparticles growth from the nucleation stage to the formation of final nanocrystals have been analyzed with the direct sampling method. Limiting factors in the nanoparticles synthesis in both cubic and hexagonal polymorphic phases have been identified by transmission electron microscopy in detail. The key role of the heating rate of the reaction mixture at the initial synthesis stage on the structural and morphological characteristics of this type nanoobjects formation is demonstrated. The features of the phase transformation of nanoparticles from the metastable α -phase to the stable β -phase during thermolysis process are discussed.

Keywords: fluoride nanoparticles, NaRF₄, crystal structure, transmission electron microscopy, electron diffraction, nucleation, thermolysis of precursors.

*The work was financially supported by RFBR (projects №№ 19-02-00877, 20-32-70174 and 20-52-56017).

Images

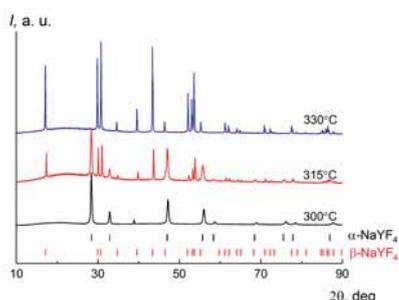


Fig. 1. XRD patterns of NaYF₄:Yb(20%)/Er(2%) nanoparticles synthesized at different temperatures after 30 min.

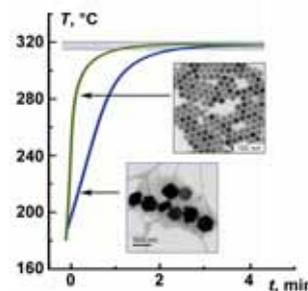


Fig. 2. NaYF₄:Yb(20%)/Er(2%) nanoparticles of various sizes depending on the initial stage of the synthesis.

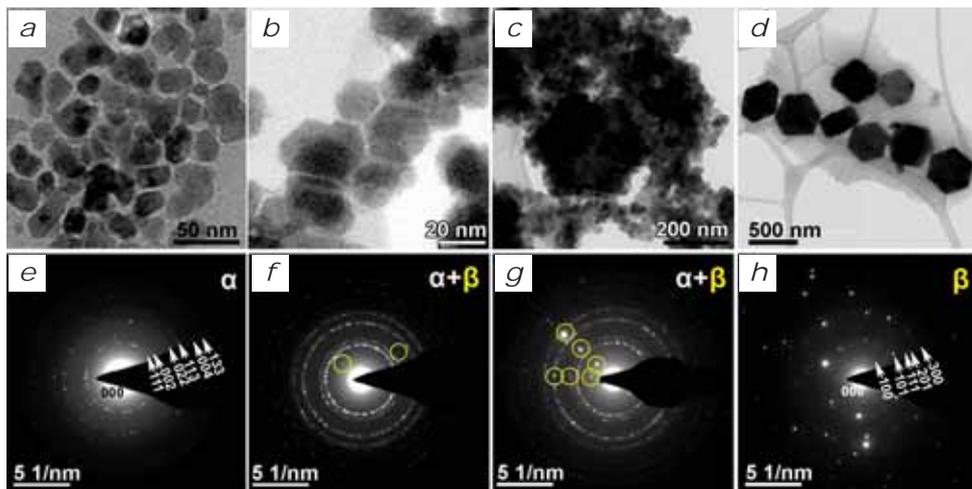


Fig. 3. TEM images and corresponding electron diffraction patterns from nanoparticles $\text{NaYF}_4: \text{Yb}(20\%)/\text{Er}(2\%)$ during thermolysis under slow heating rate conditions after 2-3 min (a, e), 25 min (b, f), 35 min (c, g) and after 1 hour (d, h). The β -phase reflections in the electron diffraction patterns are highlighted in yellow (f, g).

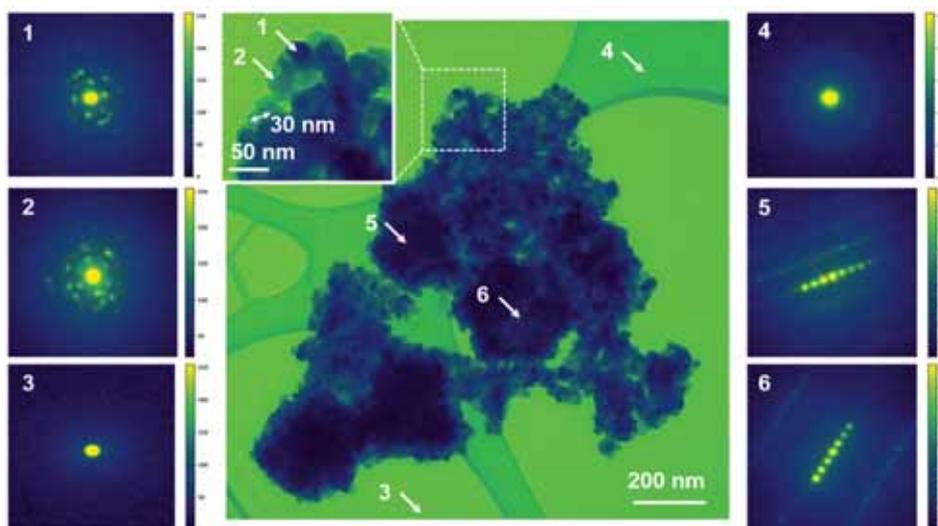


Fig. 4. 4D STEM data from a sample at 35 min of synthesis. Bright-field TEM image (center) of the agglomerate of NaYF_4 nanoparticles: cubic (rounded shape) and hexagonal phase (particles with a characteristic crystalline facet). Typical nanodiffractions from: cubic phase nanoparticles (1 and 2), an amorphous network (4), hexagonal phase nanoparticles (5 and 6) and an example of diffraction in vacuum (3). Analysis of diffraction data showed that among small nanoparticles of the cubic phase with a size of about 30 nm, there are 200–300 nm NaYF_4 nanoparticles of the hexagonal phase (space group $P6_3/m$, PDF #04-011-3581), which have a single-crystal structure.

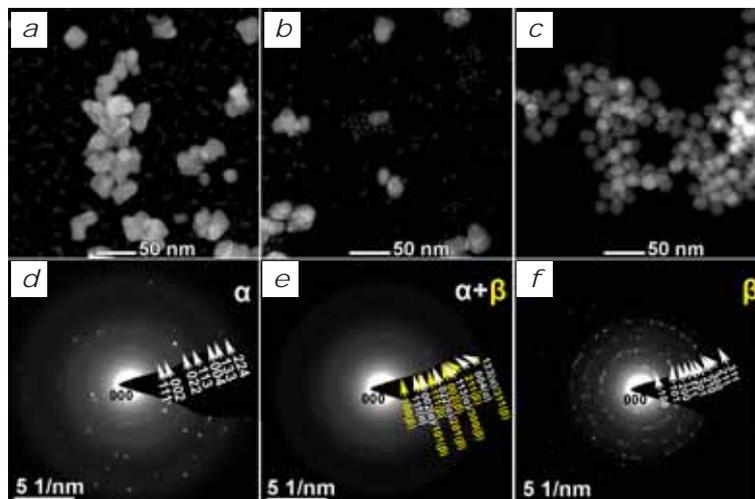


Fig. 5. STEM images and corresponding electron diffraction patterns from nanoparticles during thermolysis under high heating rate conditions after 2-3 minutes (a, d), 6–8 min (b, e) and after 35 min (c, f).

References

1. G. Liang, H. Wang, H. Shi, H. Wang, M. Zhu, A. Jing, J. Li, G. Li *J. Nanobiotechnology*, 2020, **18**, 154. DOI: 10.1186/s12951-020-00713-3.
2. H. Chen, B. Ding, P. Ma, J. Lin *Adv. Drug Deliv. Rev.*, 2022, **188**, 114414. DOI: 10.1016/j.addr.2022.114414.
3. S. Ji, S. Liu, X. Lin, Y. Song, B. Xiao, Q. Feng, W. Li, H. Xu, Z. Cai *ACS Photonics*, 2021, **8**(8), 2311. DOI: 10.1021/acsp Photonics.1c00452.
4. Z. Li, T. Ma, S. Li, W. Gu, L. Lu, H. Yang, Y. Dai, R. Wang *ACS Nano*, 2022, **16**(7), 11473. DOI: 10.1021/acsnano.2c05840.
5. X. Jin, S.W. Leow, Y. Fang, L.H. Wong *J. Mater. Chem. A*, 2023, **11**(24), 12992. DOI: 10.1039/D3TA00241A.
6. S. Wilhelm *ACS Nano*, 2017, **11**(11), 10644. DOI: 10.1021/acsnano.7b07120.
7. V. Bastos, P. Oskoei, E. Andresen, M.I. Saleh, B. Rühle, U. Resch-Genger, H. Oliveira *Sci. Rep.*, 2022, **12**(1), 3770. DOI: 10.1038/s41598-022-07630-5.
8. J. Shan, Y. Ju *Nanotechnology*, 2009, **20**(27), 275603. DOI: 10.1088/0957-4484/20/27/275603.
9. M. Kraft, C. Würth, M. Kaiser, V. Muhr, T. Hirsch, U. Resch-Genger In *The International Conference on Advanced Materials and Nanotechnology (NZ, Queenstown, 12–16 February. 2017)*, NZ, Queenstown, 2017. (<https://opus4.kobv.de/opus4-bam/frontdoor/index/index/docId/40093>).
10. A. Nadort, J. Zhao, E.M. Goldys *Nanoscale*, 2016, **8**(27), 13099. DOI: 10.1039/C5NR08477F.
11. J.L. Sommerdijk, A. Bril *Philips Tech. Rev.*, 1974, **34**(1), 24.
12. S. Wen, J. Zhou, K. Zheng, A. Bednarkiewicz, X. Liu, D. Jin *Nat. Commun.*, 2018, **9**(1), 2415. DOI: 10.1038/s41467-018-04813-5.
13. M. Kraft, C. Würth, V. Muhr, T. Hirsch, U. Resch-Genger *Nano Res.*, 2018, **11**, 6360. DOI: 10.1007/s12274-018-2159-9.
14. D.N. Karimov, P.A. Demina, A.V. Koshelev, V.V. Rocheva, A.V. Sokovikov, A.N. Generalova, V.P. Zubov, E.V. Khaydukov, M.V. Koval'chuk, V.Ya. Panchenko *Nanotechnol. Russ.*, 2020, **15**(11–12), 655. DOI: 10.1134/S1995078020060117.
15. R. Naccache, Q. Yu, J.A. Capobianco *Adv. Opt. Mater.*, 2015, **3**(4), 482. DOI: 10.1002/adom.201400628.
16. C. Li, L. Xu, Z. Liu, Z. Li, Z. Quan, A.A. Al Kheraif, J. Lin *Dalton Trans.*, 2018, **47**(26), 8538. DOI: 10.1039/c8dt00258d.
17. Y. Min, X. Ding, B. Yu, Y. Shen, H. Cong *Mater. Today Chem.*, 2023, **27**, 101335. DOI: 10.1016/j.mtchem.2022.101335.
18. C. Homann, L. Krukewitt, F. Frenzel, B. Grauel, C. Würth, U. Resch-Genger, M. Haase *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, **57**(28), 8765. DOI: 10.1002/anie.201803083.
19. T. Rinkel, J. Nordmann, A.N. Raj, M. Haase *Nanoscale*, 2014, **6**(23), 14523. DOI: 10.1039/C4NR03833A.
20. S. Dühnen, T. Rinkel, M. Haase *Chem. Mater.*, 2015, **27**(11), 4033. DOI: 10.1021/acs.chemmater.5b01013.
21. C. Ophus *Microsc. Microanal.*, 2019, **25**(3), 1. DOI: 10.1017/S1431927619000497.
22. T. Hamaoka, A. Hashimoto, K. Mitsuishi, M. Takeguchi *e-J. Surf. Sci. Nanotech.*, 2018, **16**, 247. DOI: 10.1380/ejssnt.2018.247.
23. S. Fang, Y. Wen, C.S. Allen, C. Ophus, G.G. Han, A.I. Kirkland, E. Kaxiras, J.H. Warner *Nat. Commun.*, 2019, **10**(1), 1127. DOI: 10.1038/s41467-019-08904-9.

Подходы к массовому синтезу люминесцентных фторидных наноматериалов

А.В. Кошелев, Н.А. Архарова, Д.Н. Каримов

В работе приводятся результаты оптимизации методик массового синтеза фотолюминесцентных наночастиц β - NaRF_4 ($R=\text{Y}, \text{Er-Lu}$) в рамках технологических подходов «сверху вниз» и «снизу вверх». Отработаны технологические режимы высокоэнергетического помола поликристаллов β - NaRF_4 , полученных направленной кристаллизацией расплава, для синтеза частиц в размерном диапазоне до 100 нм с массовым выходом до 2.5 г за один технологический процесс. Показано, что последующая процедура их термообработки в присутствии соответствующих трифторацетатных прекурсоров в среде высококипящих органических растворителей позволяет значительно повысить их фотолюминесцентные характеристики за счет пассивирования поверхности. Разработан и оптимизирован метод синтеза наночастиц β - NaRF_4 за счет гетерогенной кристаллизации на ультрамелких затравочных кристаллах, позволяющий стабилизировать процесс роста, определяемый полиморфизмом данного класса соединений. Продемонстрирована эффективность данного метода для массового синтеза НЧ β - NaRF_4 на основе «тяжелых» лантаноидов (до 50 г) со структурой «затравка–ядро–оболочка» в широком размерном диапазоне с контролируруемыми морфологическими и структурными характеристиками.

Ключевые слова: наночастицы, фториды, редкоземельные элементы, высокоэнергетический помол, термолиз прекурсоров, гетерогенная кристаллизация, фотолюминесценция.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты №№ 17-00-00118, 18-29-20064, 19-02-00877 и 20-52-56017).

Введение

Фторидные наночастицы (НЧ), активированные ионами РЗЭ, в настоящее время являются востребованными материалами в различных высокотехнологичных областях науки и техники благодаря своим уникальным оптическим и спектроскопическим характеристикам [1]. Коротковолновая граница собственного поглощения (вплоть до 140 нм), химическая и термическая стабильность фторидных соединений, узкие фононные спектры, высокая изоморфная емкость по отношению к РЗЭ позволяют генерировать в этом классе соединений люминесценцию в широком спектральном диапазоне, реализующуюся как по стоковому, так и по антистоксовому механизмам в зависимости от природы возбуждения, и создавать материалы с контролируемыми спектрально-люминесцентными свойствами для задач биовизуализации и тераностики [2], наноинженерии и 3D-принтинга [3], сенсорики и фотокатализа [4], антиконтрафактной [5] и телекоммуникационной [6] сфер, солнечной энергетики [7] и т. д. Из ряда изученных под эти задачи фторидных матриц на данный момент наиболее эффективными и широко применяемыми на практике принято считать соединения на основе двойных фторидов натрия и РЗЭ NaRF_4 ($R=\text{Gd},$

$\text{Y}, \text{Yb}, \text{Lu}$), легированных парами ионов $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$, $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$, $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ (рис. 1а–с) [8].

Размерность и локальная симметрия (ЛС) ионов РЗЭ в матрице во многом определяют эффективность преобразования возбуждающего излучения. Для соединений в бинарных системах NaF-RF_3 ($R=\text{Y}, \text{Er-Lu}$) эквимолярному составу NaRF_4 соответствуют две нестехиометрические фазы: высокотемпературная (α) кубическая $\text{Na}_{0.5-x}\text{Y}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ (пр. гр. $Fm\bar{3}m$, $Z=4$) и низкотемпературная гексагональная (β) $\text{Na}_{3x}\text{Y}_{2-x}\text{F}_6$ (пр. гр. $P6_3/m$, $Z=1$), являющиеся полиморфными модификациями [9]. При этом более низкая ЛС РЗЭ в гексагональной матрице (C_{3h}) вызывает рост эффективности апконверсионной фотолюминесценции (ФЛ) практически на порядок по сравнению с кубическими аналогами (ЛС РЗЭ D_{4v}) [8, 10] из-за



КОШЕЛЕВ
Александр Владимирович
Институт кристаллографии
им. А.В. Шубникова,
КККиФ, НИЦ «Курчатовский
институт»



АРХАРОВА
Наталья Андреевна
Институт кристаллографии
им. А.В. Шубникова,
КККиФ, НИЦ «Курчатовский
институт»



КАРИМОВ
Денис Нуриманович
Институт кристаллографии
им. А.В. Шубникова,
КККиФ, НИЦ «Курчатовский
институт»

более выраженного штарковского расщепления $4f$ -мультиплетов и, как следствие, повышения вероятности протекания электронных $4f$ - $4f$ переходов в ионах РЗЭ, что предопределяет наибольший интерес к исследованию и практическому использованию НЧ NaRF_4 , находящихся именно в β -фазе. Подавляющее число современных работ связано с оптимизацией методов химического синтеза «снизу вверх» и изучением свойств частиц преимущественно на основе матрицы $\beta\text{-NaYF}_4$, которая стала уже признанным эталоном как самый эффективный, при соответствующем уровне легирования, апконверсионный преобразователь ИК-излучения.

Исследований изоструктурных НЧ $\beta\text{-NaRF}_4$ на основе «тяжелых» РЗЭ ($R=\text{Yb, Lu}$) относительно немного, что связано со сложностями в их получении, но эти нанобъекты являются весьма привлекательными для разработки. Это обусловлено следующими факторами: во-первых, предполагается, что в матрицах $\beta\text{-Na(Yb, Lu)F}_4$, легированных ионами РЗЭ, эффективность передачи энергии от сенсибилизаторов к активаторам значительно возрастает за счет уменьшения межзатомных расстояний вследствие эффекта лантаноидного сжатия, что приводит к повышению интенсивности антистоксовой ФЛ на порядок по сравнению с НЧ $\beta\text{-NaYF}_4$ [11]; во-вторых, полное изоморфное замещение ионов Y^{3+} ионами Yb^{3+} , которые являются сенсибилизаторами ИК-квантов, также способствует комплексному росту как стоксовой, так и антистоксовой ФЛ за счет более эффективного поглощения возбуждающего инфракрасного излучения [12, 13].

Для удовлетворения растущего технологического спроса на данный класс нанолуминофоров немаловажным аспектом является возможность масштабирования их производства [14]. Несмотря на интенсивное развитие методологических подходов «снизу вверх» к

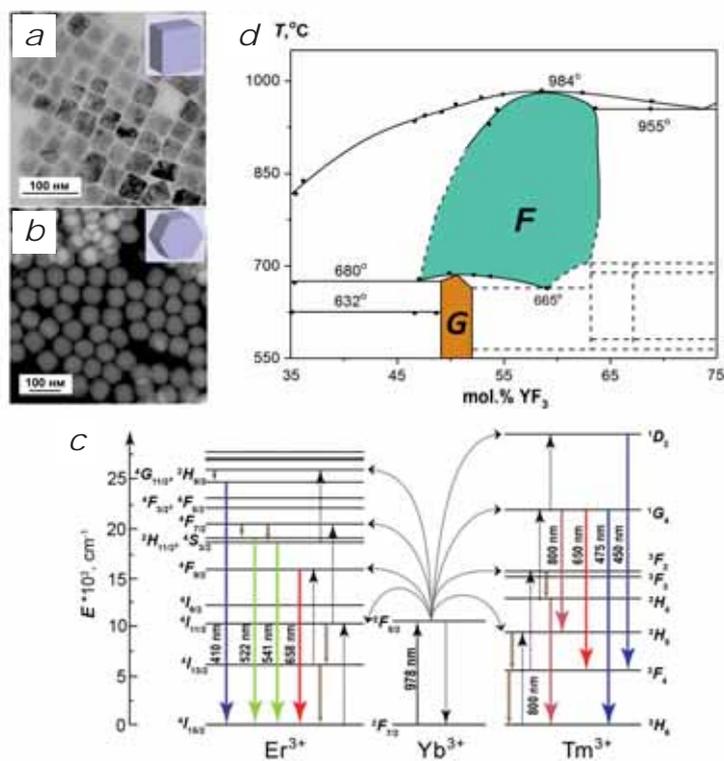


Рис. 1. ПЭМ-изображения НЧ NaRF_4 : кубической α - (a) и гексагональной β -фазы (b); c – механизм переноса энергии в парах ионов $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ и $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ при возбуждении излучением $\lambda=978 \text{ nm}$; в d – участок фазовой диаграмма системы NaF-YF_3 ; цветом обозначены области существования кубической (F) и гексагональной (G) фаз соответственно.

химическому синтезу НЧ $\beta\text{-NaRF}_4$ (методы термолиты или высокотемпературного соосаждения прекурсоров в неводных средах, гидро/сольвотермального синтеза [15–17] и т. д.), их производительность не превышает граммовых количеств (в среднем 0.3–0.7 г). Описаны удачные попытки масштабирования методики высокотемпературного соосаждения для НЧ $\beta\text{-NaRF}_4$ на основе «легких» представителей лантаноидного ряда ($R=\text{Gd, Y}$) вплоть до 60 г за синтез [18–20]. Однако для соединений $\beta\text{-NaRF}_4$ на основе «тяжелых» лантаноидов ($R=\text{Er-Lu}$) потенциал масштабирования синтеза ограничивается особенностями их полиморфизма. Нуклеация на начальном этапе синтеза НЧ α -фазы, термодинамическая стабильность которой возрастает с увеличением порядкового номера Z иона R^{3+} , и замедленная кинетика фазового полиморфного $\alpha \rightarrow \beta$ превращения, протекающего при высоких ($\sim 320\text{--}330^\circ\text{C}$) температурах и продолжительном синтезе (60–120 мин), определяют тенденцию кристаллизации частиц $\beta\text{-NaRF}_4$ субмикронного и микронного размерных диапазонов или образцов смешанного фазового состава [15, 16]. К тому же при увеличении массогабаритных параметров процесса снижение эффективности процессов тепло- и массопереноса негативно влияет на дисперсность полученных объектов. В рамках технологии «сверху вниз» простой и экологичный метод высокоэнергетического помола исходных объемных материалов имеет перспективы крупномасштабного производства однофазных НЧ, но

полидисперсность и морфологическое несовершенство существенно ограничивает возможности использования полученных помолом нанобъектов в биотехнологических процессах и наносенсорике. Кроме того, существуют дополнительные сложности получения фторидных НЧ данным методом, связанные с их склонностью к механо-гидролизу, возможностью загрязнения целевого продукта материалами размольной гарнитуры и времязатратностью процесса помола [1].

Таким образом, разработка простых и универсальных подходов к масштабируемому синтезу многофункциональных ФЛ наноматериалов на основе кристаллических матриц $\beta\text{-Na(Yb, Lu)F}_4$, легированных ионами РЗЭ, с требуемыми размерными, морфологическими и структурными характеристиками является крайне актуальной задачей для расширения их потенциала практического применения и дальнейшего развития нанопотоники [14].

Результаты и обсуждение

Масштабный синтез фторидных НЧ $\beta\text{-NaRF}_4$ методом высокоэнергетического помола

Метод высокоэнергетического помола успешно применялся как для механохимического синтеза различных

бинарных и сложных фторидов щелочных, щелочно- и редкоземельных металлов из индивидуальных компонентов для задач твердой ионики и фотоники [21, 22], так и для получения ФЛ НЧ фторидов путем нанонизации исходных объемных моно- и поликристаллов или микропорошков, полученных твердофазным синтезом [23, 24]. Однако, наряду с описанными выше причинами, сравнительно низкий массовый выход наноразмерной фракции не позволил обеспечить широкого распространения методов механохимии и механического диспергирования для синтеза данного класса соединений.

Результаты апробации метода высокоэнергетического помола в планетарной шаровой мельнице для получения НЧ $\beta\text{-NaRF}_4$, легированных ионами РЗЭ, представлены в работе [25]. В рамках данного метода были изучены несколько подходов к получению НЧ: 1) механохимический синтез (МС) из соответствующих фторидных компонентов и 2) высокоэнергетический помол (ВП) объемных поликристаллических слитков $\beta\text{-NaYF}_4\text{:Yb(20%)/Er(2%)}$, полученных методом вертикальной направленной кристаллизации из расплава. Оптимизацию экспериментальных параметров процесса проводили путем варьирования продолжительности помола (от 4 до 14 ч для МС и от 1.5 до 16 ч для ВП) и среды проведения процесса («сухой» и «мокрый» в присутствии олеиновой кислоты для ВП). В качестве модельного объекта было выбрана матрица $\beta\text{-NaYF}_4$.

Согласно данным рентгенофазового анализа (РФА) (рис. 2а), в процессе механосинтеза исходных фторидов однофазных образцов $\beta\text{-NaYF}_4$ получить не удалось даже при максимальной продолжительности механического помола (до 14 ч). Наличие на рентгенограмме сигналов от исходного порошка YF_3 (пр. гр. $Pnma$), гексагональной β - (пр. гр. $R\bar{6}_3/m$) и кубической α - (пр.

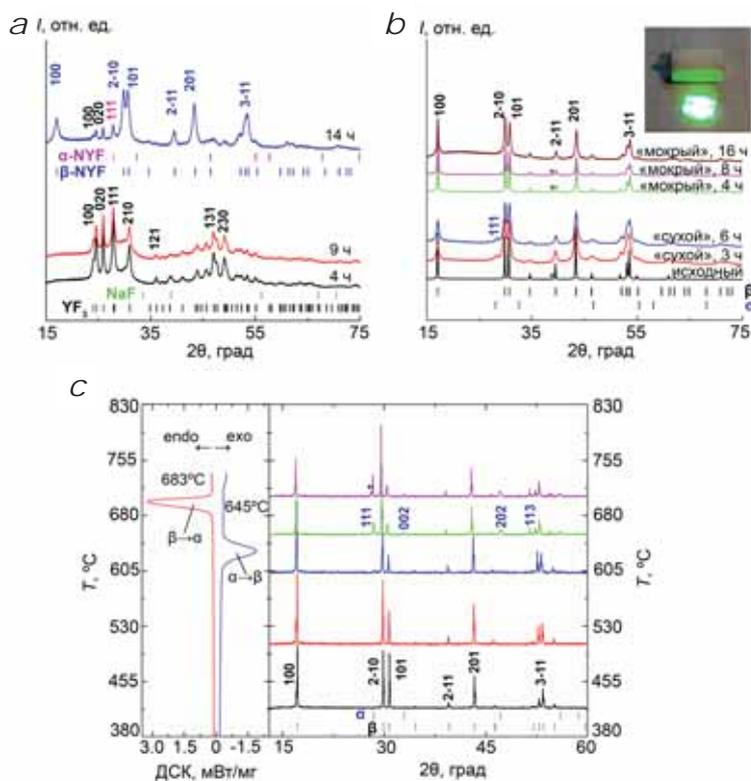


Рис. 2. Рентгенограммы образцов, полученных в результате: механосинтеза из исходных фторидов (а), «сухого» и «мокрого» помола (б) при различной продолжительности процесса; внешний вид поликристаллического слитка состава $\beta\text{-NaYF}_4\text{:Yb(20%)/Er(2%)}$ при возбуждении ИК-излучением ($\lambda=978$ нм) показан во вставке. Указаны положения рефлексов брэгговского отражения для пр. гр. $Pnma$ (YF_3), $R\bar{6}_3/m$ ($\beta\text{-NaYF}_4$) и $Fm\bar{3}m$ ($\alpha\text{-NaYF}_4$), звездочками отмечены рефлексы NaF ; с – ДСК кривые и рентгенограммы кристаллов $\beta\text{-NaYF}_4\text{:Yb(20%)/Er(2%)}$, полученные при отжиге в температурном диапазоне $400^\circ\text{C} < T < 700^\circ\text{C}$. Рефлекс соответствующий фазе YOF , отмечен звездочкой.

гр. $Fm\bar{3}m$) фаз NaYF_4 обусловлено неполнотой протекания как механохимической реакции $\text{NaF} + \text{YF}_3$, так и полиморфного $\alpha \rightarrow \beta$ -перехода для соединения NaYF_4 .

При «сухом» помоле поликристаллов $\beta\text{-NaYF}_4\text{:Yb(20\%)/Er(2\%)}$ наблюдается их фазовая $\beta \rightarrow \alpha$ -трансформация с преимущественным содержанием гексагональной фазы $\beta\text{-NaYF}_4$ (рис. 2b), однако временной зависимости изменения количества α -фазы в смеси не обнаружено. Согласно данным дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и высокотемпературного РФА (рис. 2c), граница температурной устойчивости β -фазы составляет 650°C , что коррелирует с данными [26]. Таким образом, наблюдаемый фазовый переход может быть обусловлен как нестабильностью соединения $\beta\text{-NaRF}_4$ при повышенных локальных давлениях, развивающихся в процессе ударного воздействия [27], так и повышенных температурах, которые могут достигать $\sim 1000^\circ\text{C}$ в местах контакта мелких тел.

В случае «мокрого» помола слитка в среде олеиновой кислоты структурных изменений образца не наблюдается даже при увеличении длительности помола до 16 ч. Успешный переход исходного кристаллического микропорошка в наносостояние подтвержден результатами сканирующей (СЭМ) и просвечивающей (ПЭМ) электронной микроскопии (рис. 3a–c). Средний размер полученных в результате помола частиц нерегулярной формы уменьшается от 150 нм (4 ч) до 30 нм (за 16 ч помола).

Для частиц, полученных при большей продолжительности помола, наблюдается более узкое их размерное распределение с преобладанием частиц наноразмерной фракции, что подтверждается повышением седиментационной устойчивости коллоидов НЧ 16-часового помола (рис. 3d). Мы предполагаем, что наличие в системе жидких по-

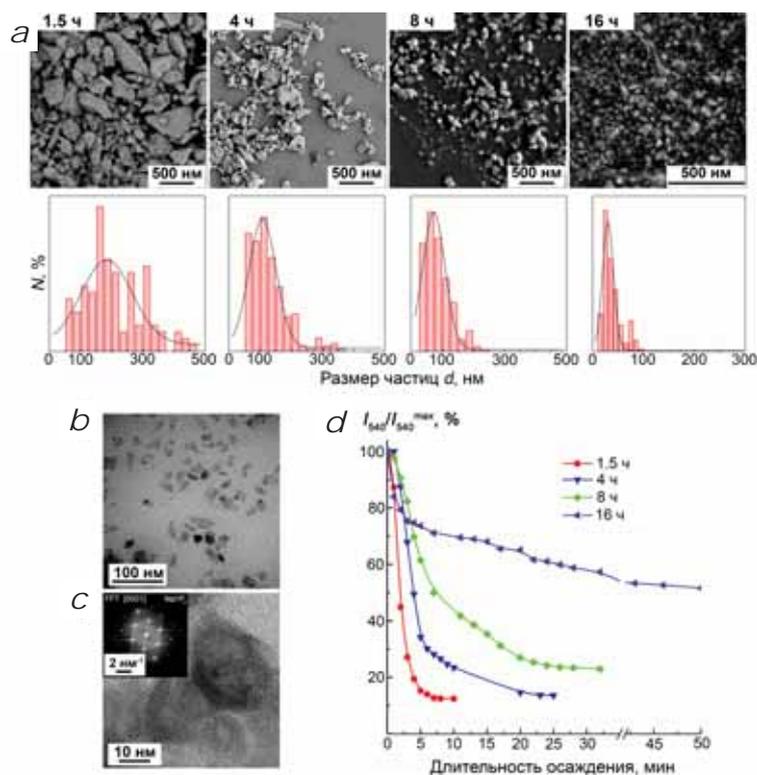


Рис. 3. а – СЭМ-изображения и соответствующие гистограммы размерного распределения частиц $\beta\text{-NaYF}_4\text{:Yb(20\%)/Er(2\%)}$, полученные при различной продолжительности «мокрого» помола; ПЭМ- (b) и ВРЭМ-изображение с соответствующим изображением преобразования Фурье, зарегистрированным вдоль направления [0001], НЧ $\beta\text{-NaYF}_4\text{:Yb(20\%)/Er(2\%)}$ (c), полученных в результате 16-часового помола; d – зависимость интенсивности ФЛ коллоидов частиц в гексане ($\lambda = 540$ нм) от продолжительности механического помола.

верхностно-активных веществ способствует более тонкому нанопомолу порошков $\beta\text{-NaYF}_4\text{:Yb(20\%)/Er(2\%)}$ без проявления каких-либо его фазовых трансформаций за счет улучшения процессов теплопереноса от частиц к жидкости, позволяя предотвратить сильный локальный перегрев при механическом воздействии, и стабилизировать поверхность измельчаемых частиц, препятствуя их агрегированию. Массовый выход наноразмерной (до 50–70 нм) фракции частиц после процедуры седиментации варьируется в пределах 40–50% от начальной загрузки, что составляет $\sim 2\text{--}2.5$ г. Вероятно, данный подход позволяет получить НЧ с более узким размерным распределением путем дальнейшего увеличения длительности механического помола. Однако целесообразность увеличения длительности помола может оказаться сомнительной вследствие повышения рисков загрязнения конечного продукта материалами размольной гарнитуры. Представленный подход был успешно адаптирован для получения перспективных с точки зрения спектрально-люминесцентных характеристик НЧ на основе моноклинной матрицы BaY_2F_8 , технологические возможности синтеза которой в наносостоянии химическими методами ограничены [28].

Процедура пассивации поверхности НЧ $\beta\text{-NaYF}_4\text{:Yb(20\%)/Er(2\%)}$, полученных методом механо-диспергирования, для снижения безызлучательных по-

тер энергии на приповерхностных дефектах, реализуемая путем термической обработки нанодисперсии в присутствии прекурсоров Na и РЗЭ при температурах 300–320°C в среде высококипящих растворителей, приводит к трансформации их морфологии от нерегулярной (рис. 3b) до правильной формы, близкой к гексагональной, которая задается кристаллической структурой, со средними размерами 50–90 нм и значительному росту интенсивности апконверсионной ФЛ (рис. 4). Таким образом, комбинация методов высокоэнергетического помола и высокотемпературного разложения трифторацетатных прекурсоров позволяет увеличить выход конечного продукта до 5 г за синтез, что уже может быть перспективным для массового производства этих НЧ.

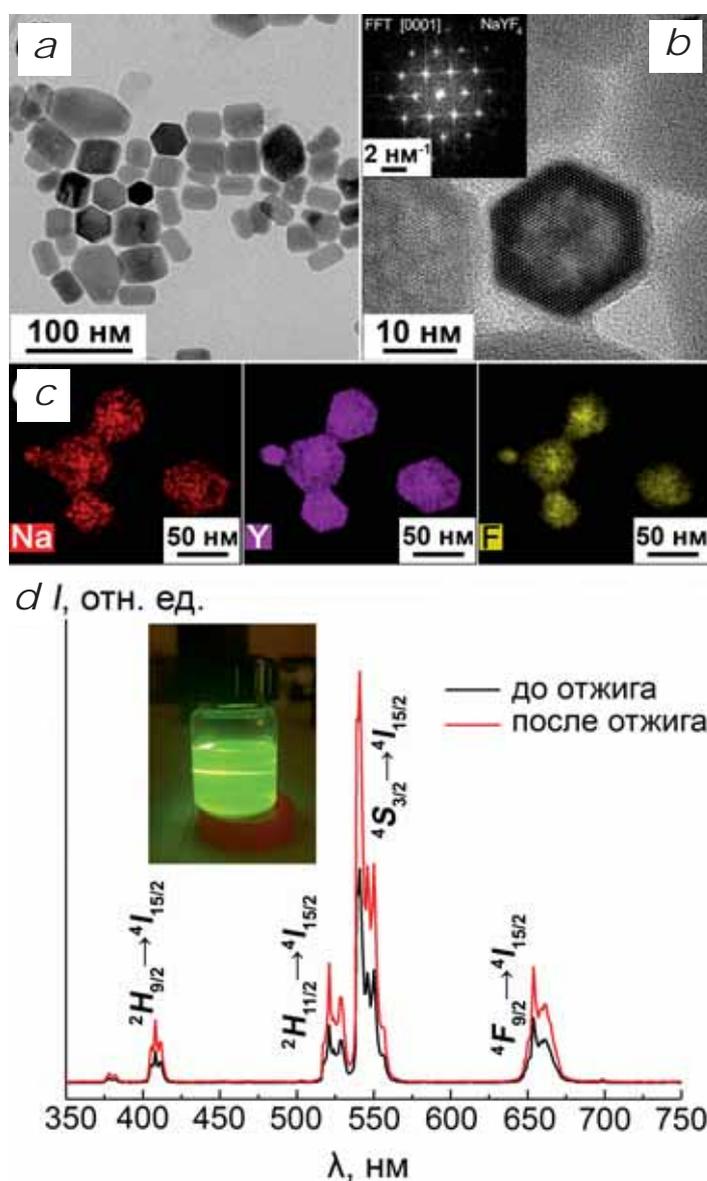


Рис. 4. а – ПЭМ- и ВРЭМ-изображения с соответствующей диаграммой синтеза Фурье, зарегистрированной вдоль направления [0001]; б – фракции НЧ β - NaYF_4 :Yb(20%)/Er(2%) 16-часового помола после термообработки; в – изображения элементного картирования: Na L-линия (красный), Y L-линия (фиолетовый), F K-линия (желтый); д – интенсивная зеленая люминесценция и спектры ФЛ ($\lambda_{\text{возб}}=978$ нм) коллоидов НЧ 16-часового помола до и после процедуры термообработки.

Масштабный синтез фторидных НЧ β - NaRF_4 методом гетерогенной кристаллизации

Получение однофазных частиц β - $\text{Na}(\text{Yb}, \text{Lu})\text{F}_4$, содержащих ионы «тяжелых» лантаноидов, в наносостоянии протекает в более жестких экспериментальных условиях, в том числе при значительных отклонениях мольного состава прекурсоров $\text{Na}^+:\text{R}^{3+}:\text{F}^-$ от номинальной стехиометрии конечного соединения, что приводит к образованию большого количества побочных примесных продуктов (например, фторида натрия), сепарация которых от целевой фазы является нетривиальной и трудоемкой задачей или требует обязательного применения высокотехнологичного дорогостоящего оборудования [16, 29, 30]. В связи с этим перспективным направлением исследований является переход от гомогенной массовой кристаллизации к двухстадийной стратегии получения наночастиц β - $\text{Na}(\text{Yb}, \text{Lu})\text{F}_4$ методом гетерогенной кристаллизации на ультрамелких (размером 3–5 нм) оптически инертных нанозатравках β - NaYF_4 путем эпитаксиального наращивания на их поверхность слоев β - NaRF_4 , легированных ионами РЗЭ (рис. 5а).

Наличие в реакционной среде затравок гексагональной фазы позволит стабилизировать процесс кристаллизации целевой фазы за счет значительного снижения энергетического барьера ΔG и ускорения кинетики фазового $\alpha \rightarrow \beta$ перехода, не требуя избыточного количества прекурсоров. Уменьшение размерности нанозатравок диктуется как минимальным искажением итогового катионного состава НЧ, так и снижением размерности получаемых частиц вплоть до 10 нм, что востребовано в медицинских *in vivo* приложениях.

На начальном этапе синтезировали ультрамелкие нанокристаллы-затравки β - NaYF_4 методом высокотемпературного соосаждения путем варьирования катионного

состава матрицы (солегирирование ионами Gd^{3+}) и продолжительности синтеза. Методами РФА и ПЭМ было показано, что обеспечение мольного соотношения прекурсоров $n(Y^{3+}):n(Gd^{3+})=1:1$ и выдержка реакционной смеси в течение 15 минут соответствуют наиболее благоприятным условиям кристаллизации монодисперсных НЧ гексагональной фазы с размером ~ 4 нм, которые в последующем использовали в качестве исходных нанозатравок (рис. 5b–d). Необходимые нанозатравки могут быть также получены методом высокоэнергетического помола с последующим отделением фракции нужного размера с помощью седиментации.

На втором этапе проводилось эпитаксиальное наращивание на поверхность полученных затравок слоев $\beta-NaF_4$, легированных ионами РЗЭ. Надежность методики гетерогенной кристаллизации была подтверждена пробными экспериментами по наращиванию слоев $\beta-NaF_4$ на нанозатравках $\beta-NaYF_4:Gd(50\%)$ различного химического состава. Для нанесения каждой оболочки использовали эквимольное соотношение прекурсоров $n(Na^+):n(R^{3+})=1:1$. Суммарное соотношение количества прекурсоров, использованных для нанесения оболочки, и нанозатравок $\beta-NaYF_4:Gd(50\%)$ $n_{\text{прек}}:n_{\text{затр}}$ варьировалось в диапазоне от 2:1 до 230:1. Рентгенограммы полученных многослойных структур (рис. 6a) индицируются в пр. гр. $R\bar{6}_3/m$ без проявления каких-либо рефлексов от примесных фаз. Результаты ПЭМ и энергодисперсионного анализа выращенных на затравках НЧ при нанесении четырех оболочек, представленные на (рис. 6b,c), продемонстрировали их успешное наращивание на исходные нанозатравки и формирование монодисперсных гексагональных структур со средним размером 26 нм. Структурные и размерные данные полученных

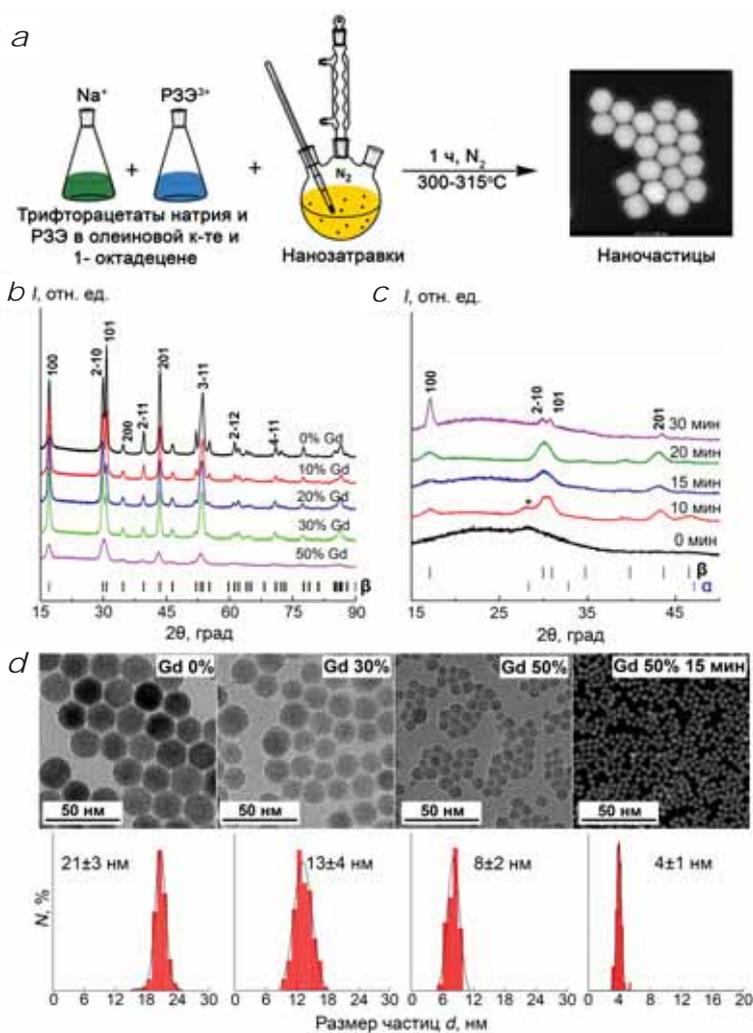


Рис. 5. а – Упрощенная схема методики гетерогенной кристаллизации НЧ $\beta-NaF_4$ на нанозатравках $\beta-NaYF_4:Gd(50\%)$; б – рентгенограммы нанозатравок $\beta-NaY_{1-x}Gd_xF_4$, полученных при различном уровне легирования ионами Gd^{3+} ; в – рентгенограммы нанозатравок $\beta-NaYF_4:Gd(50\%)$, полученных при различной продолжительности синтеза; д – ПЭМ-изображения и соответствующие гистограммы размерного распределения нанозатравок, полученных при варьировании их химического состава и продолжительности синтеза.

многослойных структур представлены в табл. 1. Полученная зависимость среднего размера НЧ от соотношения $n_{\text{прек}}:n_{\text{затр}}$ (рис. 6d), которая аппроксимируется формулой:

$$d=42.940-37.679 \cdot \exp\left[-0.013 \cdot \left(\frac{n_{\text{прек}}}{n_{\text{затр}}}\right)\right]$$

(где d – ОКР, нм; $n_{\text{прек}}$ – содержание прекурсоров натрия и РЗЭ для нанесения оболочки; $n_{\text{затр}}$ – содержание нанозатравок $\beta-NaYF_4:Gd(50\%)$, моль), обеспечивает возможность контролируемого синтеза данного класса наночастиц в широком размерном диапазоне, позволяя исключить любое влияние различных параметров эксперимента.

Масштабный синтез фторидных НЧ со структурой «нанозатравка–активное ядро–инертная оболочка» пред-

Таблица 1. Рентгенографические параметры многослойных НЧ, выращенных на нанозатравках $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Gd}(50\%)$

№ п/п	Состав оболочки	$\frac{\sum n_{\text{прек}}}{n_{\text{затр}}}$	Параметры решетки, Å	ОКР, нм
			$R6_3/m$	
1	$\beta\text{-NaYF}_4:\text{Gd}(50\%)$	0	$a=6.004(1), c=3.540(1)$	4.5
2	$\beta\text{-NaLuF}_4:\text{Er}(20\%)$	2	$a=5.948(1), c=3.459(1)$	6
3	$\beta\text{-NaYbF}_4$	8	$a=5.951(5), c=3.469(3)$	10
4	$\beta\text{-NaYF}_4$	34	$a=5.973(2), c=3.496(1)$	19
5	$\beta\text{-NaYbF}_4:\text{Gd}(40\%)/\text{Tm}(1\%)$	69	$a=5.984(3), c=3.508(2)$	28
6	$\beta\text{-NaNdF}_4$	121	$a=6.036(1), c=3.550(1)$	34
7	$\beta\text{-NaYF}_4$	231	$a=6.014(5), c=3.555(3)$	42

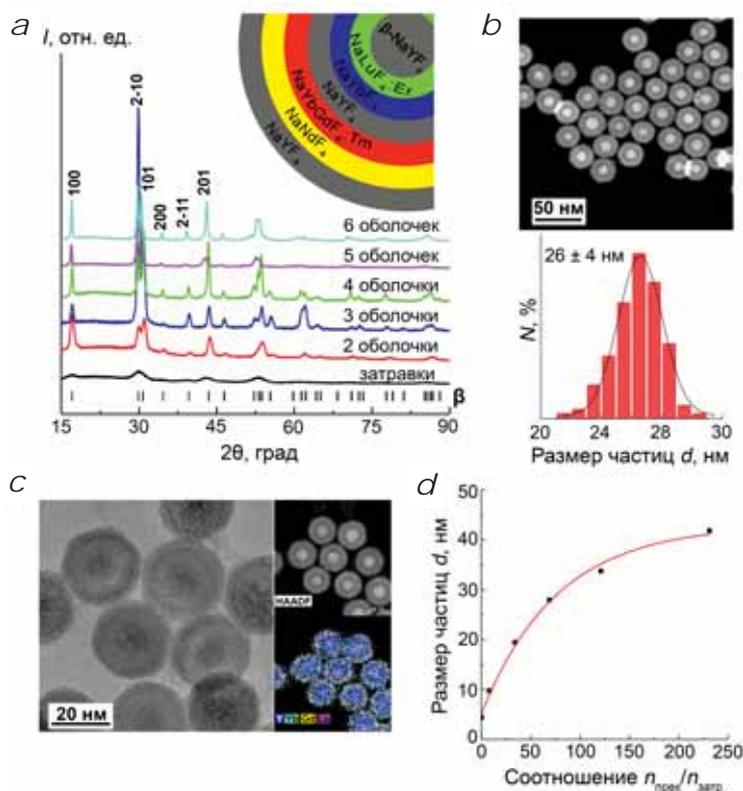


Рис. 6. а – Рентгенограммы НЧ, полученных в результате нанесения на нанозатравки $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Gd}(50\%)$ шести оболочек, схематическое изображение полученной многослойной структуры и химический состав оболочек приведены во вставке; б – ПРЭМ-изображение НЧ после нанесения четырех эпитаксиальных оболочек и соответствующая гистограмма размерного распределения; в – ВРЭМ- и ПРЭМ-изображения НЧ после нанесения четырех эпитаксиальных оболочек и соответствующие изображения элементного картирования: Y L-линия (синий), Yb M-линия (голубой); Gd L-линия (желтый), Lu L-линия (сиреневый); д – зависимость размера НЧ от соотношения $n_{\text{прек}}/n_{\text{затр}}$.

ложенным выше методом гетерогенной кристаллизации был реализован на примере НЧ состава $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Gd}(50\%)$ – $\text{NaYbF}_4:\text{Tm}(0.6\%)$ – NaLuF_4 . Исходя из полученной ранее зависимости для получения НЧ заданного состава со средним размером кристаллитов (ОКР) 30–35 нм и теоретическим массовым выходом ~50 г были пропорционально увеличены массогабаритные параметры синтеза (за-

грузки прекурсоров и объем реакционной среды). Согласно данным РФА и ПЭМ, за один технологический процесс, который составил 6 ч синтеза, было получено 49.5 г монодисперсных НЧ $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Gd}(50\%)$ – $\text{NaYbF}_4:\text{Tm}(0.6\%)$ – NaLuF_4 «бобовидной» формы со средними размерами 39×27 нм и выходом ~97 масс.% относительно теоретического (рис. 7). Значительное увеличение продолжительности эксперимента относительно стандартных показателей объясняется снижением эффективности процессов тепло- и массопереноса вследствие значительного увеличения ее объема и загрузки прекурсоров, что, в свою очередь, требует тщательного контроля перемешивания реакционной смеси. Таким образом, двухстадийный метод гетерогенной кристаллизации обеспечивает возможности крупномасштабного синтеза данного класса соединений с контролируемой морфологией, кристаллической структурой, однородными спектрально-оптическими свойствами и расширенной функциональностью. В отличие от приведенных выше методов масштабируемого синтеза НЧ на основе матрицы $\beta\text{-NaGdF}_4$, данный методологический подход является универсальным и может применяться для соединений всего лантаноидного ряда.

Заключение

В данной работе представлены подходы к высокопроизводительному синтезу люминесцентных НЧ β - NaRF_4 ($R=\text{Y, Yb, Lu}$), легированных ионами РЗЭ, методами высокоэнергетического помола исходных объемных и гетерогенной кристаллизации. Показано, что методика механо-синтеза из отдельных фторидных компонентов является малоэффективной для получения однофазных НЧ β - NaRF_4 вследствие высокой продолжительности процесса и неполноты протекания реакции. Методика «сухого» помола поликристаллических буль β - $\text{NaYF}_4:\text{Yb}(20\%)/\text{Er}(2\%)$ приводит к их фазовой $\beta \rightarrow \alpha$ трансформации, что обусловлено метастабильностью β -фазы при повышенных локальных давлениях и температуре, развивающихся при механическом воздействии. Высокоэнергетический помол поликристаллических образцов в присутствии олеиновой кислоты, экологичный и простой с технологической точки зрения, обеспечивает получение однофазных НЧ в наноразмерном диапазоне до 2.5 г конечного продукта за один экспериментальный цикл, что значительно превышает массовый выход существующих стандартных химических методов синтеза таких материалов, с перспективой дальнейшего масштабирования. Последующее покрытие НЧ инертной оболочкой обеспечивает значительное улучшение их ФЛ характеристик.

В рамках подхода «снизу вверх» были оптимизированы условия получения ультрамелких (4 нм) нанозатравок β - $\text{NaYF}_4:\text{Gd}(50\%)$ методом высокотемпературного соосаждения в безводной инертной среде. Пока-

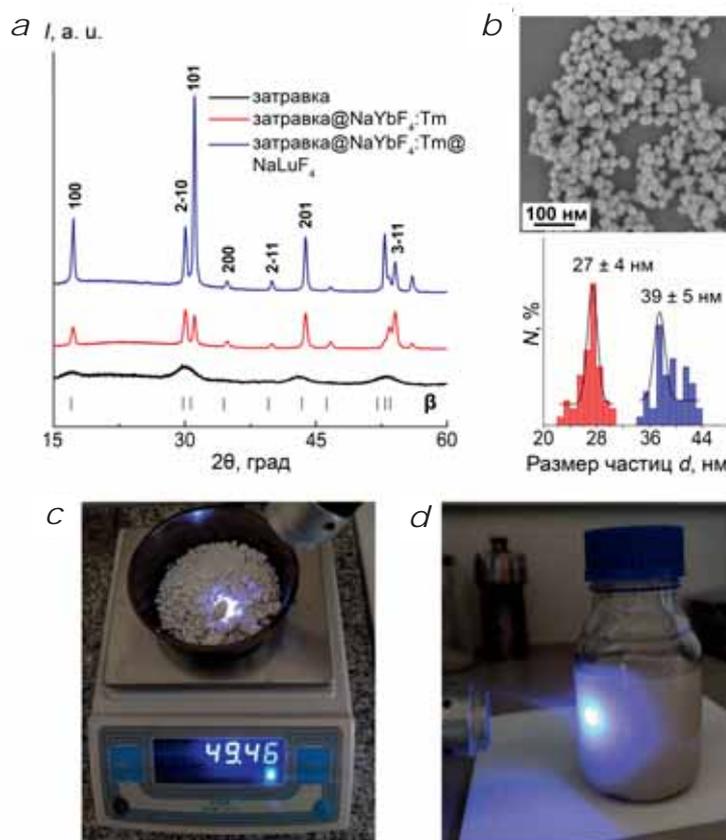


Рис. 7. а – рентгенограммы НЧ $\text{NaYbF}_4:\text{Tm}(0.6\%)$ и β - $\text{NaYbF}_4:\text{Tm}(0.6\%)$ - NaLuF_4 , выращенных на нанозатравках β - $\text{NaYF}_4:\text{Gd}(50\%)$; б – ПЭМ-изображение НЧ β - $\text{NaYF}_4:\text{Gd}(50\%)$ - $\text{NaYbF}_4:\text{Tm}(0.6\%)$ - NaLuF_4 ; внешний вид в – сухого порошка и д – коллоида в гексане НЧ β - $\text{NaYF}_4:\text{Gd}(50\%)$ - $\text{NaYbF}_4:\text{Tm}(0.6\%)$ - NaLuF_4 при возбуждении излучением с $\lambda=978$ нм.

зано, что нанозатравки стабилизируют процесс синтеза НЧ β - NaRF_4 даже на основе «тяжелых» лантаноидов, которые в настоящее время трудно получить с помощью традиционных синтетических подходов. Это открывает возможности направленного синтеза НЧ с заданными и контролируруемыми структурными и спектрально-люминесцентными свойствами в широком размерном диапазоне. На данный момент увеличение массогабаритных параметров процесса позволяет синтезировать до 50 г монодисперсных НЧ на основе матрицы β - NaYbF_4 , что открывает перспективы для их крупномасштабного производства и более интенсивного внедрения в фотонику и биотехнологию в качестве люминесцентных меток видимого и ближнего ИК-диапазона.

Целью дальнейших изысканий остается оптимизация катионного состава матрицы β - NaRF_4 и легирующих компонентов, обеспечивающих максимальную квантовую эффективность НЧ, а также поиск альтернативных кристаллических матриц, более технологичных с точки зрения их синтеза в наносостоянии и улучшенными показателями ФЛ характеристик.

Литература

1. Д.Н. Каримов, П.А. Демина, А.В. Кошелев, В.В. Рочева, А.В. Сокоиков, А.Н. Генералова, В.П. Зубов, Е.В. Хайдуков, М.В. Ковальчук, В.Я. Панченко
Российские нанотехнологии, 2020, 15(6), 699.
DOI: 10.1134/S1992722320060114
2. Z. Di, B. Liu, J. Zhao, Z. Gu, Y. Zhao, L. Li
Sci. Adv., 2020, 6(25), eaba9381. DOI: 10.1126/sciadv.aba9381.
3. V.V. Rocheva, A.V. Koroleva, A.G. Savelyev, K.V. Khaydukov, A.N. Generalova, A.V. Nechaev, A.E. Guller, V.A. Semchishen, B.N. Chichkov, E.V. Khaydukov
Sci. Rep., 2018, 8(1), 3663. DOI: 10.1038/s41598-018-21793-0.
4. Y. Zhou, S. Wu, F. Wang, Q. Li, C. He, N. Duan, Z. Wang
Chemosphere, 2020, 238, 124648.
DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.124648.
5. S. Liu, L. Yan, Q. Li, J. Huang, L. Tao, B. Zhou
J. Chem. Eng., 2020, 397, 125451. DOI: 10.1016/j.cej.2020.125451.
6. X. Zhai, J. Li, S. Liu, X. Liu, D. Zhao, F. Wang, D. Zhang, G. Qin, W. Qin
Opt. Mater. Express, 2013, 3(2), 270.
DOI: 10.1364/OME.3.000270.
7. S. Hao, Y. Shang, D. Li, H. Ágren, C. Yang, G. Chen
Nanoscale, 2017, 9(20), 6711. DOI: 10.1039/c7nr01008g.
8. A. Nadort, J. Zhao, E.M. Goldys
Nanoscale, 2016, 8(27), 13099. DOI: 10.1039/C5NR08477F.
9. П.П. Федоров, С.В. Кузнецов, В.В. Воронов, И.В. Яроцкая, В.В. Арбенина
Журнал неорганической химии, 2008, 53(11), 1802.
10. A. Aebischer, M. Hostettler, J. Hauser, K. Krämer, T. Weber, H.U. Güdel, H.B. Bürgi
Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 2006, 45(17), 2802.
DOI: 10.1002/anie.200503966
11. Q. Liu, Y. Sun, T. Yang, W. Feng, C. Li, F. Li
J. Am. Chem. Soc., 2011, 133(43), 17122.
DOI: 10.1021/ja207078s.
12. X. Zhai, S. Liu, Y. Zhang, G. Qin, W. Qin
J. Mater. Chem. C, 2014, 2(11), 2037.
DOI: 10.1039/C3TC31760A.
13. B. Shen, S. Cheng, Y. Gu, D. Ni, Y. Gao, Q. Su, W. Feng, F. Li
Nanoscale, 2017, 9(5), 1964. DOI: 10.1039/C6NR07687D.
14. П.А. Демина, К.В. Хайдуков, В.В. Рочева, Р.А. Акасов, А.Н. Генералова, Е.В. Хайдуков
Фотоника, 2022, 16(8), 600.
DOI: 10.22184/1993-7296.FRos.2022.16.8.600.602.
15. H.X. Mai, Y.W. Zhang, R. Si, Z.G. Yan, L.D. Sun, L.P. You, C.H. Yan
J. Am. Chem. Soc., 2006, 128(19), 6426. DOI: 10.1021/ja060212h.
16. R. Shi, X. Ling, X. Li, L. Zhang, M. Lu, X. Xie, L. Huang, W. Huang
Nanoscale, 2017, 9(36), 13739. DOI: 10.1039/C7NR04877G.
17. M. Jalili, S. Basatani, M. Ghahari, E. Mohajerani
Adv. Powder Technol., 2018, 29(4), 855.
DOI: 10.1016/j.apt.2018.01.002.
18. S. Wilhelm, M. Kaiser, C. Würth, J. Heiland, C. Carrillo-Carrion, V. Muhr, O.S. Wolfbeis, W.J. Parak, U. Resch-Genger, T. Hirsch
Nanoscale, 2015, 7(4), 1403. DOI: 10.1039/C4NR05954A.
19. W. You, D. Tu, W. Zheng, X. Shang, X. Song, S. Zhou, Y. Liu, R. Li, X. Chen
Nanoscale, 2018, 10(24), 11477. DOI: 10.1039/C8NR03252A.
20. X. Zhang, Z. Guo, X. Zhang, L. Gong, X. Dong, Y. Fu, Q. Wang, Z. Gu
Sci. Rep., 2019, 9(1), 5212. DOI: 10.1038/s41598-019-41482-w.
21. A. Duvel, J. Bednarcik, V. Sepelak, P. Heitjans
J. Phys. Chem. C, 2014, 118(13), 7117. DOI: 10.1021/jp410018t.
22. И.И. Бучинская, Н.А. Ивановская
Кристаллография, 2020, 65(6), 972.
DOI: 10.31857/S0023476120060107
23. D. Yuan, G.S. Yi, G.M. Chow
J. Mater. Res., 2009, 24(6), 2042. DOI: 10.1557/jmr.2009.0258.
24. D.N. Patel, S.S. Sarkisov, A.M. Darwish, J. Ballato
Opt. Express, 2016, 24(18), 21147. DOI: 10.1364/OE.24.021147.
25. A.V. Koshelev, V.V. Grebenev, N.A. Arkharova, A.A. Shiryaev, D.N. Karimov
CrystEngComm, 2023, 25(33), 4745. DOI: 10.1039/D3CE00642E.
26. T. Laihininen, M. Lastusaari, L. Pihlgren, L.C. Rodrigues, J. Hölsä
J. Therm. Anal., 2015, 121, 37. DOI: 10.1007/s10973-015-4609-x.
27. A. Grzechnik, P. Bouvier, M. Mezouar, M.D. Mathews, A.K. Tyagi, J. Köhler
J. Solid State Chem., 2002, 165(1), 159.
DOI: 10.1006/jssc.2001.9525.
28. A.V. Koshelev, N.A. Arkharova, K.V. Khaydukov, M.S. Seyed Dorraji, D.N. Karimov, V.V. Klechkovskaya
Crystals, 2022, 12(5), 599. DOI: 10.3390/cryst12050599.
29. D. Zhang, Y. Dong, D. Li, H. Jia, W. Qin
Nano Res., 2021, 14, 4760. DOI: 10.1007/s12274-021-3420-1.
30. Y. Li, Z. Zhou
Chem. Phys. Lett., 2022, 790, 139344.
DOI: 10.1016/j.cplett.2022.139344.

English

Development of Approaches to Mass Synthesis of Luminescent Fluoride Nanomaterials*

Aleksandr V. Koshelev

Shubnikov Institute of Crystallography, KCC&Ph,
NRC Kurchatov Institute
59, bld. 1, Leninsky Ave., Moscow, 119333, Russia
avkoshelev03@gmail.com

Denis N. Karimov

Shubnikov Institute of Crystallography, KCC&Ph,
NRC Kurchatov Institute
59, bld. 1, Leninsky Ave., Moscow, 119333, Russia
dnkarimov@gmail.com

Natalia A. Arkharova

Shubnikov Institute of Crystallography, KCC&Ph,
NRC Kurchatov Institute
59, bld. 1, Leninsky Ave., Moscow, 119333, Russia
natalya.arkharova@yandex.ru

Abstract

Mass synthesis techniques of photoluminescent β - NaRF_4 ($R=\text{Y, Er-Lu}$) nanoparticles by utilizing “top-down” and “bottom-up” technological approaches have been optimized. Technological regimes for high-energy milling of β - NaRF_4 polycrystal ingots fabricated by melt directional crystallization have been developed for the synthesis of particles in the size range up to 100 nm with a mass yield of up to 2.5 g per technological process. The subsequent heat treatment of milling nanoobjects in the presence of appropriate trifluoroacetate precursors in a high-boiling organic solvent medium significantly improves their photoluminescent characteristics due to surface passivation. The synthesis of β - NaRF_4 nanoparticles by heterogeneous crystallization on ultrafine seed crystals has been developed and optimized. This technique allows to stabilize the growth process and solve the observed synthetic difficulties determined by the polymorphism of this kind of compounds. The simplicity and efficiency of the proposed technology for the mass production of β - NaRF_4 nanoparticles based on “heavy” $R=\text{Yb, Lu}$ (up to 50 g per synthesis) with a complex “seed–core–shell” structure in a broad size range with controlled morphological and structural characteristics are demonstrated in detail.

Keywords: nanoparticles, fluorides, rare-earth elements, high-energy milling, thermolysis of precursors, heterogeneous crystallization, photoluminescence.

**The work was financially supported by RFBR (projects 17-00-00118, 18-29-20064, 19-02-00877 and 20-52-56017).*

Images & Tables

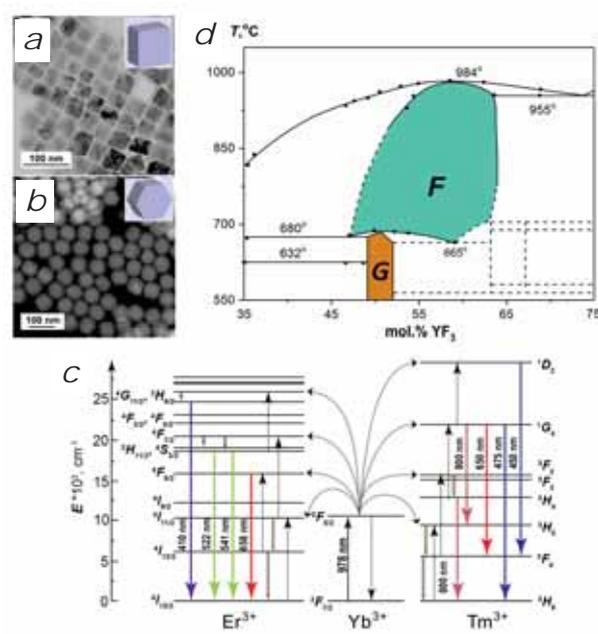


Fig. 1. TEM images of NaF_4 NPs: cubic α - (a) and hexagonal β -phase (b); c – energy transfer mechanism in $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ and $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ ion pairs upon $\lambda=978$ nm excitation; d – phase diagram of the $\text{NaF}-\text{YF}_3$ system; the colors indicate the homogeneity areas of cubic (F) and hexagonal (G) phases, respectively.

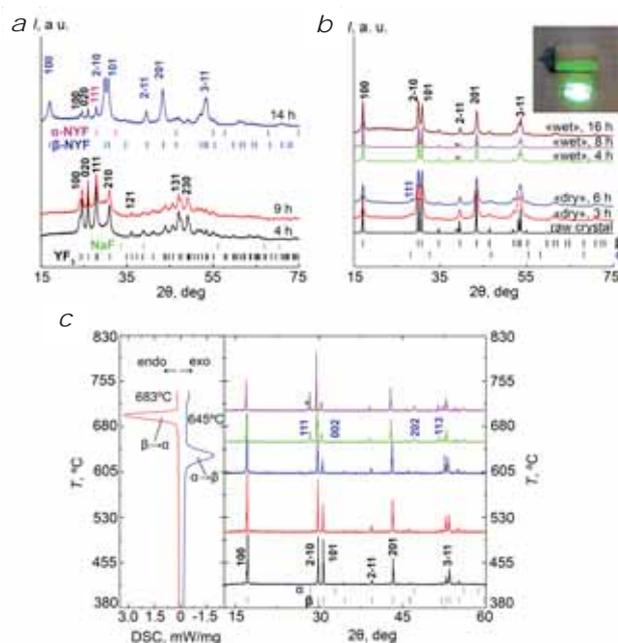


Fig. 2. XRD patterns of samples produced by: mechanical synthesis from initial fluorides (a), “dry” and “wet” milling (b) at different mechanical treatment times; the appearance of β - $\text{NaYF}_4:\text{Yb}(20\%)/\text{Er}(2\%)$ ingot upon IR excitation ($\lambda=978$ nm) is shown in the inset. The Bragg reflection positions for the sp. gr. $Pnma$ (YF_3), $P6_3/m$ (β - NaYF_4) and $Fm\bar{3}m$ (α - NaYF_4) are indicated. The NaF reflections are marked with asterisks; c – DSC curves and XRD patterns of β - $\text{NaYF}_4:\text{Yb}(20\%)/\text{Er}(2\%)$ crystals, annealed in the range $400^\circ\text{C} < T < 700^\circ\text{C}$. The Bragg reflection positions for the sp. gr. $P6_3/m$ (β - NaYF_4) and $Fm\bar{3}m$ (α - NaYF_4) are indicated. The YOF phase signal is marked with an asterisk.

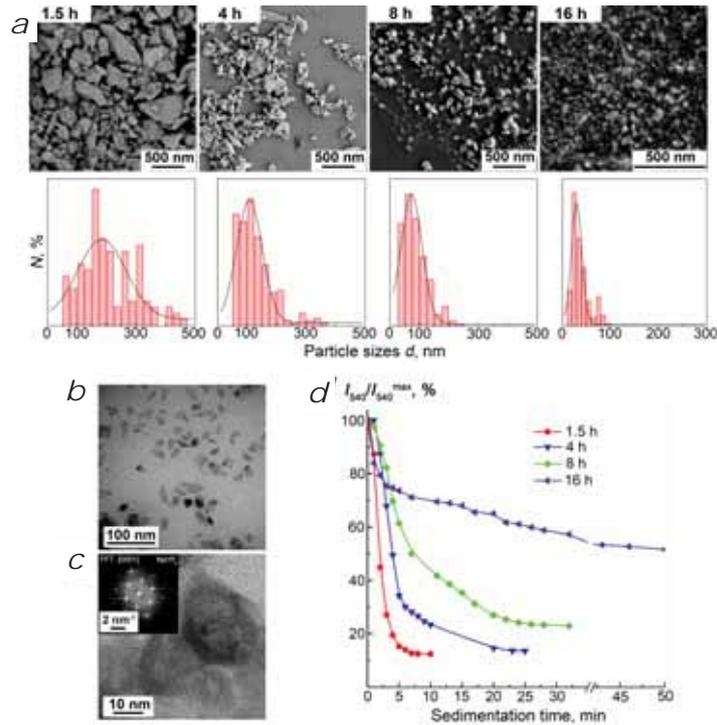


Fig. 3. a – SEM images and corresponding size distribution histograms of β -NaYF₄:Yb(20%)/Er(2%) NPs, fabricated at different “wet” milling time; TEM (b) and HTREM images with the corresponding FFT diagram, recorded along the [0001] direction (c), of β -NaYF₄:Yb(20%)/Er(2%) NPs fabricated at 16-hour milling; d – dependence of the PL intensity ($\lambda=540$ nm) of hexane colloids of particles, produced at different “wet” milling time, on the duration of mechanical milling.

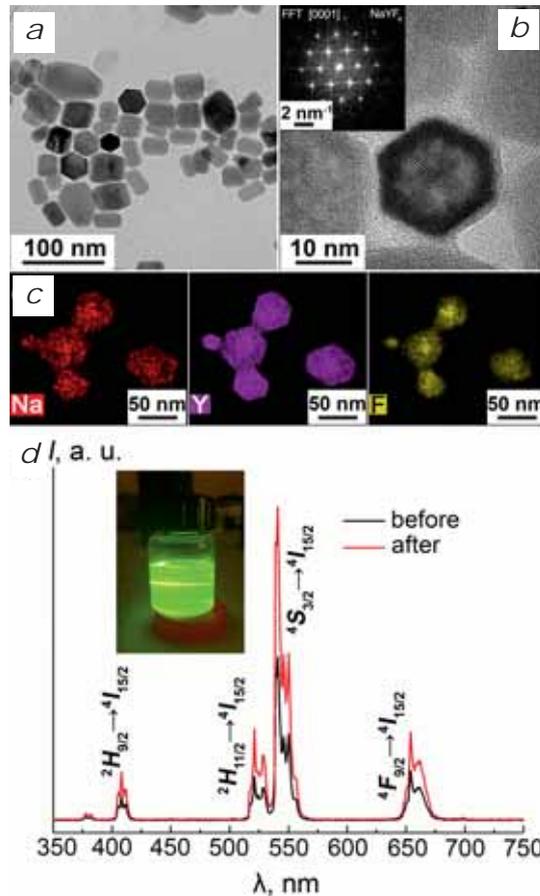


Fig. 4. a – TEM and HRTEM images with the corresponding FFT diagram recorded along the [0001] direction; b – of the 16-h milled β -NaYF₄:Yb(20%)/Er(2%) NPs fraction of after heat treatment; c – elemental mapping images of Na L-line (red), Y L-line (magenta), F K-line (yellow); d – intense green luminescence and PL spectra ($\lambda_{ex}=978$ nm) of 16-hour-milled NPs colloids before and after the heat treatment procedure.

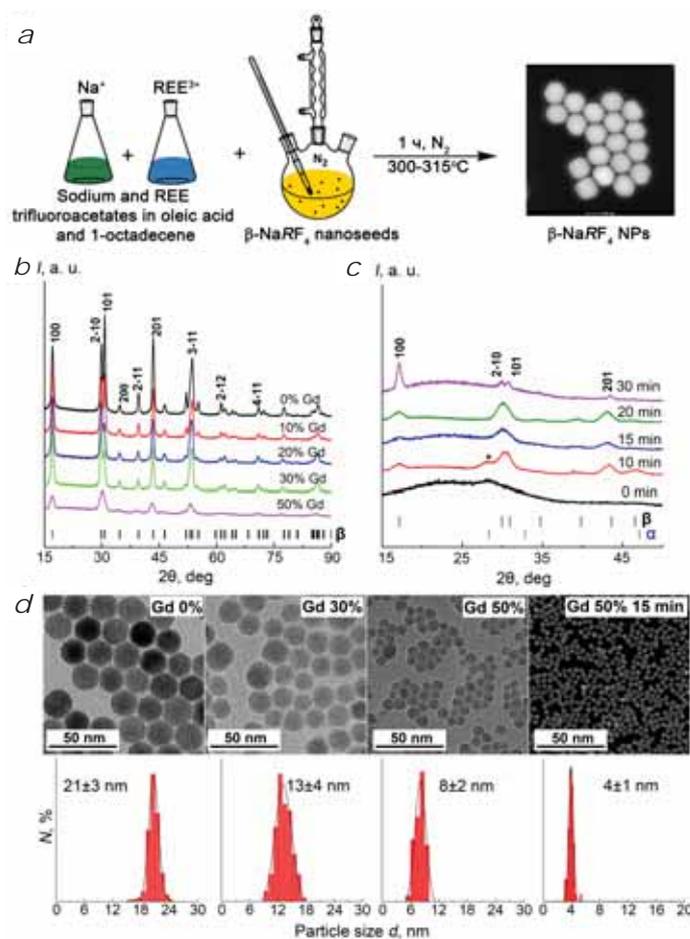


Fig. 5. *a* – Simplified scheme of the heterogeneous crystallization method of $\beta\text{-NaF}_4$ NPs on $\beta\text{-NaY}_{1-x}\text{Gd}_x\text{F}_4$ nanoseeds; *b* – XRD patterns of $\beta\text{-NaY}_{1-x}\text{Gd}_x\text{F}_4$ nanoseeds, synthesized at different Gd^{3+} ion doping levels; *c* – XRD patterns of $\beta\text{-NaY}_4\text{Gd}_{50}$ nanoseeds, synthesized at different synthesis times; *d* – TEM images and corresponding size distribution histograms of nanoseeds, produced by varying their chemical composition and synthesis duration.

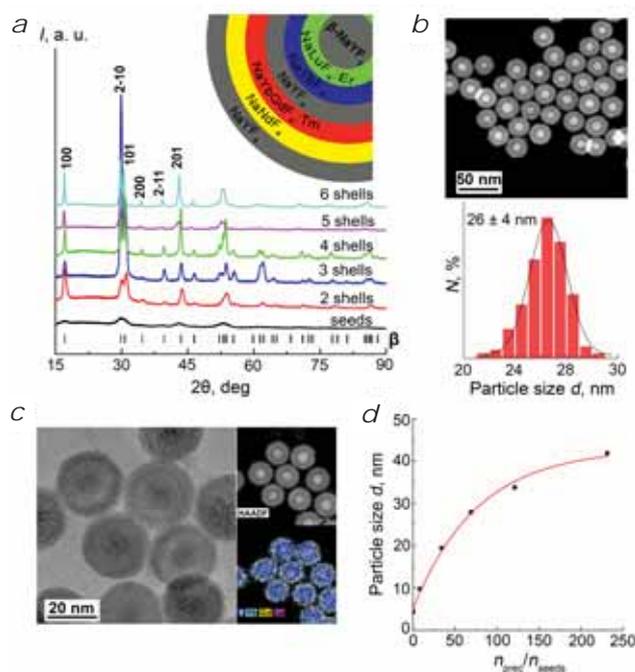


Fig. 6. *a* – XRD patterns of NPs, produced by the growth of 6 shells on $\beta\text{-NaY}_4\text{Gd}_{50}$ nanoseeds; a schematic multilayer structure image and the shell chemical composition given in the inset; *b* – STEM image of NPs after 4 epitaxial shells deposition and the corresponding size distribution histogram; *c* – HRTEM and STEM images of NPs after 4 epitaxial shells deposition and the corresponding elemental mapping images: Y L-line (blue), Yb M-line (cyan), Gd L-line (yellow), Lu L-line (magenta); *d* – dependence of the NPs size on the $n_{\text{prec}}/n_{\text{seeds}}$ ratio.

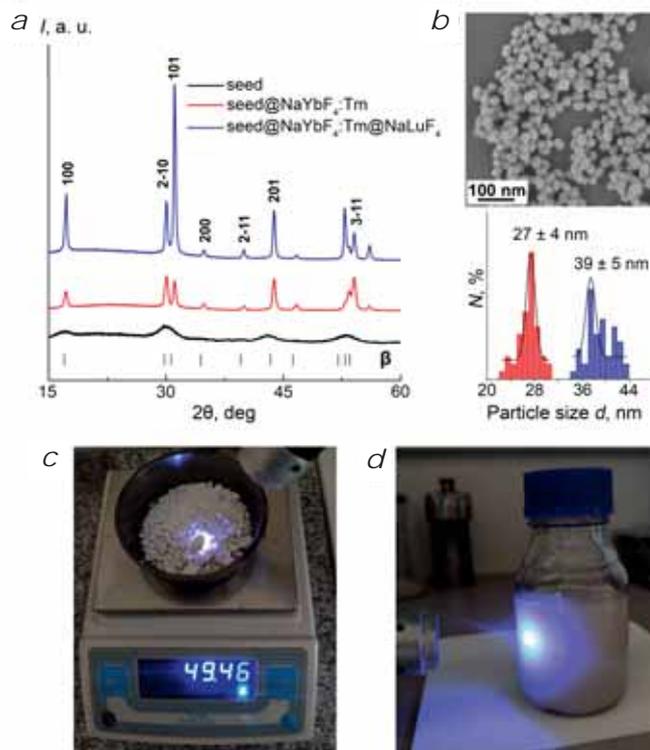


Fig. 7. a – XRD patterns of β -NaYF₄:Tm(0.6%) and β -NaYF₄:Tm(0.6%)–NaLuF₄ NPs grown on β -NaYF₄:Gd(50%) nanoseeds; b – TEM image of β -NaYF₄:Gd(50%)–NaYbF₄:Tm(0.6%)–NaLuF₄ NPs; appearance of c – dry powder and d – hexane colloid β -NaYF₄:Gd(50%)–NaYbF₄:Tm(0.6%)–NaLuF₄ NPs upon $\lambda=978$ nm excitation.

Table 1. XRD analysis parameters of multishell NPs, grown on β -NaYF₄:Gd(50%) nanoseeds

N _e	Shell composition	$\frac{\sum n_{prec}}{n_{seed}}$	Unit-cell parameters, Å	CSR, nm
			P6 ₃ /m	
1	β -NaYF ₄ :Gd(50%)	0	a=6.004(1), c=3.540(1)	4.5
2	β -NaLuF ₄ :Er(20%)	2	a=5.948(1), c=3.459(1)	6
3	β -NaYbF ₄	8	a=5.951(5), c=3.469(3)	10
4	β -NaYF ₄	34	a=5.973(2), c=3.496(1)	19
5	β -NaYbF ₄ :Gd(40%)/Tm(1%)	69	a=5.984(3), c=3.508(2)	28
6	β -NaNdF ₄	121	a=6.036(1), c=3.550(1)	34
7	β -NaYF ₄	231	a=6.014(5), c=3.555(3)	42

References

1. D.N. Karimov, P.A. Demina, A.V. Koshelev, V.V. Rocheva, A.V. Sokovikov, A.N. Generalova, V.P. Zubov, E.V. Khaydukov, M.V. Koval'chuk, V.Ya. Panchenko *Nanotechnol. Russ.*, 2020, 15(11), 655. DOI: 10.1134/S1995078020060117
2. Z. Di, B. Liu, J. Zhao, Z. Gu, Y. Zhao, L. Li *Sci. Adv.*, 2020, 6(25), eaba9381. DOI: 10.1126/sciadv.aba9381.
3. V.V. Rocheva, A.V. Koroleva, A.G. Savelyev, K.V. Khaydukov, A.N. Generalova, A.V. Nechaev, A.E. Guller, V.A. Semchishen, B.N. Chichkov, E.V. Khaydukov *Sci. Rep.*, 2018, 8(1), 3663. DOI: 10.1038/s41598-018-21793-0.
4. Y. Zhou, S. Wu, F. Wang, Q. Li, C. He, N. Duan, Z. Wang *Chemosphere*, 2020, 238, 124648. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.124648.
5. S. Liu, L. Yan, Q. Li, J. Huang, L. Tao, B. Zhou *J. Chem. Eng.*, 2020, 397, 125451. DOI: 10.1016/j.cej.2020.125451.
6. X. Zhai, J. Li, S. Liu, X. Liu, D. Zhao, F. Wang, D. Zhang, G. Qin, W. Qin *Opt. Mater. Express*, 2013, 3(2), 270. DOI: 10.1364/OME.3.000270.
7. S. Hao, Y. Shang, D. Li, H. Ågren, C. Yang, G. Chen *Nanoscale*, 2017, 9(20), 6711. DOI: 10.1039/c7nr01008g.
8. A. Nadort, J. Zhao, E.M. Goldys *Nanoscale*, 2016, 8(27), 13099. DOI: 10.1039/C5NR08477F.
9. P.P. Fedorov, S.V. Kuznetsov, V.V. Voronov, I.V. Yarotskaya, V.V. Arbenina *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2008, 53, 1681. DOI: 10.1134/S0036023608110028.
10. A. Aebischer, M. Hostettler, J. Hauser, K. Krämer, T. Weber, H.U. Güdel, H.B. Bürgi *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 2006, 45(17), 2802. DOI: 10.1002/anie.200503966

11. Q. Liu, Y. Sun, T. Yang, W. Feng, C. Li, F. Li
J. Am. Chem. Soc., 2011, **133**(43), 17122. DOI: 10.1021/ja207078s.
12. X. Zhai, S. Liu, Y. Zhang, G. Qin, W. Qin
J. Mater. Chem. C, 2014, **2**(11), 2037.
DOI: 10.1039/C3TC31760A.
13. B. Shen, S. Cheng, Y. Gu, D. Ni, Y. Gao, Q. Su, W. Feng, F. Li
Nanoscale, 2017, **9**(5), 1964. DOI: 10.1039/C6NR07687D.
14. P.A. Demina, K.V. Khaydukov, V.V. Rocheva, R.A. Akasov,
A.N. Generalova, E.V. Khaydukov
Photonics, **16**(8), 600.
DOI: 10.22184/1993-7296.FRos.2022.16.8.600.60.
15. H.X. Mai, Y.W. Zhang, R. Si, Z.G. Yan, L.D. Sun, L.P. You,
C.H. Yan
J. Am. Chem. Soc., 2006, **128**(19), 6426.
DOI: 10.1021/ja060212h.
16. R. Shi, X. Ling, X. Li, L. Zhang, M. Lu, X. Xie, L. Huang,
W. Huang
Nanoscale, 2017, **9**(36), 13739. DOI: 10.1039/C7NR04877G.
17. M. Jalili, S. Basatani, M. Ghahari, E. Mohajerani
Adv. Powder Technol., 2018, **29**(4), 855.
DOI: 10.1016/j.apt.2018.01.002.
18. S. Wilhelm, M. Kaiser, C. Würth, J. Heiland,
C. Carrillo-Carrion, V. Muhr, O.S. Wolfbeis, W.J. Parak,
U. Resch-Genger, T. Hirsch
Nanoscale, 2015, **7**(4), 1403. DOI: 10.1039/C4NR05954A.
19. W. You, D. Tu, W. Zheng, X. Shang, X. Song, S Zhou, Y. Liu,
R. Li, X. Chen
Nanoscale, 2018, **10**(24), 11477. DOI: 10.1039/C8NR03252A.
20. X. Zhang, Z. Guo, X. Zhang, L. Gong, X. Dong, Y. Fu, Q. Wang,
Z. Gu
Sci. Rep., 2019, **9**(1), 5212. DOI: 10.1038/s41598-019-41482-w.
21. A. Duvel, J. Bednarcik, V. Sepelak, P. Heitjans
J. Phys. Chem. C, 2014, **118**(13), 7117. DOI: 10.1021/jp410018t.
22. I.I. Buchinskaya, N.A. Ivanovskaya
Crystallogr. Rep., 2020, **65**, 1013. DOI: 10.1134/S1063774520060103.
23. D. Yuan, G.S. Yi, G.M. Chow
J. Mater. Res., 2009, **24**(6), 2042. DOI: 10.1557/jmr.2009.0258.
24. D.N. Patel, S.S. Sarkisov, A.M. Darwish, J. Ballato
Opt. Express, 2016, **24**(18), 21147. DOI: 10.1364/OE.24.021147.
25. A.V. Koshelev, V.V. Grebenev, N.A. Arkharova, A.A. Shiryaev,
D.N. Karimov
CrystEngComm, 2023, **25**(33), 4745. DOI: 10.1039/D3CE00642E.
26. T. Laihinen, M. Lastusaari, L. Pihlgren, L.C. Rodrigues, J. Hölsä
J. Therm. Anal., 2015, **121**, 37. DOI: 10.1007/s10973-015-4609-x.
27. A. Grzechnik, P. Bouvier, M. Mezouar, M.D. Mathews,
A.K. Tyagi, J. Köhler
J. Solid State Chem., 2002, **165**(1), 159.
DOI: 10.1006/jssc.2001.9525.
28. A.V. Koshelev, N.A. Arkharova, K.V. Khaydukov, M.S. Seyed
Dorraj, D.N. Karimov, V.V. Klechkovskaya
Crystals, 2022, **12**(5), 599. DOI: 10.3390/cryst12050599.
29. D. Zhang, Y. Dong, D. Li, H. Jia, W. Qin
Nano Res., 2021, **14**, 4760. DOI: 10.1007/s12274-021-3420-1.
30. Y. Li, Z. Zhou
Chem. Phys. Lett., 2022, **790**, 139344.
DOI:10.1016/j.cplett.2022.139344.

Взаимосвязь гранулометрического состава порошка алюминия со структурно-фазовым составом и свойствами покрытия Al_2O_3-AlN , формируемого при воздействии электродуговой азотной плазмы*

И.С. Волчков, П.Л. Подкур, А.Э. Муслимов, М.Х. Гаджиев, М.В. Ильичев, В.М. Каневский

Изучена взаимосвязь гранулометрического состава порошка алюминия со структурно-фазовым составом и свойствами покрытия Al_2O_3-AlN , формируемого при воздействии электродуговой плазмы. Использовались порошки алюминия двух типов: микропорошок с размером частиц $\sim 20-120$ мкм и нанопорошок с размером частиц $\sim 40-100$ нм. Обнаружено, что покрытия, полученные из микропорошка Al, представляют собой агломераты чистого Al с вкраплениями кластеров AlN и Al_5O_6N . Покрытия, полученные из нанопорошка Al, содержат в своей основе Al_2O_3 с вкраплениями агломератов AlN, Al_5O_6N , а также заметна доля непрореагировавшего Al. Морфология поверхности образцов отличается неоднородностью и пористостью. В процессе измерения микротвердости методом индентирования была обнаружена корреляция с локальным фазовым составом поверхности. Наибольшей микротвердостью обладали фазы Al_2O_3 и AlN порядка 9.097 ± 0.324 ГПа и 17.800 ± 0.674 ГПа соответственно. Полученные результаты демонстрируют перспективность нанесения покрытий Al_2O_3-AlN с использованием низкотемпературной плазмы для повышения эксплуатационной стойкости стальных конструкций.

Ключевые слова: покрытия, низкотемпературная плазма, нитридизация, алюминий, нитрид алюминия, эксплуатационная стойкость, индентирование.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №18-29-12099).

Введение

Оксинитрид алюминия (AlON), благодаря своим уникальным свойствам является лидирующим материалом в области изготовления сверхпрочной прозрачной керамики и инфракрасных обтекателей [1, 2]. Несмотря на имеющийся многолетний опыт, количество публикаций, связанных с дальнейшим улучшением свойств AlON, постоянно увеличивается. В подавляющем большинстве работ уделено внимание объемным и пленочным керамическим материалам на основе AlON, однако интерес представляют и слои (покрытия) AlON. К примеру, прочностные характеристики покрытий AlON используются для повышения эксплуатационной стойкости сплавов [3]. Нанесение покрытий оксинитридов алюминия в [3] осуществлялось методом электролитно-плазменной обработки. Другой

методикой формирования покрытий может служить метод высокочастотного распыления мишени оксида алюминия в атмосфере аргона и азота [4]. Однако представляется, что использование низкотемпературной плазмы для нанесения покрытий является недостаточно изученной методикой. В основном это связано с трудностью контроля температуры обработки и большой вероятностью разрушения образца даже при кратковременном воздействии. Помимо этого, существует проблема неоднородности плазмы: возникновение в плазме локальных электрических



ВОЛЧКОВ

Иван Сергеевич

Курчатовский комплекс кристаллографии и фотоники НИЦ «Курчатовский институт»



ПОДКУР

Павел Леонидович

Курчатовский комплекс кристаллографии и фотоники НИЦ «Курчатовский институт»



МУСЛИМОВ

Арсен Эмирбегович

Курчатовский комплекс кристаллографии и фотоники НИЦ «Курчатовский институт»



ГАДЖИЕВ

Махач Хайрудинович

Объединенный институт высоких температур РАН



ИЛЬИЧЕВ

Максим Валерьевич

Объединенный институт высоких температур РАН



КАНЕВСКИЙ

Владимир Михайлович

Курчатовский комплекс кристаллографии и фотоники НИЦ «Курчатовский институт»

и магнитных полей, различия в скоростях диффузии и дрейфа электронов и ионов, образование нескомпенсированных электрических зарядов.

Тем не менее, предыдущие наши исследования [5–7] продемонстрировали перспективность применения низкотемпературной плазмы как уникального метода модифицирования поверхности материалов. В [8, 9] был разработан генератор низкотемпературной плазмы (ГНП), в разрядном промежутке которого создается высокоэнтальпийный плазменный поток рабочих газов с температурами до 10^4 К. Для формирования оксинитридных покрытий необходимо проведение процесса обработки в открытой окислительной атмосфере с использованием азотной плазмы в качестве рабочего газа. Образец порошка алюминия в данном случае подается вместе с транспортирующим газом в анодную часть генератора низкотемпературной плазмы. Разработанная методика представляется перспективной для создания покрытий на основе оксинитридов металлов, в том числе алюминия.

В настоящей работе с использованием методов рентгенофазового и элементного анализов, а также методик растровой электронной микроскопии и индентирования исследуются взаимосвязь гранулометрического состава исходного порошка Al со свойствами покрытия системы Al–O–N, формируемого с применением низкотемпературной азотной плазмы электрической дуги в открытой атмосфере.

Материалы и методы

В качестве исследуемых образцов использовались порошки алюминия коммерческого производства марки ОСЧ. Использовались порошки микро- и наноразмеров. Порошок алюминия различной фракции подавался вместе с транспортирующим газом в анод генератора низкотемпературной плазмы постоянного тока для плазменной обработки и осаждения (расход азота 1.5 г/с, транспортирующего газа

0.2 г/с, сила тока дуги 150 А). В качестве подложек использовались образцы стали марки P265GH.

На первоначальном этапе проводились исследования исходных порошков методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) и рентгенофазового анализа (РФА) исходного порошка. Далее методами РФА и РЭМ проводилась характеристика полученных покрытий.

Фазовый состав образцов определяли методом РФА на порошковом рентгеновском дифрактометре X'Pert Pro MPD (Panalytical, Нидерланды). Съемка производилась в геометрии по Бреггу – Брэнтану, при комнатной температуре с использованием медного излучения ($\text{Cu-K}\alpha = 0.154$ нм). Диапазон углов $2\theta = 15\text{--}70$; $U = 40$ кВ, $I = 40$ мА. Расшифровка рентгенограмм осуществлялась с помощью программы HighScore Plus, с использованием базы данных ICSD PDF.

Анализ морфологии образцов осуществлялся с использованием РЭМ JCM-6000 Plus (Jeol, Япония) со встроенной энергодисперсионной (ЭДС) приставкой. Съемка производилась в режиме вторичных электронов при ускоряющем напряжении в 15 кВ. Элементный анализ образцов и картирование проводились методом ЭДС, также с использованием JCM-6000 Plus.

Измерения микротвердости проводились методом динамического индентирования [10] на сканирующем нанотвердомере «НаноСкан-3D» (ТИСНУМ, Россия). Для каждого измерения производилась серия из 280 индентов с различной нагрузкой в диапазоне 5–70 мН. Для каждого индента вычислялось значение твердости и рассчитывалось среднее значение для полученных массивов внутри серии.

Результаты и обсуждение

Методом РЭМ были охарактеризованы как исходные порошки Al микронного и нано размеров (рис. 1a,b), так и полученные массивы микро- и нанокристаллов на подложках из нержавеющей стали.

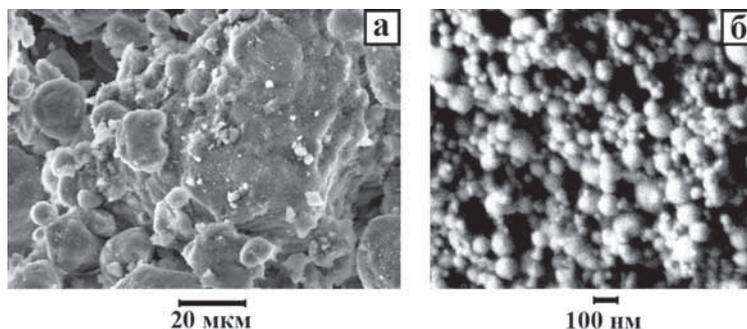


Рис. 1. РЭМ-изображения исходных порошков Al микро- (a) и наноразмеров (b).

По данным РЭМ средний размер частиц исходного порошка микронного размера Al составлял ~ 20 мкм с присутствием крупных агломератов размерами до 120 мкм. Нанопорошок состоял из массивов наночастиц Al, размерами 40–100 нм. На рис. 2 представлены РЭМ-изображения и

карты распределения элементов покрытий, полученных из микро- и нанопорошков Al. Покрытие, полученное из микропорошка Al, представляет собой спеченный однородный образец, без ярко выраженных границ зерен. На РЭМ-изображении отчетливо видно оплавление осаждаемых микро-частиц. Элементный анализ, выполненный методом ЭДС (табл. 1), и карта распределения элементов показывают, что

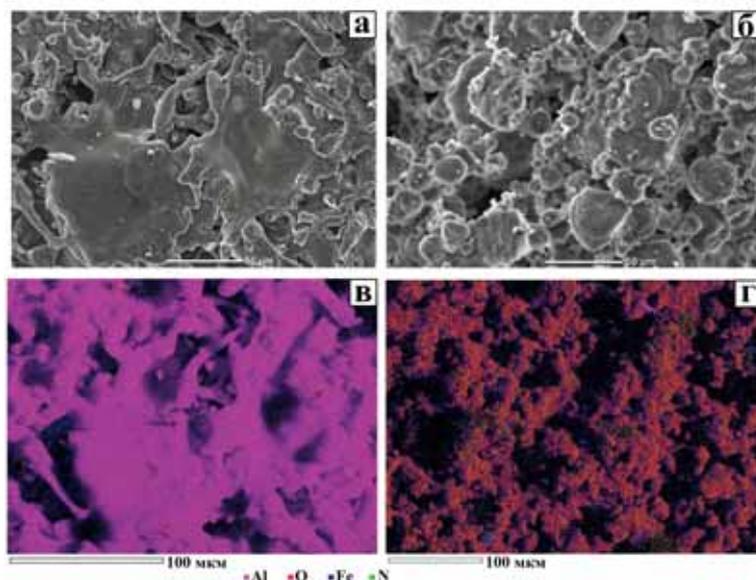


Рис. 2. РЭМ-изображения покрытий, выращенных на основе микро- (а) и нанопорошков (b) Al, а также карты распределения элементов покрытий, выращенных на основе микро- (с) и нанопорошков (d) Al.

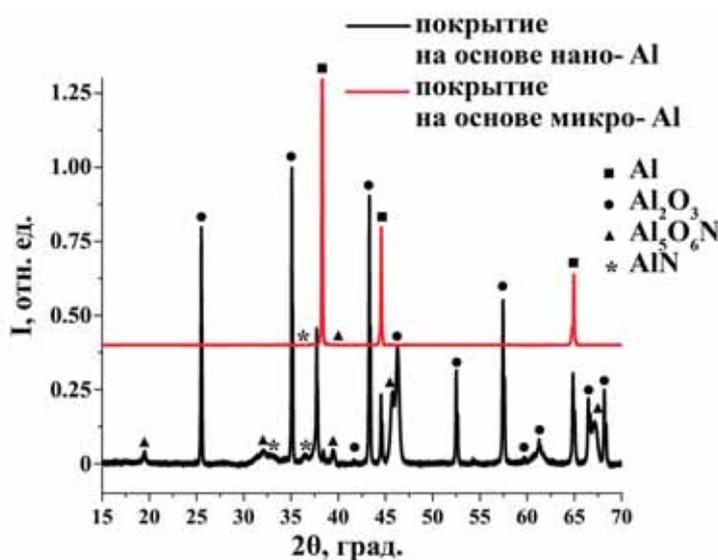


Рис. 3. Рентгенограммы образцов покрытий, выращенных на основе микропорошка Al – красная линия, нанопорошка Al – черная линия.

Таблица 1. Результаты элементного анализа, выполненного методом ЭДС

Тип покрытия	Al, ат.%	O, ат.%	Fe, ат.%	N, ат.%
На основе микропорошка Al	92.20	5.64	0.17	1.98
На основе нанопорошка Al	53.08	41.18	0.09	5.65

основой образца является Al с незначительными вкраплениями частиц Al_2O_3 , а также крайне малым содержанием N, равномерно распределенным по образцу. Присутствие Fe как на карте распределения элементов, так и в результатах элементного анализа объясняется неоднородностью образца, в результате чего в ряде областей видна подложка из нержавеющей стали.

Образец покрытия, выращенный на основе нанопорошка Al, напротив, в основном состоит из Al_2O_3 с незначительными вкраплениями частиц чистого Al, а также ярко выраженными зернами соединений на основе Al и N. Области подложки также наблюдаются. На РЭМ-изображении обнаружена преимущественная «сферичность» осажденных частиц, без явных признаков оплавления.

Исследования методом РФА производили в центральной области нанесенных покрытий, где интенсивность потока частиц при осаждении была максимальна. Результаты РФА приведены на рис. 3. Видно, что образцы, полученные из микропорошка Al, имеют высокоинтенсивные пики, соотносимые с фазой кубического Al. Яркие выраженные пики иных фаз отсутствуют, и наблюдается лишь несколько малоинтенсивных пиков AlN и Al_5O_6N . Образец, полученный с использованием нанопорошка, показал присутствие значительного количества фаз: фаза чистого Al, ромбоэдрическая фаза Al_2O_3 , получаемая при высокой температуре или давлении, фаза нитрида алюминия (AlN) и сложная фаза оксинитрида алюминия – Al_5O_6N , получаемая реакцией Al_2O_3 и AlN в атмосфере азота при высокой температуре [11].

Результаты измерения микротвердости образцов методом индентирования показали, что у образцов отсутствует единое значение микротвердости и наблюдается несколько массивов повторяемых значений микротвердости. Так, на рис. 4 показано отношение индентов, имеющих значения микротвердости, находящиеся

внутри выделенных массивов, относительно общего числа индентов. Так, значения микротвердости покрытий, выращенных на основе микропорошка Al, распределялись на четыре хорошо различимые основные группы: $H=9.334\pm 0.211$ ГПа, $H=2.209\pm 0.186$ ГПа, $H=0.372\pm 0.019$ ГПа и $H=0.874\pm 0.001$ ГПа. Можно предположить, что, учитывая относительно рыхлую и несплошную морфологию покрытий (рис. 2), часть индентов погружалась излишне глубоко, до поверхности нержавеющей стали. Это предположение подтверждается наличием массива индентов, имеющих значения микротвердости $H=2.209\pm 0.186$ ГПа, что соответствует микротвердости стали марки P265GH [12]. Массив индентов, значения микротвердости которых равно $H=0.372\pm 0.019$ ГПа, соответствует технически чистому Al [13], который составляет основу покрытия, выращенного из микропорошка Al, по результатам РФА и ЭДС-анализов. Массив индентов, имеющих значения микротвердости $H=9.334\pm 0.211$ ГПа, по-видимому, соотносится с Al_2O_3 [14], небольшие кластеры которого присутствуют в данном покрытии. Массив же индентов, имеющих значения микротвердости $H=0.874\pm 0.001$ ГПа, присутствует в небольшом количестве, всего 3.5% от общего количества индентов и не имеет прямой привязки к какой-либо фазе.

Значения микротвердости покрытий, выращенных из микропорошка Al, показали распределение на пять массивов:

1. Массив индентов, число микротвердости которых $H=9.097\pm 0.324$ ГПа, соотносится с фазой Al_2O_3 . Количество данных индентов составляет 44.64% от общего количества индентов, поскольку, как видно по результатам РФА и ЭДС, данная фаза является основной для данного покрытия.
2. Массив индентов, число микротвердости которых $H=2.030\pm 0.174$ ГПа, соотносится с микротвердостью стали марки P265GH. Морфология покрытия также является неодно-

родной, что приводит к измерению микротвердости стали в ряде случаев.

3. Массив индентов, число микротвердости которых $H=0.366\pm 0.036$ ГПа, соотносится с фазой чистого Al, некоторое количество которого, по результатам РФА и ЭДС, присутствует в покрытии.
4. Массив индентов, число микротвердости которых $H=17.800\pm 0.674$ ГПа, соотносится с фазой AlN [15], незначительное количество которой присутствует в образце.
5. Массив индентов, число микротвердости которых $H=0.967\pm 0.052$ ГПа, который также, на первый взгляд, не соответствует никакой фазе и также присутствует в образце покрытия, выращенного из микропорошка Al.

Пятый массив индентов, присутствует как в первом образце, полученном из микропорошка Al, так и во втором. Числа микротвердости отличаются незначительно: $H=0.874\pm 0.001$ ГПа против $H=0.967\pm 0.052$ ГПа. Это позволяет предположить, что эти массивы индентов могут характеризовать число микротвердости фазы Al_5O_6N , которая присутствует в обоих образцах. И, в соответствии с результатами РФА, у образца, полученного из микропорошка Al, массив индентов, соответствующий этому числу микротвердости, больше. В литературе микротвердость фазы Al_5O_6N не представлена, так как из-за малого размера частиц измерить их микротвердость не удалось [16]. Однако совокупность результатов РФА и повторяемость результатов измерения микротвердости дают основания предполагать, что данный массив может соответствовать числу микротвердости фазы Al_5O_6N . Для точного ответа на данный вопрос требуются дополнительные исследования.

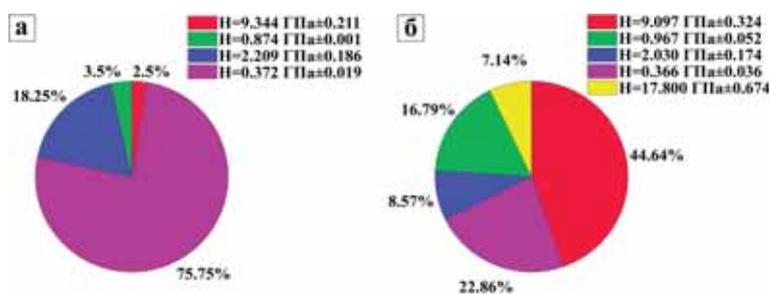


Рис. 4. Распределение индентов, имеющих конкретные значения величин микротвердости, относительно общего числа индентов для покрытий, полученных из микропорошка Al (a) и микропорошка Al (b).

Согласно полученным данным, структурно-фазовый состав и свойства покрытия сильно зависят от гранулометрического состава исходного порошка алюминия. Скорость пролета частицами Al зоны плазменной обработки составляет ~40 м/с и это, с учетом размеров и массы частиц, является определяющими параметрами в процессах их обработки. Температуру, которую достигают частицы Al при пролете зоны плазменной обработки, можно оценить согласно

$$T = T_0 + (T_{\text{нач}} - T_0) \cdot \exp\left(\frac{-\alpha \cdot F \cdot t}{c \cdot M}\right) \quad (1)$$

где T – температура частицы, °C; T_0 – температура плазмы, °C; $T_{\text{нач}}$ – начальная температура микрочастиц, °C; t – время проле-

та частиц, s ; F – поверхность микрочастиц, m^2 ; α – коэффициент теплоотдачи, $Вт/(m^2 \cdot K)$; c – удельная теплоемкость алюминия, $Дж/(кг \cdot K)$; M – масса микрочастиц алюминия, $г$.

Расчет в приближении не реагирующих с окружающей средой частиц алюминия показывает, что они за время пролета прогреваются не выше $1\ 000^\circ C$. Температура испарения алюминия составляет $2\ 470^\circ C$. Можно утверждать, что даже с учетом размерных эффектов частицы Al в процессе плазменной обработки не испаряются. Однако Al отличается сравнительно низкой температурой плавления $660.3^\circ C$, и обработанные в плазме частицы успевают проплавиться, частично окислиться по своей поверхности, а также войти в реакцию с активным азотом низкотемпературной плазмы. Это отчетливо наблюдается для микрочастиц Al (рис. 2a,b). Что характерно, для обработанных наночастиц Al проплавление происходит не так активно и в меньшей степени, что связано с их быстрым окислением и нитридизацией в ионизированной плазме электродугового разряда. Заметим, что температура плавления оксида и нитрида алюминия $2\ 072^\circ C$ и $2\ 200^\circ C$ соответственно.

Таким образом, данные РЭМ и РФА подтверждают взаимосвязь гранулометрического состава исходного порошка Al с условиями плазменной обработки, которая, в свою очередь, определяет структурно-фазовый состав и свойства покрытия системы Al–O–N.

Заключение

Изучена взаимосвязь гранулометрического состава порошка алюминия со структурно-фазовым составом и свойствами покрытия Al_2O_3 –AlN, формируемого при воздействии электродуговой плазмы. Использовались порошки Al двух

типов: микропорошок с размером частиц ~ 20 – 120 мкм и нанопорошок с размером частиц ~ 40 – 100 нм. Обнаружено, что покрытия, полученные из микропорошка Al, представляют собой агломераты чистого Al с вкраплениями кластеров AlN и Al_5O_6N . Покрытия, полученные из нанопорошка Al, содержат в своей основе Al_2O_3 с вкраплениями агломератов AlN и Al_5O_6N . Морфология поверхности образцов отличалась неоднородностью и пористостью. В процессе измерения микротвердости методом индентирования была обнаружена прямая корреляция с локальным фазовым составом поверхности. Наибольшей микротвердостью обладали фазы Al_2O_3 и AlN $\sim 9.097 \pm 0.324$ ГПа и 17.800 ± 0.674 ГПа соответственно. Полученные результаты демонстрируют перспективность нанесения покрытий Al_2O_3 –AlN с использованием низкотемпературной плазмы для повышения эксплуатационной стойкости стальных конструкций.

Благодарности. Работа проведена в рамках выполнения государственного задания НИЦ «Курчатовский институт», а также при финансовой поддержке РФФИ (проект №18-29-12099).

Литература

1. L.M. Goldman, S. Balasubramanian, U. Kashalikar, R. Foti, S. Sastri
В Proc. SPIE 8708, Window and Dome Technologies and Materials XIII (4 June 2013), US, MD, Baltimore, 2013, 870804.
DOI: 10.1117/12.2016867.
2. D.C. Harris
Infrared Phys. Technol., 1998, 39(4), 185.
DOI: 10.1016/S1350-4495(98)00006-1.
3. S.S. Byeon, K. Wang, Y.G. Jung, B.H. Koo
Surf. Coat. Technol., 2010, 204(20), 3196.
DOI: 10.1016/j.surfcoat.2010.03.010.
4. M. Nose, T. Kawabata, S. Ueda, T. Nagae, A. Saiki, K. Matsuda, K. Terayama, S. Ikeno
J. Jpn Soc. Powder Powder Metall., 2008, 55(11), 795.
DOI: 10.2497/jjspm.55.795.
5. A.P. Tarasov, A.M. Ismailov, M.K. Gadzhiev, I.D. Venevtsev, A.E. Muslimov, I.S. Volchkov, S.R. Aidamirova, A.S. Tyuftayev, A.V. Butashin, V.M. Kanevsky
Photonics, 2023, 10, 1354. DOI: 10.3390/photonics10121354.
6. A. Muslimov, S. Antipov, M. Gadzhiev, V. Kanevsky
Metals, 2023, 13, 1927. DOI: 10.3390/met13121927.
7. A.E. Muslimov, M.K. Gadzhiev, V.M. Kanevsky
Coatings, 2021, 11, 1369. DOI: 10.3390/coatings11111369.
8. Э.Х. Исакаев, О.А. Синкевич, А.С. Тюфтяев, В.Ф. Чиннов
Теплофизика высоких температур, 2010, 48(1), 105.
9. Э.Х. Исакаев, А.С. Тюфтяев, М.Х. Гаджиев
Физика и химия обработки материалов, 2016, 3, 27.
10. W.C. Oliver, G.M. Pharr
J. Mater. Res., 2004, 19(1), 3.
DOI: 10.1557/jmr.2004.19.1.3.
11. H.X. Willems, M.M.R.M. Hendrix, G. de With, R. Metselaar
J. European Ceram. Soc., 1992, 10(4), 339.
DOI: 10.1016/0955-2219(92)90089-V.
12. Ф.И. Пантелеенко, Т.И. Бендик, В.А. Сидоров, В.Ю. Середя, А.А. Литвинко
В Сб. статей I Международной научно-технической конференции: Актуальные вопросы и передовые технологии сварки в науке и промышленности, РБ, Могилев, 2022, с. 170–175.
13. В.В. Тульев, И.С. Ташильков
Труды БГТУ, 2016, 6, 96.
14. Z. Yin, S. Tao, X. Zhou, C. Ding
J. Phys. D Appl. Phys., 2007, 40(22), 7090.
DOI: 10.1088/0022-3727/40/22/034.
15. I. Yonenaga
MRS Internet J. Nitride Semicond. Res., 2002, 7(6), 1.
DOI: 10.1557/s1092578300000326.
16. J. Cintas, E.S. Caballero, J.M. Montes, F.G. Cuevas, C. Arevalo
Adv. Mater. Sci. Eng., 2014, 2014, 617241.
DOI: 10.1155/2014/617241.

English

The Relationship between the Particle Size Distribution of Aluminum Powder and the Structural-Phase Composition and Properties of the Al_2O_3 –AlN Coating Formed under the Influence of Electric Arc Nitrogen Plasma*

Ivan S. Volchkov

Kurchatov Complex of Crystallography and Photonics
59 Leninsky Ave., Moscow, 119333, Russia
Volch2862@gmail.com

Pavel L. Podkur

Kurchatov Complex of Crystallography and Photonics
59 Leninsky Ave., Moscow, 119333, Russia
vverde85@yandex.ru

Arsen E. Muslimov

Kurchatov Complex of Crystallography and Photonics
59 Leninsky Ave., Moscow, 119333, Russia
amuslimov@mail.ru

Makhach Kh. Gadzhiev

Joint Institute for High Temperatures, RAS
13 Bd. 2, Izhorskaya Str., Moscow, 125412, Russia
makhach@mail.ru

Maxim V. Ilyichev

Joint Institute for High Temperatures, RAS
13 Bd. 2, Izhorskaya Str., Moscow, 125412, Russia
imvpl@mail.ru

Vladimir M. Kanevsky

Kurchatov Complex of Crystallography and Photonics
59 Leninsky Ave., Moscow, 119333, Russia
kanev@crys.ras.ru

The relationship between the particle size distribution of aluminum powder and the structural-phase composition and properties of the Al_2O_3 –AlN coating formed under the influence of electric arc plasma has been studied. Two types of Al powders were used: micropowder with a particle size of ~ 20 – $120 \mu\text{m}$ and nanopowder with a particle size of ~ 40 – 100 nm . It was found that coatings obtained from Al micropowder are agglomerates of pure Al interspersed with AlN and $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}$ clusters. Coatings obtained from Al nanopowder contain Al_2O_3 as a base interspersed with AlN and $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}$ agglomerates, as well as a noticeable proportion of unreacted Al. The surface morphology of the samples is heterogeneous and porous. In the process of measuring microhardness using the indentation method, a correlation with the local phase composition of the surface was discovered. The Al_2O_3 and AlN phases had the highest microhardness, about $9.097 \pm 0.324 \text{ GPa}$ and $17.800 \pm 0.674 \text{ GPa}$, respectively. The results obtained demonstrate the promise of applying Al_2O_3 –AlN coatings using low-temperature plasma to improve the service life of steel structures.

Keywords: coatings, low-temperature plasma, nitridation, aluminum, aluminum nitride, operational durability, indentation.

*The work was financially supported by RFBR (project 19-29-08027).

Table 1. Results of elemental analysis performed by the HED method

Coating material	Al, at.%	O, at.%	Fe, at.%	N, at.%
Al micropowder coating	92.20	5.64	0.17	1.98
Al nanopowder coating	53.08	41.18	0.09	5.65

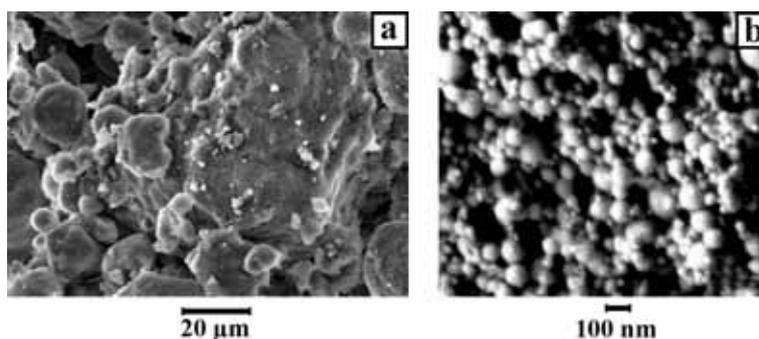


Fig. 1. SEM images of initial Al powders of (a) micron and (b) nano-sizes.

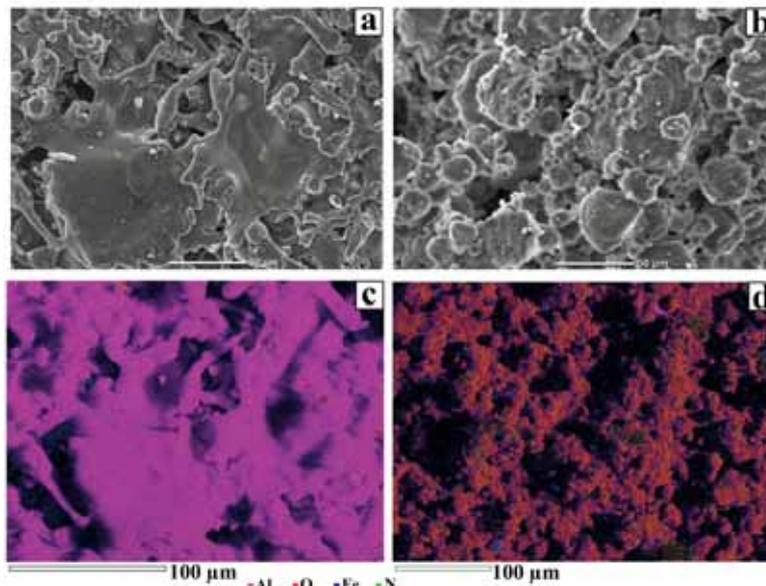


Fig. 2. SEM images of coatings grown on the basis of micro- (a) and nanopowders (b) Al, as well as maps of the distribution of elements of coatings grown on the basis of micro- (c) and nanopowders (d) Al.

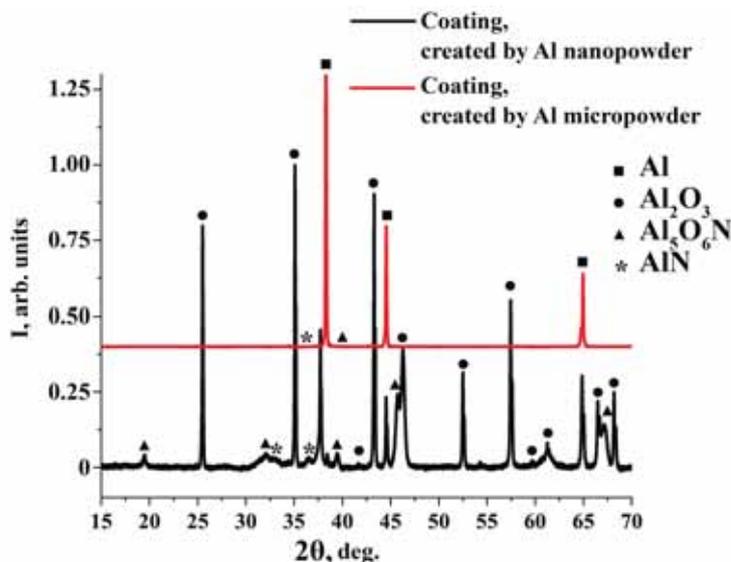


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of coating samples grown on the basis of Al micropowder – red line, Al nanopowder – black line.

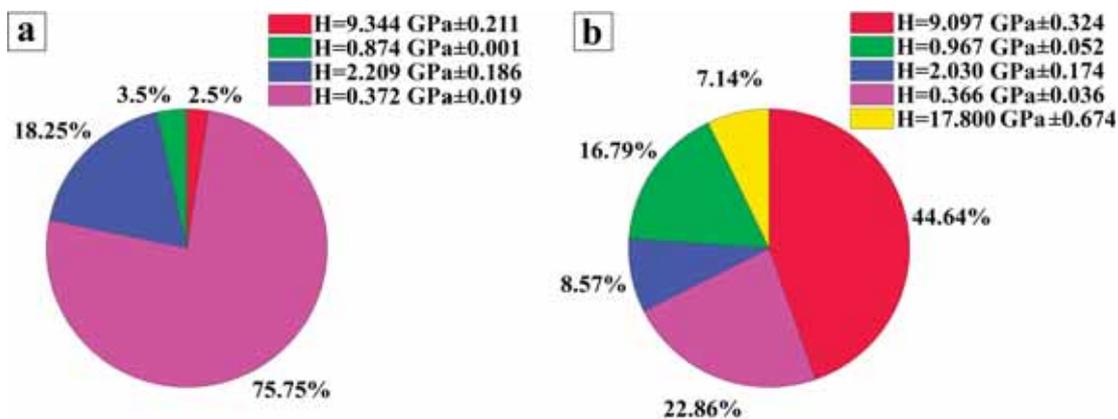


Fig. 4. Distribution of indents with specific microhardness values relative to the total number of indents for coatings obtained from Al micropowder (a) and Al nanopowder (b).

References

1. **L.M. Goldman, S. Balasubramanian, U. Kashalikar, R. Foti, S. Sastri**
In Proc. SPIE 8708, *Window and Dome Technologies and Materials XIII (4 June 2013)*, US, MD, Baltimore, 2013, 870804.
DOI: 10.1117/12.2016867.
2. **D.C. Harris**
Infrared Phys. Technol., 1998, **39**(4), 185.
DOI: 10.1016/S1350-4495(98)00006-1.
3. **S.S. Byeon, K. Wang, Y.G. Jung, B.H. Koo**
Surf. Coat. Technol., 2010, **204**(20), 3196.
DOI: 10.1016/j.surfcoat.2010.03.010.
4. **M. Nose, T. Kawabata, S. Ueda, T. Nagae, A. Saiki, K. Matsuda, K. Terayama, S. Ikeno**
J. Jpn Soc. Powder Powder Metall., 2008, **55**(11), 795.
DOI: 10.2497/jjspm.55.795.
5. **A.P. Tarasov, A.M. Ismailov, M.K. Gadzhiev, I.D. Venetsev, A.E. Muslimov, I.S. Volchkov, S.R. Aidamirova, A.S. Tyufyaev, A.V. Butashin, V.M. Kanevsky**
Photonics, 2023, **10**, 1354. DOI: 10.3390/photonics10121354.
6. **A. Muslimov, S. Antipov, M. Gadzhiev, V. Kanevsky**
Metals, 2023, **13**, 1927. DOI: 10.3390/met13121927.
7. **A.E. Muslimov, M.K. Gadzhiev, V.M. Kanevsky**
Coatings, 2021, **11**, 1369. DOI: 10.3390/coatings11111369.
8. **E.K. Isakaev, O.A. Sinkevich, A.S. Tyufyaev, V.F. Chinnov**
High Temperature, 2010, **48**(1), 97.
DOI: 10.1134/S0018151X10010141.
9. **E.K. Isakaev, A.S. Tyufyaev, M.Kh. Gadzhiev**
Physics and Chemistry of Materials Treatment [Fizika i khimia obrabotki materialov], 2016, **3**, 27 (in Russian).
10. **W.C. Oliver, G.M. Pharr**
J. Mater. Res., 2004, **19**(1), 3.
DOI: 10.1557/jmr.2004.19.1.3.
11. **H.X. Willems, M.M.R.M. Hendrix, G. de With, R. Metselaar**
J. European Ceram. Soc., 1992, **10**(4), 339.
DOI: 10.1016/0955-2219(92)90089-V.
12. **F.I. Panteleenko, T.I. Bendik, V.A. Sidorov, V.Yu. Sereda, A.A. Litvinko**
In Proc. 1st International Scientific and Technical Conference: *Current Issues and Advanced Welding Technologies in Science and Industry*, BY, Mogilev, 2022, pp. 170–175 (in Russian).
13. **V.V. Tuliev, I.S. Tashlykov**
Proceedings of BSTU [Trudy BGTU], 2016, **6**, 96 (in Russian).
14. **Z. Yin, S. Tao, X. Zhou, C. Ding**
J. Phys. D Appl. Phys., 2007, **40**(22), 7090.
DOI: 10.1088/0022-3727/40/22/034.
15. **I. Yonenaga**
MRS Internet J. Nitride Semicond. Res., 2002, **7**(6), 1.
DOI: 10.1557/s1092578300000326.
16. **J. Cintas, E.S. Caballero, J.M. Montes, F.G. Cuevas, C. Arevalo**
Adv. Mater. Sci. Eng., 2014, 2014, 617241.
DOI: 10.1155/2014/617241.

Инкапсулирование рибофлавина в альгинатные микрочастицы*

П.В. Крикунова, Т.В. Букреева, Т.Н. Паллаева

Включение рибофлавина в полимерные частицы является перспективным направлением в области разработки форм его доставки пролонгированного действия. Полиморфные формы рибофлавина – тип В/С и тип Р – инкапсулированы в частицы альгината натрия. При включении в альгинатную матрицу рибофлавин образует сферические сростки кристаллов, обладающих флуоресцентными свойствами. Исследование высвобождения вещества показало пролонгированный характер релиза для частиц, загруженных рибофлавином типа Р.

Ключевые слова: альгинатные частицы, рибофлавин, пролонгированное высвобождение.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №20-04-60357).

Введение

На сегодняшний день роль рибофлавина (витамина В₂) для поддержания жизнедеятельности живых организмов неоспорима. В составе флавин-коферментов – флавиномононуклеотида (ФМН) и флавинадениндинуклеотида (ФАД) – он играет важнейшую роль в основном метаболическом пути клетки, является промежуточным переносчиком электронов и протонов в дыхательной цепи, а также участником реакций окисления жирных кислот [1].

Рибофлавин также выступает отличным природным фотосенсибилизатором, который под воздействием света производит активные формы кислорода, вызывая окислительное повреждение клеток и тканей [2]. Ранее было показано успешное применение витамина В₂ против золотистого стафилококка (MRSA), а рибофлавин продемонстрировал высокую эффективность против MRSA и синергизм с различными антибиотиками [3]. Оценено большое влияние рибофлавина, активированного ультрафиолетовым светом, на различные (DENV 1–4) серотипы вирусов денге [4]. Эффективность витамина В₂ при облучении ультрафиолетовым и синим светом была продемонстрирована для противоопухолевой [5] и антибактериальной [3] терапии.

Клиническое применение рибофлавина в качестве природного фотосенсибилизатора ограничено из-за его плохой растворимости в воде и, как следствие, низкой биодоступности и фармакокинетики. Ранее нами была продемонстрирована фотосенсибилизирующая активность водорастворимых ФМН и их производного, синтезированного путем конъюгации с полиэтиленгликолем по отношению как к грамположительным, так и к грамотрицательным микроорганизмам при аФДТ в условиях

in vitro [6]. В работе [7] был описан подход к перекристаллизации коммерческого рибофлавина типа А в слегка гидрофобный В/С-тип и новую гидрофильную кристаллическую форму, названную Р-типом. Метод модификации кристаллов рибофлавина, основанный на перекристаллизации из разбавленного щелочного раствора, обеспечивает беспрецедентно высокую растворимость в воде, достигающую 23.5 г/л. Следует отметить, что фармакологическая активность рибофлавина в ряде случаев превосходит активность его производных [8].

Значительное повышение растворимости рибофлавина открывает дополнительные перспективы для исследований его включения в полимерные носители с целью разработки средств доставки, обеспечивающих пролонгированное высвобождение активного компонента. Инкапсулированная форма рибофлавина может найти применение не только в биомедицинских направлениях, но и при разработке защитных антибактериальных покрытий, например на пищевых производствах. Это побудило нас исследовать инкапсулирование рибофлавина В/С-типа и Р-типа в



КРИКУНОВА
Полина Вадимовна
ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН



БУКРЕЕВА
Татьяна Владимировна
ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН



ПАЛЛАЕВА
Татьяна Николаевна
ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН

микрочастицы на основе альгината натрия, полученные методом «внутреннего желирования». В работе показана эффективность инкапсулирования обоих типов рибофлавина в полимерные частицы, обеспечивающие пролонгированное высвобождение препарата

Материалы и методы

Материалы

Рибофлавин (РФ), гидроксид натрия (NaOH), азотная кислота (HNO_3), альгинат натрия (NaAlg), хлорид кальция (CaCl_2) категории «х.ч.» производства Sigma-Aldrich (США). Диметилсульфоксид (ДМСО) 99% производства Тульской фармацевтической фабрики (Россия). Все растворы приготовлены с использованием сверхчистой воды (тип 1) произведенной с использованием системы SimplicityUV (Merck Millipore, Германия). Все химические вещества использовались без дополнительной очистки.

Методы

Получение альгинатных частиц с рибофлавином типа В/С. 10 мг рибофлавина растворяли в 1 мл 0.1 М NaOH. Полученный раствор смешивали в соотношении 1:1 с 2% раствором альгината натрия и вводили с помощью дозатора в объеме 2 или 10 мкл в 0.5% раствор CaCl_2 . После формирования частицы промывали водой и сушили лиофильно.

Получение альгинатных частиц с рибофлавином типа Р. 5 мг рибофлавина Р-типа растворяли в 1 мл 2% раствора альгината натрия. Затем 2 или 10 мкл полученного раствора добавляли в 0.5% раствор CaCl_2 . Сформированные частицы промывали водой и сушили лиофильно.

Леофильная сушка. Перед леофильной сушкой образцы замораживали в холодильнике при температуре -22°C . Процесс леофилизации проводили на приборе Labconco Free Zone 1 при температуре -50°C и давлении около 2 Па.

Оптическая микроскопия. Первичную характеристику морфологии и цвета полученных образцов проводили на оптическом микроскопе Nikon Eclipse E200 (Япония) с использованием объектива E Plan 10x/0.25.

Конфокальная лазерная сканирующая микроскопия (КЛСМ).

Оптические изображения микроструктур получали с помощью системы конфокального сканирования Leica TCS SP (Leica, Германия).

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ). СЭМ-изображения образцов получали с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-6000 Plus NeoScope (JEOL, Япония) при ускоряющем напряжении 10/15кВ в режиме вторичных электронов.

Исследование высвобождения рибофлавина. Альгинатную частицу объемом 10 мкл (0.05 мг) добавляли к 1 мл дистиллированной воды (pH 5). Исследование проводилось с использованием планшетного шейкера Miulab ST70-2 (Hangzhou Miu Instruments Co., Ltd., Китай), раствор из лунок отбирали через определенные промежутки времени и анализировали на спектрофотометре Perkin Elmer Lambda 650 в диапазоне длин волн от 200 до 700 нм. Концентрации этих образцов определяли с помощью калибровочных прямых. Все измерения проводились при комнатной температуре.

Результаты

Для получения альгинатных частиц, загруженных рибофлавином (Рф), были исследованы две его кристаллические модификации, а именно тип В/С и тип Р. В первом случае использование коммерческого РФ в щелочном растворе приводит к кристаллизации слаборастворимого в воде рибофлавина типа В/С. Во втором случае мы загружали полученный ранее гидрофильный рибофлавин типа Р в раствор альгината, что не требовало использования щелочного раствора.

Полученные частицы имеют слегка неправильную сферическую форму (рис. 1) вследствие того, что альгинатный раствор вводился вручную с помощью дозатора. По мере того как альгинат теряет воду, образуются сферические сростки кристаллов рибофлавина. Расчетное количество рибофлавина на одну частицу составляет 0.05 мг, при этом в процессе полимеризации некоторая часть рибофлавина высвобождалась в объем раствора CaCl_2 и при промывке в воде.

Исследования методом СЭМ продемонстрировали, что частицы обладают шероховатой поверхностью, их размер изменяется в пределах от 500 до 900 мкм. Полученные частицы характеризуются как почти сферической, так и неправильной формами, что связано с усадкой геля при сушке в условиях вакуума (рис. 2). Хотя на изображениях, полученных на оптическом микроскопе, отчетливо видны кристаллы рибофлавина, на сканирующем электронном микроскопе мы не можем их

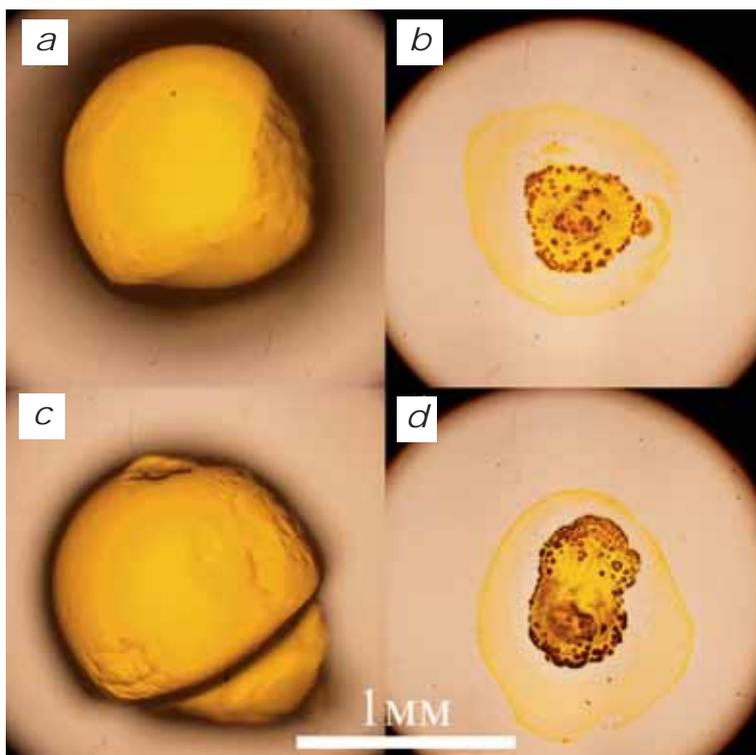


Рис. 1. Изображения альгинатных частиц с рибофлавином, полученные на оптическом микроскопе: *a-b* – альгинатная частица, загруженная коммерческим рибофлавином (сразу после синтеза и спустя 5 дней соответственно); *c-d* – альгинатная частица с рибофлавином типа Р (сразу после синтеза и спустя 5 дней соответственно).

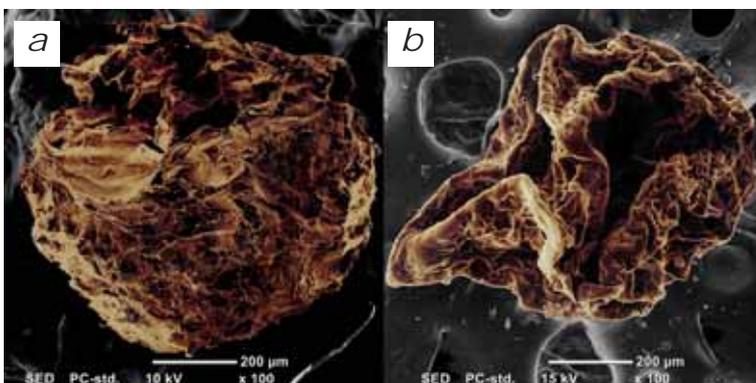


Рис. 2. СЭМ-изображения альгинатной частицы, загруженной рибофлавином В/С (*a*) и Р-типа (*b*).

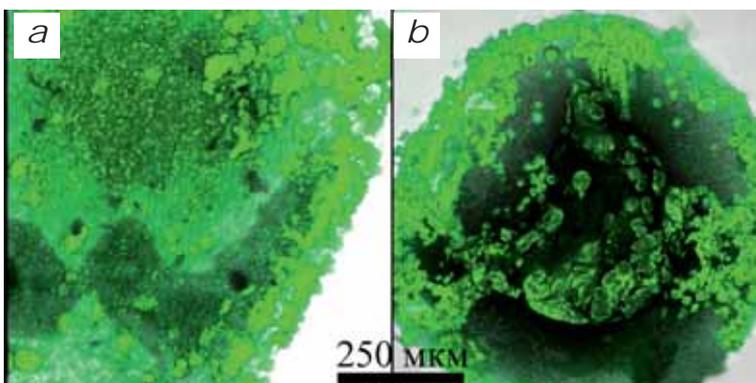


Рис. 3. Изображения альгинатных частиц с рибофлавином типа В/С (*a*) и типа Р (*b*), полученные при обработке стека изображений конфокальной флуоресцентной микроскопии (сканирование по оси *z*).

увидеть, поскольку сростки находятся внутри альгинатного геля.

Результаты конфокальных исследований подтверждают оптические наблюдения. Частицы, загруженные рибофлавином двух типов, демонстрируют флуоресценцию при возбуждении диодным лазером с длиной волны 450 нм (рис. 3). Нами было проведено сканирование по оси *z*, и с использованием программного обеспечения LAS-X было получено изображение частиц в объеме. Рибофлавин кристаллизуется в виде сферических сростаний (рис. 3*b*) и распределяется у поверхности геля (рис. 3*a*), также некоторое количество вещества существует в аморфной форме.

Далее было исследовано высвобождение рибофлавина из частиц в воде при комнатной температуре. Как видно из графика (рис. 4), в случае с частицами, загруженными типом В/С, рибофлавин высвобождается практически только в первые минуты инкубации. При этом количество вышедшего в раствор вещества составило 0.012 мг/мл – это примерно 25% от исходной концентрации рибофлавина в растворе альгината.

Частицы, загруженные типом Р, демонстрируют пролонгированный характер высвобождения вещества, при этом выход рибофлавина приближается к 40% от исходной концентрации в растворе альгината и составляет примерно 0.018 мг/мл.

Заключение

Рибофлавин двух полиморфных модификаций успешно инкапсулирован в альгинатные частицы. При испарении растворителя в объеме геля формируются сферические сростки кристаллов рибофлавина, что подтверждается данными оптической и конфокальной лазерной сканирующей микроскопии. Лиофильная сушка затрудняет образование кристаллических форм рибофлавина внутри полимерной матрицы. Таким образом, показана возможность влиять на

фазовый состав рибофлавина за счет различных методов сушки. Частицы, загруженные рибофлавином типа Р, демонстрируют пролонгированное высвобождение вещества, в то время как тип В/С высвобождается в первые минуты инкубации. Помимо этого, по предварительной оценке, концентрация рибофлавина типа Р в альгинатных частицах больше по сравнению с типом В/С. Разработанная система пролонгированного действия в виде инкапсулированной в альгинатные частицы гидрофильной производной рибофлавина может стать перспективной основой создания новых лекарственных форм и антибактериальных покрытий.

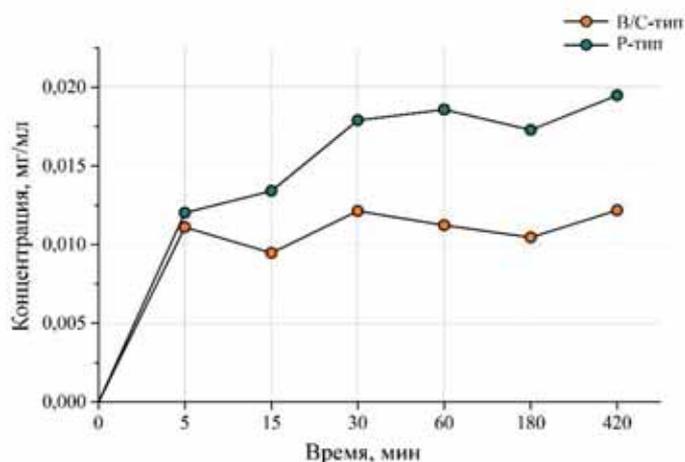


Рис. 4. Исследование высвобождения рибофлавина типа В/С и Р в воде при комнатной температуре.

Литература

1. V. Massey
Biochem. Soc. Trans., 2000, **28**, 283. DOI: 10.1042/bst0280283.
2. N. Farah, V.K. Chin, P.P. Chong, W. F. Lim, C.W. Lim, R. Basir, S.K. Chang, T. Y. Lee
Curr. Res. Microb. Sci., 2022, **3**, 100111.
DOI: 10.1016/j.crmicr.2022.100111.
3. K. Makdoui, R. Goodrich, A. Bäckman
Acta Ophthalmol., 2017, **95**, 498. DOI: 10.1111/aos.13409.
4. H.M. Faddy, J.J. Fryk, D. Watterson, P.R. Young, N. Modhiran, D.A. Muller, S.D. Keil, R.P. Goodrich, D.C. Marks
VoxSang., 2016, **111**, 235.
DOI: 10.1111/vox.12414.
5. R.A. Akasov, N.V. Sholina, D.A. Khochenkov, A.V. Alova, P.V. Gorelkin, A.S. Erofeev, A.N. Generalova, E.V. Khaydukov
Sci. Rep., 2019, **9**, 9679.
DOI: 10.1038/s41598-019-46115-w.
6. Т.Н. Бородина, Э.Р. Толордава, М.Е. Николаева, А.И. Соловьев, Ю.М. Романова, Е.В. Хайдуков, В.Я. Панченко
Молекулярная генетика, микробиология и вирусология, 2021, **4**, 21.
DOI: 10.17116/molgen20213904121.
7. P.V. Krikunova, E.R. Tolordava, N.A. Arkharova, D.N. Karimov, T.V. Bukreeva, V.Z. Shirinian, E.V. Khaydukov, T.N. Pallaeva
ACS Appl. Mater. Inter., 2024, **16** (5), 5504.
DOI: 10.1021/acsami.3c15853.
8. C. Jin, Y. Yao, A. Yonezawa, S. Imai, H. Yoshimatsu, Y. Otani, T. Omura, S. Nakagawa, T. Nakagawa, K. Matsubara
Biol. Pharm. Bull., 2017, **40**, 1990.
DOI: 10.1248/bpb.b17-00292.
9. T. Shuxian, Z. Ying, W. Haitao, W. Yuqiao, Z. Hexiang, C. Yu, C. Shusen, J. Shaohua, Y. Ziming, L. Puwang, L. Sidong
Mar. Drugs., 2018, **16**, 476.
DOI: 10.3390/md16120476.

English

Encapsulation of Riboflavin into Alginate Microparticles*

Polina V. Krikunova

FSRC «Crystallography and photonics», RAS
59, bld 1, Leninsky Ave., Moscow, 119333, Russia
krikunova.pv@gmail.com

Tatiana N. Pallaeva

FSRC «Crystallography and photonics», RAS
59, bld 1, Leninsky Ave., Moscow, 119333, Russia
borodina@crys.ras.ru

Tatiana V. Bukreeva

FSRC «Crystallography and photonics», RAS
59, bld 1, Leninsky Ave., Moscow, 119333, Russia
bukreeva@crys.ras.ru

Abstract

The encapsulation of riboflavin in polymer particles is a promising direction in the development of long-acting forms of riboflavin delivery. Polymorphic forms of riboflavin – type B/C and type P – are encapsulated in sodium alginate particles. When incorporated into an alginate matrix, riboflavin forms spherical agglomerates of crystals

with fluorescent properties. A release study showed a prolonged release pattern for particles loaded with type P riboflavin.

Keywords: alginate particles, riboflavin, sustained release.

* *The work was financially supported by RFBR (project 20-04-60357).*

Images ●

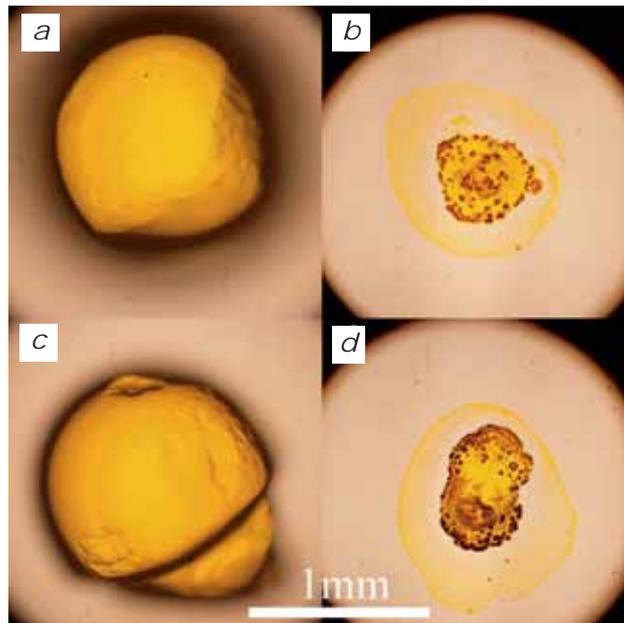


Fig. 1. Optical microscope images of alginate particles loaded with riboflavin: a-b – alginate particle loaded with commercial riboflavin (immediately after synthesis and 5 days after, respectively); c-d – alginate particle loaded with P type riboflavin (immediately after synthesis and 5 days after, respectively).

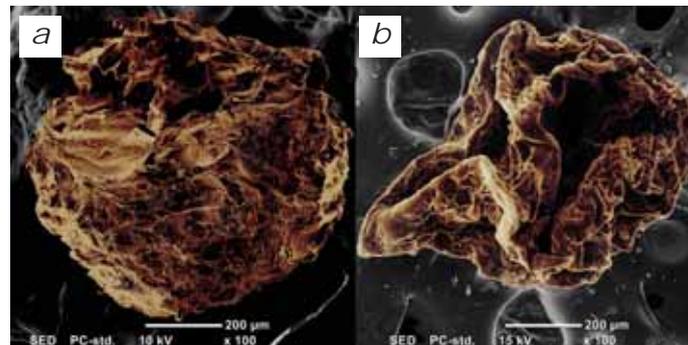


Fig. 2. SEM images of alginate particle loaded with B/C (a) and P type riboflavin (b).

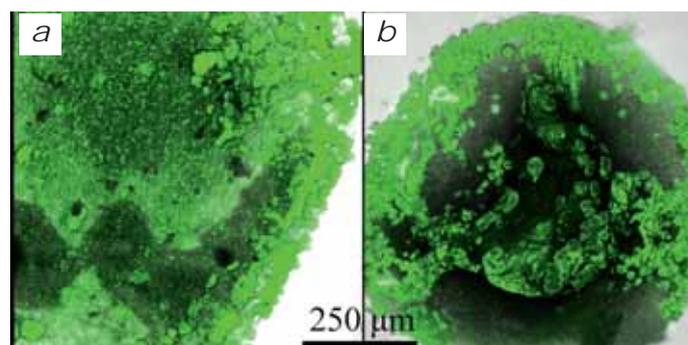


Fig. 3. Images of alginate particles loaded with B/C type riboflavin (a) and P type riboflavin (b) obtained from confocal fluorescence microscopy image stack processing (z-axis scan).

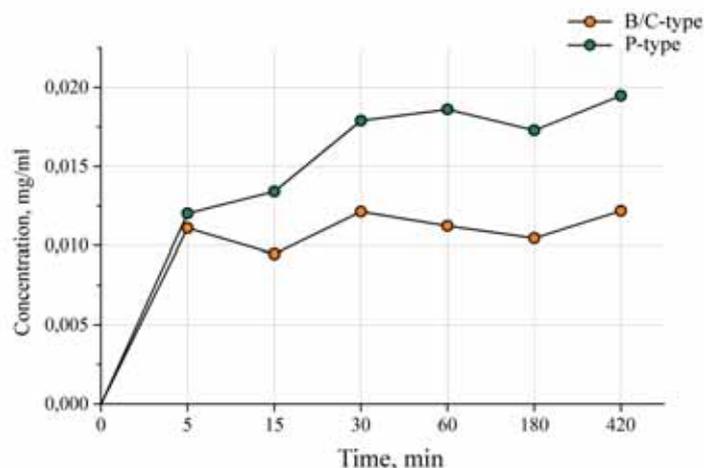


Fig. 4. Release study of B/C- and P-type riboflavin in water at room temperature.

References

1. V. Massey
Biochem. Soc. Trans., 2000, **28**, 283. DOI: 10.1042/bst0280283.
2. N. Farah, V.K. Chin, P.P. Chong, W. F. Lim, C.W. Lim, R. Basir, S.K. Chang, T. Y. Lee
Curr. Res. Microb. Sci., 2022, **3**, 100111. DOI: 10.1016/j.crmicr.2022.100111.
3. K. Makdoui, R. Goodrich, A. Bäckman
Acta Ophthalmol., 2017, **95**, 498. DOI: 10.1111/aos.13409.
4. H.M. Faddy, J.J. Fryk, D. Watterson, P.R. Young, N. Modhiran, D.A. Muller, S.D. Keil, R.P. Goodrich, D.C. Marks
VoxSang., 2016, **111**, 235. DOI: 10.1111/vox.12414.
5. R.A. Akasov, N.V. Sholina, D.A. Khochenkov, A.V. Alova, P.V. Gorelkin, A.S. Erofeev, A.N. Generalova, E.V. Khaydukov
Sci. Rep., 2019, **9**, 9679. DOI: 10.1038/s41598-019-46115-w.
6. T.N. Borodina, E.R. Tolordava, M.E. Nikolaeva, A.I. Solov'ev, Yu.M. Romanova, E.V. Khaydukov, V.Ya. Panchenko
Molecular Genetics Microbiology and Virology (Russian version), 2021, **39**(4), 21 (in Russian). DOI: 10.17116/molgen20213904121.
7. P.V. Krikunova, E.R. Tolordava, N.A. Arkharova, D.N. Karimov, T.V. Bukreeva, V.Z. Shirinian, E.V. Khaydukov, T.N. Pallaeva
ACS Appl. Mater. Inter., 2024, **16** (5), 5504. DOI: 10.1021/acsami.3c15853.
8. C. Jin, Y. Yao, A. Yonezawa, S. Imai, H. Yoshimatsu, Y. Otani, T. Omura, S. Nakagawa, T. Nakagawa, K. Matsubara
Biol. Pharm. Bull., 2017, **40**, 1990. DOI: 10.1248/bpb.b17-00292.
9. T. Shuxian, Z. Ying, W. Haitao, W. Yuqiao, Z. Hexiang, C. Yu, C. Shusen, J. Shaohua, Y. Ziming, L. Puwang, L. Sidong
Mar. Drugs., 2018, **16**, 476. DOI: 10.3390/md16120476.

Плоскопараллельные ячейки микрообъема для исследования структуры растворов биоорганических, сильно поглощающих и слабо рассеивающих объектов на станции «БиоМУР» Курчатовского источника синхротронного излучения*

А.Е. Суханов, В.В. Волков, М.А. Марченкова, П.В. Конарев, С.Ю. Пауль, Г.С. Петерс, Ю.В. Писаревский, С.В. Чапек, В.А. Шишков, А.В. Солдатов, М.В. Ковальчук

Разработаны и созданы ячейки микрообъема для исследования структуры растворов методом МУРР с использованием синхротронного излучения. Ячейки апробированы на станции «БиоМУР» Курчатовского источника синхротронного излучения. Проведен сравнительный анализ двумерных картин малоуглового рассеяния от стандартного капилляра и от разработанных ячеек, показавший существенное улучшение качества экспериментальных данных МУРР без необходимости усложнения процедуры обработки данных при использовании ячеек вместо капилляров. Показана возможность исследования сильно поглощающих и слабо рассеивающих образцов, а также динамики кривых рассеяния МУРР для растворов.

Ключевые слова: синхротронное излучение, малоугловое рентгеновское рассеяние (МУРР), лизоцим, дигидрофосфат калия (KDP), раствор, насыщение.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №19-29-12042).



СУХАНОВ
Андрей Евгеньевич
НИЦ «Курчатовский институт»



ВОЛКОВ
Владимир Владимирович
НИЦ «Курчатовский институт»



МАРЧЕНКОВА
Мargarита Александровна
НИЦ «Курчатовский институт»



КОНАРЕВ
Петр Валерьевич
НИЦ «Курчатовский институт»



ПАУЛЬ
Станислав Юрьевич
ООО «Троицкий инженерный центр»



ПЕТЕРС
Георгий Сергеевич
НИЦ «Курчатовский институт»



ПИСАРЕВСКИЙ
Юрий Владимирович
НИЦ «Курчатовский институт»



ЧАПЕК
Сергей Валентинович
Международный исследовательский институт интеллектуальных материалов ЮФУ



ШИШКОВ
Владимир Анатольевич
НИЦ «Курчатовский институт»



СОЛДАТОВ
Александр Владимирович
профессор
Международный исследовательский институт интеллектуальных материалов ЮФУ



КОВАЛЬЧУК
Михаил Валентинович
член-корреспондент РАН,
профессор,
президент НИЦ «Курчатовский институт»

Введение

Изучение структуры белковых растворов методом малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) позволяет изучить особенности взаимодействия белков друг с другом и с другими органическими и неорганическими компонентами, участвующими в биологических процессах.

Обычно для проведения измерений методом МУРР используются проточные [1] или закрытые с одного конца [2] кварцевые капилляры. При горизонтальном расположении капилляра его верхняя и нижняя стенки работают как элементы рентгеновской оптики с отрицательным показателем преломления и эффектом полного внешнего отражения рассеянного в воздухе излучения. В результате детектор концентрирует в вертикальном направлении слабый ореол рассеянного в воздухе излучения, а в горизонтальном направлении этот эффект занимает большой угловой диапазон. Таким образом, цилиндрический капилляр приводит к анизометричной картине рассеяния, измеряемой двумерным детектором. Кюветы с плоскопараллельными стенками свободны от этих нежелательных эффектов. Кроме того, использование многоразовых кювет позволяет сократить расход одноразовых материалов. Плоские ячейки позволяют работать с большими сечениями пучка, что иногда требуется для радиационно-чувствительных образцов. Кроме того, они позволяют легко контролировать толщину образца, что очень важно для сильно поглощающих объектов. На различных зарубежных синхротронах было разработано несколько типов плоских ячеек [3–6]. В случае данных ячеек [3–6] существует ограничение, связанное с тем, что они имеют одну измерительную полость.

Для изучения структуры различных объектов методами рассеяния синхротронного и нейтронного (МУРН) излучения можно применять микрофлюидные устройства –

как для изучения непосредственно взаимодействий макромолекул [7, 8] и функционально значимых движений доменов в них [9], так и для механизмов и кинетики во время генерации самособирающихся наноструктур [10–13], механизмов зародышеобразования и роста кристаллов [14] и др. Существует достаточно много работ [15, 16], обосновывающих использование микрофлюидных ячеек для МУРР-МУРН-исследований структур в растворах. Часто эти ячейки разрабатываются и оптимизируются для конкретных случаев. Например, в работе [17] показана ячейка для изучения липидного обмена между наночастицами цитрема и мицеллярными растворами этанола, а в работе [18] динамика молекул ПАВ в растворе изучается методами МУРР, микроскопии и реологии.

В настоящей работе описываются разработанные конструкции ячеек микрообъема для исследований структуры растворов методом МУРР, отличающихся типом подключения входных трубок, геометрией резервуара для образца и наличием/отсутствием смесителя компонентов раствора и ловушки для пузырьков воздуха. Установлены критически важные и опциональные элементы ячеек для обеспечения ее работы.

Рассмотрены особенности двумерных рентгенограмм и проведено сравнение уровня сигнала в данных МУРР от растворов белка лизоцима и $\text{KН}_2\text{РO}_4$ с использованием плоскопараллельных ячеек и в стандартном кварцевом капилляре. Продемонстрировано существенное улучшение качества сигнала в данных МУРР и повышение надежности результатов анализа.

Материалы и методы

Образцы

Кристаллы дигидрофосфата калия (KDP , $\text{KН}_2\text{РO}_4$) были выращены в Институте кристаллографии (Комплекс кристаллографии и фотоники НИЦ «Курчатовский институт»). Далее для определения структуры кристаллизационного раствора был приготовлен водный раствор KDP с концентрацией 501 мг/мл на основе ультрачистой воды Millipore (18 МОм·см). Температура насыщения данного раствора составляет 60°C [19]. Раствор KDP нагревался и выдерживался при 95°C до полного растворения кристаллов. Для того чтобы избежать повторной кристаллизации вследствие изменения температуры в процессе загрузки раствора в измерительный объем, исследуемый образец выдерживался в термостатируемом объеме при температуре 90°C в течение 2 ч. Затем температура образца плавно снижалась до температуры 2°C.

Также проводили испытания на кристаллизационных растворах лизоцима (в условиях роста тетрагональной сингонии). Для этого один канал ячейки заполняли раствором лизоцима, второй – осадителя, третий – натрий-ацетатного буфера. Для загрузки растворов в каналы использовали шприцевые насосы, одноразовые пластиковые шприцы и РЕЕК трубки.

Для приготовления образцов использовали очищенный лизоцим из куриного яйца (HEWL) фирмы Sigma (CAS#12650-88-3) без дополнительной очистки и в качестве осадителя – хлорид натрия с высоким классом чистоты фирмы Helicon (CAS#7647-14-5). В качестве растворителя была использована ультрачистая вода Millipore (18 МОм·см). Лизоцим и хлорид натрия растворяли в 0.2 М натрий-ацетатном буфере (далее буфер) с $pH=4.5$ фирмы Helicon (CAS#6131-90-4). Все растворы фильтровали с помощью мембранных шприцевых фильтров Millex с размером пор 0.22 мкм, а раствор белка центрифугировали в течение 10 мин с частотой 10 000 об./мин. Конечные концентрации белковых растворов и осадителя в экспериментах варьировались от 0 до 80 мг/мл и от 0 до 25 мг/мл соответственно.

Измерения МУРР

Измерения МУРР осуществляли на станции «БиоМУР» Курчатовского источника синхротронного излучения (НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия) [2]. Применяли монохроматическое излучение с длиной волны 0.144 5 нм (энергия излучения 8.58 кэВ). Расстояние образец–детектор составляло 700 мм, что соответствовало угловому диапазону вектора рассеяния $s=0.1-6.0 \text{ нм}^{-1}$, где $s=4\pi\sin(\theta)/\lambda$, 2θ – угол рассеяния, λ – длина волны рентгеновского излучения.

Методика обработки данных МУРР

Первичная обработка экспериментальных малоугловых данных, радиальное усреднение проводились с помощью программы FIT2D [20]. С использованием программы PRIMUS [21] из кривых рассеяния растворов KH_2PO_4 и лизоцима вычиталось рассеяние раствора растворителя. Средний радиус инерции частиц R_g оценивался по приближению

Гинье [22] и с помощью непрямого фурье-преобразования программой GNOM [23].

Для определения объемных долей кластеров-прекурсоров растворов лизоцима и KDP использовалась программа OLIGOMER [21]. Кристаллографические модели олигомерных кластеров образцом были построены по методике, описанной в [24]. Расчет теоретических кривых олигомерных компонентов проводился с помощью программы CRY SOL [25].

Держатель ячеек

Для получения картин МУРР с использованием ячеек микрообъема на станции «БиоМУР» Курчатовского источника синхротронного излучения (НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия) был спроектирован и изготовлен универсальный держатель (рис. 1) с возможностью поддержания заданной температуры.

Держатель с габаритными размерами 150×100×22 мм состоит из трех частей: основания, системы скалок с опорными кронштейнами и теплообменного столика.

Основание (1) выполнено из алюминиевого сплава и согласовано по присоединительным размерам с X–Y

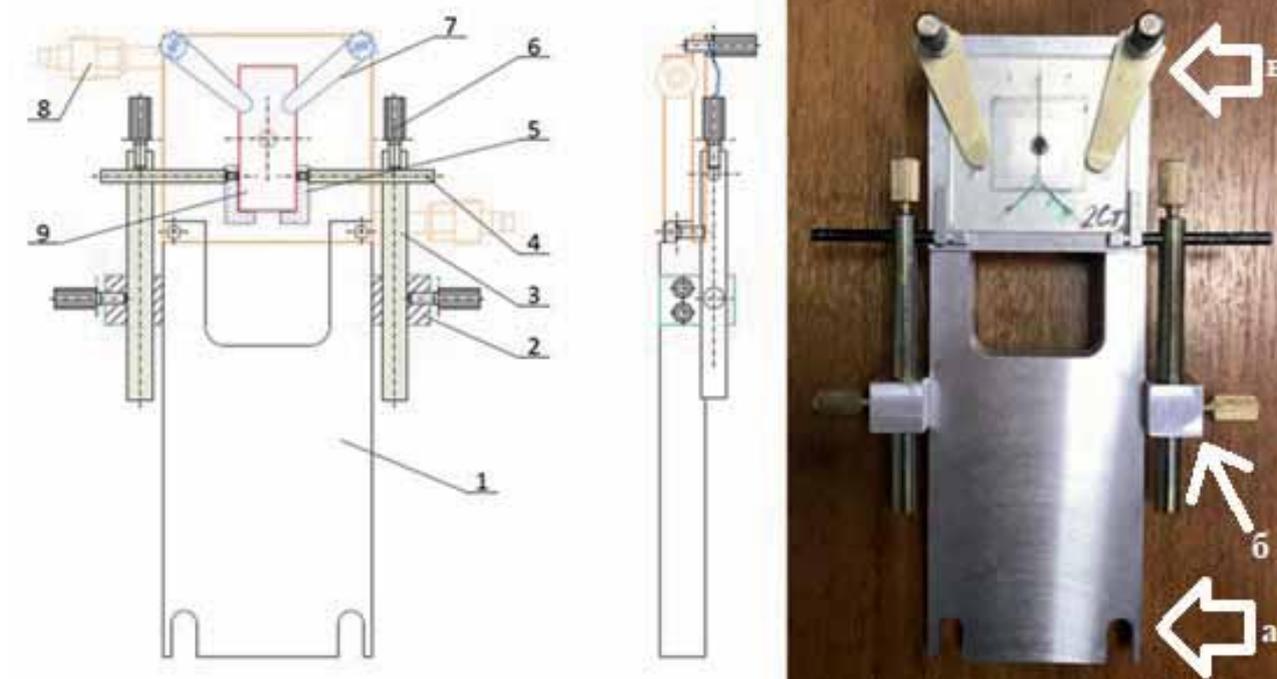


Рис. 1. Чертеж (слева и по центру) и фотография (справа) держателя микрофлюидной ячейки монолитного типа: 1 – основание; 2 – зажимы системы скалок; 3, 4 – система скалок; 5 – опорные Г-образные кронштейны; 6 – стопорные винты; 7 – теплообменный стол.

кареткой станции «БиоМУР». На боковые стороны основания закреплены хомуты (2) системы скалок, в верхней части предусмотрены отверстия для крепления теплообменного столика.

Система скалок (3, 4) предназначена для изменения и фиксации положения опорных Г-образных кронштейнов (5), на которые устанавливается ячейка при совмещении ее оптической оси с осью пучка СИ. Диапазоны регулировки: по ширине кюветы 8–50 мм, по расстоянию от нижнего торца ячейки до оси пучка: 0–40 мм. Фиксация выбранного положения системы осуществляется стопорными винтами (5) с рифлением. За счет такой системы винтов, позиционирующих ячейку, держатель можно использовать для ячеек различных размеров.

Теплообменный столик размерами 50×50 мм выполнен из меди и оборудован двумя упругими ламелями, с помощью которых осуществляется прижим кюветы к столику для установки необходимой температуры исследуемого раствора в процессе измерений. В центре столика предусмотрено сквозное отверстие диаметром 4 мм для пучка СИ. В столике имеется полость, в которой циркулирует охлаждающая жидкость, подаваемая термостатом JulaboFP-89NL, по каналам внутри латунной шайбы с обратной стороны держателя.

Изготовление ячеек

Для проведения измерений на станции «БиоМУР» Курчатовского источника синхротронного излучения (НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия) были спроектированы, изготовлены и протестированы ячейки микрообъема, различающиеся по количеству и конфигурации

входных каналов, форме резервуара, материалу ячеек и способу их изготовления.

Ячейка микрообъема с плоскопараллельными окнами

Ячейка представляет собой многослойную структуру. С внешних сторон располагаются пластины из стали с отверстиями для прохождения рентгеновского излучения (рис. 1, [26]). Между пластинами находится пленка из слюды, которая закрывает отверстия и служит рентгенопрозрачными окнами ячейки с оптимальными характеристиками (см. раздел «Выбор материала окон»). Толщина слюдяных пленок составляла 30 мкм, пластины были изготовлены по ГОСТ 13750-88, марка СОВ.

Между двумя слюдяными пленками располагается еще одна стальная пластина, высота этой пластины создает необходимую высоту резервуара образца. В резервуарах помещаются уплотнительные кольца из фторкаучука с внутренним диаметром 4 мм, внешним диаметром 6 мм, толщиной 1.4 ± 0.1 мм (004-006-14 ГОСТ 9833-73), которые позволяют герметизировать резервуар с образцом и скомпенсировать давление пластины, а также минимизировать контакт образцов с металлическими пластинами. Все части ячейки скрепляются равномерно расположенными винтами.

Ячейка состоит из двух резервуаров объемом примерно 18 мкл: один для образца, другой для растворителя образца. Такая конфигурация позволяет загрузить и исследовать за один раз и образец, и растворитель, что экономит время по сравнению с последовательной загрузкой. Это является преимуществом по сравнению с другими ячейками, используемыми в зарубежных синхротронных центрах, которые имеют только одну полость для образца [3–6].

Загрузка образца осуществляется в разобранной ячейке с помощью микропипеток. После загрузки образца и растворителя ячейка собирается и помещается в термостатируемый держатель, описанный выше.

Микрофлюидные ячейки составного типа

Ячейки изготовлены из полиметилметакрилата (ПММА), состоят из трех слоев с размерами 40×40×1.2 мм. В первом слое (рис. 2а) располагаются: сквозные отверстия, предназначенные для ввода и вывода жидкости в ячейку, а также для позиционирования ячейки в металлическом держателе; сквозное отверстие в центре, служащее резервуаром для жидкости; вокруг отверстия под резервуар сделана выборка материала на глубину 1 мм под клейку кварцевых окон.



Рис. 2. Изображение первого (а), второго (b) и третьего (с) слоев микрофлюидной ячейки составного типа.

Во втором слое (рис. 2b) располагаются: сквозное отверстие-резервуар; каналы, которые соединяют отверстия ввода и вывода жидкости с резервуаром. С обратной стороны резервуара сделана выборка под наклейку кварцевого окна.

В третьем слое (рис. 2c) располагается сквозное квадратное отверстие 30×30 мм. Этот слой предназначен для добора полной толщины кюветы до размера приемной щели держателя.

Формирование каналов, отверстий и углублений производилось с помощью лазерного гравера VersaLaser VLS .50. Лазерный гравер VLS 3.50 оснащен инфракрасным CO₂ лазером мощностью 50 Вт и длиной волны 10.6 мкм. После слоя ПММА складываются вместе так, чтобы исключить их взаимное смещение, и термически свариваются в единую конструкцию. Помимо ПММА, в ячейке используются окна для ввода и вывода синхротронного излучения. Окна вклеиваются в предварительно выбранные четверти при помощи специального силиконового герметика/клея повышенной текучести. Кварцевые окна (толщиной 60 мкм, также являющиеся рентгенопрозрачными, как было показано в работе [27]) монтировались в нишах путем склейки.

Были сделаны ячейки с разными вариантами форм резервуара для жидкостей: квадратная, круглая, ромбовидная (рис. 3). Размер резервуара определялся исходя из характеристик пучка на станции «БиоМУР» КИСИ: глубина резервуара (длина пути рентгеновского пучка через образец) для всех ячеек составляла 1 мм; размеры резервуара в плоскости, перпендикулярной пучку, составили 4×4 мм для квадратной и круглой форм, 6×3 мм для ромбовидной формы. Количество входных каналов варьировалось от 0 до 2 (открытые, одноканальные, двухканальные ячейки), с использованием меандра для смешивания жидкостей и без него (рис. 3). Каналы в сечении имели форму полукруга, ширина канала около 1 мм.

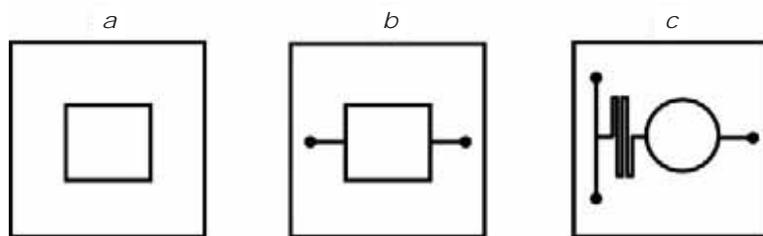


Рис. 3. Схематическое изображение открытой (a), одноканальной (b) и двухканальной (c) ячеек.

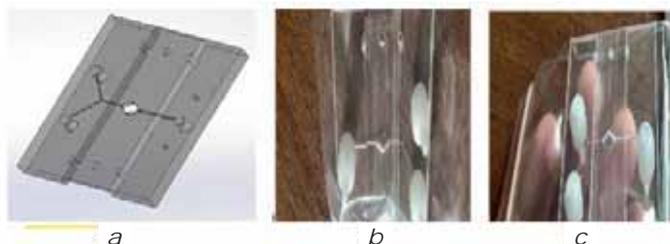


Рис. 4. 3D-модель микрофлюидной ячейки монолитного типа (a), фотографии микрофлюидной ячейки монолитного типа с фитингами спереди (b) и сзади (c).

Микрофлюидные ячейки монолитного типа

В монолитных ячейках с разъемами для фитингов в корпусе ячеек (рис. 4) каналы и отверстия чипа были изготовлены методом фрезерования при помощи трехосевого фрезерного станка с числовым программным управлением («Волжанин»-1-0609, RUS-CNC, г. Пушкино, Россия). Для корпуса чипа были использованы коммерчески доступные прозрачные монолитные листы (толщиной 3 мм). Во время экспериментов были использованы и проверены монолитные листы из разных полимеров: поликарбоната (ПК, Polycarbonate Arla, Macroclear толщиной 3 мм), полиметилметакрилата (ПММА, ПММА ТОСН, МАССТАР толщиной 3 мм) и полистирола (ПС, Полистирол GPPS, Novattro толщиной 3 мм). Для изготовления разъемов с фитингом был использован монолитный лист из поликарбоната (ПК, Vortrex толщиной 5.65 мм).

Сборка ячейки проводилась после визуальной проверки и стерилизации. Нижняя сторона ячейки и лунка посередине чипа с верхней стороны герметизировалась при помощи прозрачной самоклеящейся пленки («ПКФ Современные технологии», Артикул Р-500).

Резервуар ячеек для жидкостей был ромбовидной формы, глубина резервуара (длина пути рентгеновского пучка через образец) для всех ячеек составляла 1 мм, размеры резервуара в плоскости перпендикулярной пучку – 6×3 мм. Количество входных каналов равнялось 2 (двухканальные ячейки) с шириной от 100 до 400 мкм.

Микрофлюидные многоканальные устройства были напечатаны с помощью технологии Digital Light Processing 3D (DLP 3D, один из методов аддитивного производства, в котором для построения объектов применяются жидкие фотополимерные смолы, затвердевающие в результате воздействия света, излучаемого цифровыми светодиодами).

одными проекторами). Для печати использовали 3D-принтер Asiga UV MAX (Asiga, Австралия, Сидней) с длиной волны 385 нм и интенсивностью света 7.25 МВт/см².

Ячейка с габаритными размерами 30×15×6 мм представляет собой пяти-слойную структуру [28], соединенную в пакет с помощью винтов. Тело ячейки (рис. 5с) и прижимная платформа (рис. 5d) изготовлены из фотополимерной смолы методом 3D-печати. Исследовательская камера, через которую проходит рентгеновский пучок (FWHM 0.48×0.26 мм, полный Гаусс 1.7×1.2 мм), расположена в центре ячейки и образована сквозным отверстием диаметром 3 мм в теле ячейки, закрытом с двух сторон рентгенопрозрачными окнами, выполненными из оптической слюды марки СОВ толщиной 30 мкм (рис. 5b).

Необходимая температура растора в диапазоне 0–40°C устанавливается с помощью внешнего термостата, с теплообменником которого соприкасается металлическое основание ячейки.

Загрузка жидкости в микрофлюидные ячейки осуществлялась с использованием шприцевых насосов (Shenchen SPLab-04, Китай). Скорость подачи жидкости варьировалась от 5 мкл/мин до 500 мкл/мин.

Обсуждения и результаты

Выбор материала окон

Для изготовления измерительных ячеек, подходящих для исследования жидких образцов методом МУРР, необходимо было подобрать окна из рентгенопрозрачных материалов. Материал для окон должен был быть некристаллическим, иметь малое рассеяние вблизи малых углов, химически нейтральным и прочным для того, чтобы выдержать внутреннее давление, создаваемое потоком жидкости в ячейке, а также тонким, чтобы избежать сильного поглощения рентгеновского излучения.

Были проведены измерения малоуглового рассеяния пленок из

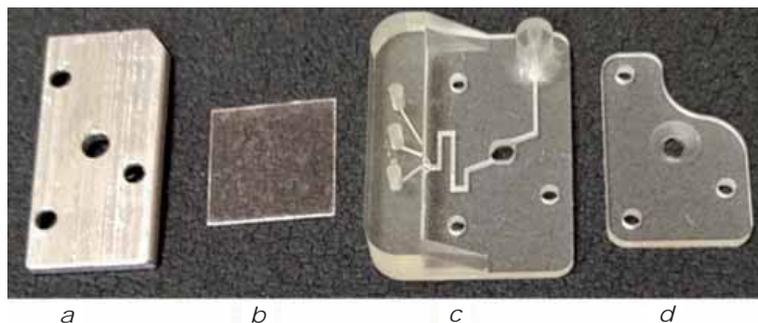


Рис. 5. Многоканальная микрофлюидная измерительная ячейка: а – основание, б – рентгенопрозрачное окно, с – тело ячейки, d – прижимная платформа.

различных материалов толщиной от 9 мкм до 1.25 мм на лабораторной установке «АМУР-К» (НИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия) с однокоординатным позиционно-чувствительным детектором ОДЗМ при фиксированной длине волны излучения 0.154 2 нм (CuK_α-линия острофокусной трубки, монохроматор из пиролитического графита) и коллимационной системой Кратки. Сечение рентгеновского пучка составляло 0.2×8 мм, область углов рассеяния соответствовала диапазону значений модуля вектора рассеяния $0.1 < s < 10.0 \text{ нм}^{-1}$.

Образцы помещали в вакуумную камеру. Расстояние образец–детектор составляло 700 мм. Время измерений одного образца – 10 минут.

Экспериментальные данные МУРР различных типов пленок представлены на рис. 6.

Слишком большое рассеяние вблизи малых углов наблюдается у пленок из фторопласта, полиэтилентерефталата, каптона, майлара, полипропилена. Такие пленки не подходят для проведения малоугловых экспериментов. Пленки из циклоолефинового сополимера, а также пленки для ПЦР и покровные Hampton Research не полностью аморфные, так как имеют широкий дифракционный пик в районе $s \approx 1.0 \text{ \AA}^{-1}$, при этом наблюдается и существенное рассеяние от образцов в области малых углов. Пленки из полимера толщиной 1.25 мм и Ibioli толщиной 180 мкм имеют небольшое рассеяние, но из-за большой толщины сильно поглощают. Все перечисленные пленки также не подходят под материалы для окон измерительной ячейки.

Слюда для АСМ толщиной 75 мкм и слюда толщиной 40 мкм, полистирол конденсаторный К7-14 толщиной 23 и 30 мкм имеют малое рассеяние вблизи малых углов и слабо поглощают. Данные материалы подходят для использования их в качестве окон измерительных ячеек.

Сравнение картин рассеяния, полученных для растворов лизоцима и KDP в капиллярах и плоскопараллельных ячейках

В случае использования стандартных капилляров для образцов при регистрации картин МУРР пучок СИ проходит путь до образца, рассеиваясь на воздухе. Затем, попадая на держатель, излучение частично поглощается капилляром и рассеивается им же, а также присутствующим внутри рас-

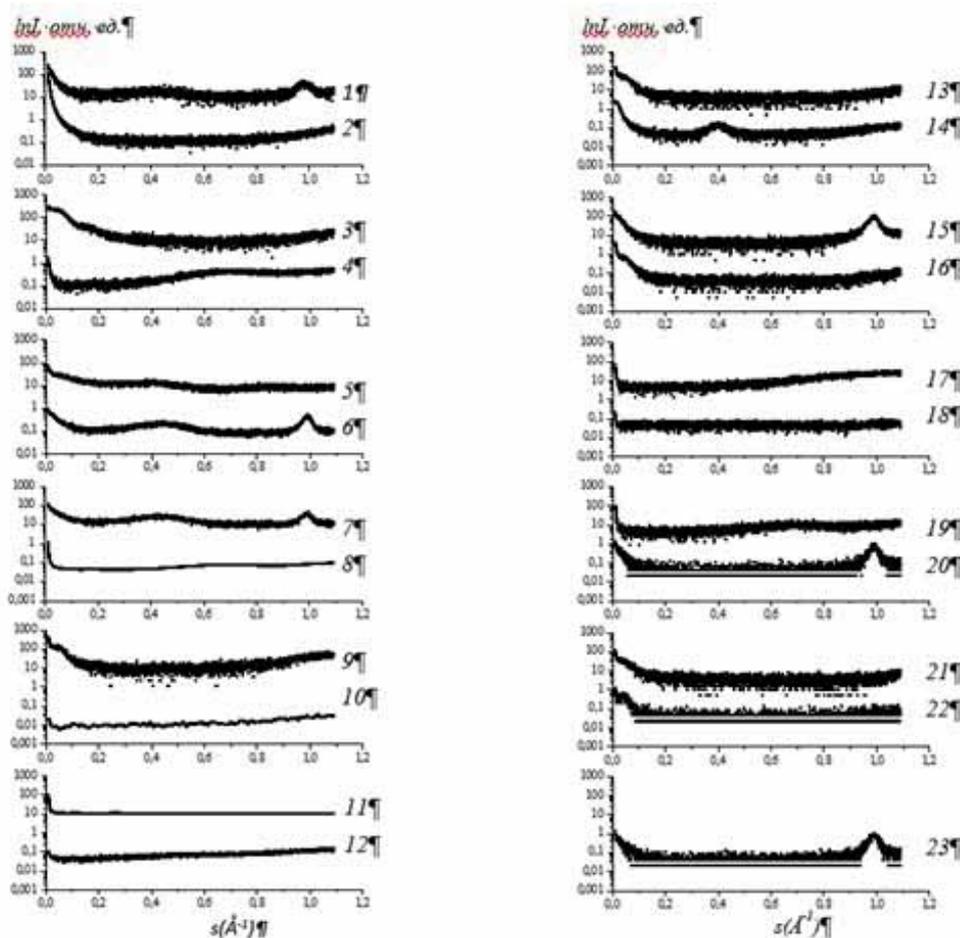


Рис. 6. Экспериментальные кривые МУРР пленок различной толщины: 1 – покровная пленка Hampton Research с клеевым слоем (50 мкм); 2 – фторопласт (9 мкм); 3 – полиэтилентерефталат Decolix (65 мкм); 4 – полистирол (220 мкм); 5 – каптон с клеевым слоем (45 мкм); 6 – циклоолефиновый сополимер с клеевым слоем (50 мкм); 7 – пленка для ПЦР (100 мкм); 8 – полистирол конденсаторный K7-14 (30 мкм); 9 – полистирол (50 мкм); 10 – Ivioli (180 мкм); 11 – слюда (40 мкм); 12 – полимер (1.25 мм); 13 – полиэтилентерефталат (13 мкм); 14 – каптон (45 мкм); 15 – полипропилен (25 мкм); 16 – майлар металлизированный (13 мкм); 17 – полилактид (90 мкм); 18 – слюда для АСМ (75 мкм); 19 – полистирол конденсаторный K71-4 (23 мкм); 20 – циклоолефиновый сополимер (50 мкм); 21 – пленка конденсаторная (8 мкм); 22 – майлар (10 мкм); 23 – покровная пленка Hampton Research (45 мкм).

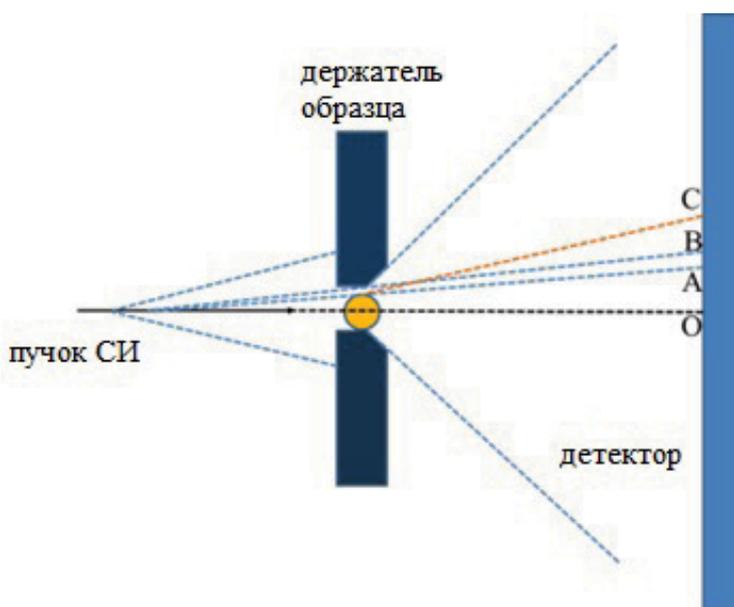


Рис. 7. Схема возникновения артефактов на детекторе при съемке в капилляре. Отрезок АВ – рассеянное до образца излучение, не поглотившееся образцом; отрезок ВС – излучение, спровоцированное эффектом полного внешнего отражения рассеянного излучения от стенок капилляра.

твором образца (что и дает полезный сигнал для дальнейшей обработки). Если диаметр капилляра оказывается чуть меньше размера отверстия в держателе, рассеянное до капилляра излучение проходит беспрепятственно дальше, рассеивается еще сильнее и в конечном счете оставляет заметную «тень» на детекторе (отрезок АВ на рис. 7). При горизонтальном расположении капилляра его верхняя и нижняя стенки работают как элементы рентгеновской оптики с отрицательным показателем преломления и эффектом полного внешнего отражения рассеянного на воздухе излучения. В результате на детекторе происходит концентрирование в вертикальном направлении слабого гало рассеянного на воздухе излучения, причем в горизонтальном направлении этот

эффект занимает большой угловой диапазон (отрезок ВС на *рис. 7*).

Подобные артефакты имеют значительную интенсивность по сравнению с полезным сигналом МУРР и плохо поддаются учету и маскированию из-за различий размеров (до 30%) и положений капилляров, используемых в эксперименте. Необходимо интегрировать рентнограмму отдельно в областях внутри капилляра, вне капилляра, исключив из области интегрирования артефакты засветки, а затем сшивать две полученные кривые по области общих углов рассеяния.

Для сравнения качества данных МУРР, полученных в ячейке с плоскими окнами и в кварцевом капилляре, были проведены тестовые измерения. В работе [26] на *рис. 2* представлены двумерные рентнограммы растворов лизоцима в капилляре (*a*) и в ячейке (*b*).

Наличие теневых областей на рентнограмме при проведении экспериментов в капилляре приводит к тому, что для интегрирования без искажения конечной кривой МУРР остается доступной только область внутри капилляра, с чем можно ознакомиться в работе [26] на *рис. 3*. Попытки интегрирования в более широкой области приводят к тому, что вклад в интенсивность кривой МУРР начинают давать также эти теневые области, искажая сигнал.

При использовании ячейки с плоскопараллельными окнами удалось полностью устранить все вышеперечисленные недостатки и получить изотропную картину рассеяния. Таким образом, проводить интегрирование стало возможно по всей рабочей области детектора, на порядок и более увеличивая регистрируемую интенсивность рассеяния. Влияние нерабочих промежутков детектора в таком случае сводится к нулю, поскольку практически всем неактивным точкам (пикселям) детектора, соответствующим нулевой интенсивности в каком-то конкретном угле рассеяния, будет соответство-

вать также и полезный сигнал при другом азимуте интегрирования, причем число таких азимутов будет значительно превышать число «пустых» азимутов.

На *рис. 4* в статье [26] показаны кривые МУРР от растворов лизоцима, с использованием капилляра и ячейки.

На основе полученных данных для лизоцима с концентрацией 40 мг/мл была проведена оценка общего уровня шума полученных кривых МУРР методом наименьших квадратов. Отношение среднеквадратичных отклонений к максимуму интенсивности рассеяния в капилляре при использовании интегрирования только внутри капилляра (красная область на *рис. 8a*) составило $(1.31 \pm 0.14) \cdot 10^{-1}$, при использовании интегрированной шивки данных – $(1.57 \pm 0.19) \cdot 10^{-2}$. При использовании ячейки с плоскопараллельными окнами отношение среднеквадратичных отклонений к максимуму интенсивности рассеяния (без интегрированной шивки) составило $(8.45 \pm 0.55) \cdot 10^{-3}$.

Использование такой ячейки для слабо рассеивающих и сильно поглощающих образцов должно существенно повысить качество данных и результат обработки. Для оценки улучшения качества данных при использовании ячейки, по сравнению с данными при использовании капилляра, было проведено измерение насыщенных и ненасыщенных растворов $\text{KН}_2\text{РO}_4$ (KDP). Измерения проводились начиная с температуры 90°C, при такой температуре раствор KDP является ненасыщенным. Далее температура снижалась, и при достижении температуры 60°C раствор становился насыщенным, дальнейшее понижение температуры продолжалось до температуры 2°C.

На *рис. 5* из статьи [26] представлено сравнение экспериментальных кривых МУРР растворами KDP в капилляре и в ячейке.

Уровень шума экспериментальных данных МУРР раствора KDP, как и в случае с раствором лизоцима, также оказывается значительно ниже при использовании ячейки по сравнению со стандартным кварцевым капилляром. Таким образом, увеличение области интегрирования данных с детектора при использовании ячейки позволяет существенно улучшить качество кривых МУРР даже для слабо рассеивающих и сильно поглощающих образцов.

Конструкция ячейки с плоскопараллельными окнами была герметична на всем протяжении эксперимента при высоких и низких температурах. Тепловое расширение элементов ячейки при изменении температуры не повлияло ни на герметичность, ни на качество экспериментальных данных МУРР.

В растворе KDP при переходе из ненасыщенного состояния в пересыщенное с образованием кристаллов тетрагональной сингонии образуются кластеры-прекурсоры, как было показано в работах [24, 29]. В работе [29] был исследован раствор KDP с концентрацией 335 мг/мл, что соответствует температуре насыщения 40°C. При увеличении в растворе концентрации KDP заметно увеличивается поглощение, что ухудшает качество сигнала экспериментальных

данных МУРР. Поэтому исследование образования кластеров-прекурсоров в растворе KDP с концентрацией 501 мг/мл, формирующихся при кристаллизации, было проведено с использованием ячейки с плоскопараллельными окнами.

Малоугловые измерения проводили в диапазоне температур от 90 до 2.5°C. Экспериментальные данные и наилучшие приближения представлены в исследовании [26].

Было установлено, что значение радиуса инерции R_g увеличивается при понижении температуры, что свидетельствует об увеличении средних размеров частиц в растворе KDP.

Тестирование микрофлюидных ячеек

При тестировании ячеек, изготовленных из поликарбоната, полиметилметакрилата и полистирола, с резервуарами различной конфигурации и с разным числом входных каналов было обнаружено образование пузырей в измерительном резервуаре, что может существенно исказить данные рассеяния. Также при многократном заполнении ячейки разгерметизировались. Учитывая обнаруженные проблемы с заполнением ячеек, резервуар двухканальной ячейки изменили на ромбовидный для предотвращения появления и застывания пузырей (рис. 8а).

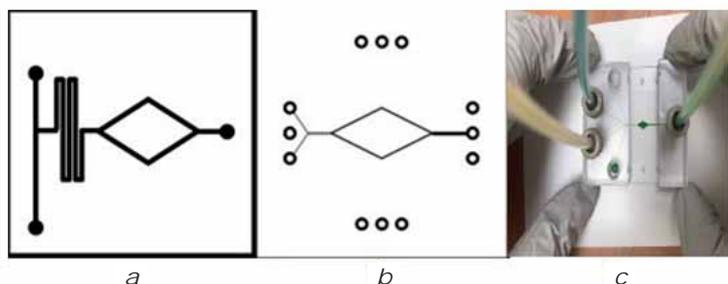


Рис. 8. Схематичное изображение двухканальной ячейки с ромбовидным резервуаром (а), схематичное изображение монолитной двухканальной ячейки с ромбовидным резервуаром (б). Микрофлюидная ячейка из полистирола с четырьмя входными и одним выходным каналом (с). Образцы загружались только через два входных канала. Для визуализации результата смешивания растворов использовались желтый и синий красители, при смешении которых в измерительном резервуаре образовывался раствор зеленого цвета.

В данном типе ячеек при загрузке жидкости также образовались пузыри в измерительном резервуаре. При многократном заполнении конструкция ячеек разрушалась и становилась негерметичной.

Отличие монолитных двухканальных ячеек с ромбовидным резервуаром (рис. 8б) от сборных ячеек состоит в соединении ячейки с трубками. В данных типах ячеек соединение осуществлялось посредством фитингов, которые вкручивались в ячейку. Также вместо окон из кварца в ячейках резервуар закрывала пленка циклоолефинового сополимера.

При подаче с каждого канала в резервуар поступала равномерно смешанная жидкость, при этом в резервуаре также образовались пузыри. Далее жидкость загружалась через герметичный канал. При снижении скорости до 5 мкл/мин пузыри отсутствовали. После продувки воздухом и многократном заполнении жидкости со скоростью 5 мкл/мин в резервуаре пузыри не образовались, жидкость смешивалась равномерно. В месте соединения фитингов ячейки были негерметичны.

В результате тестирований различных типов ячеек обнаружено, что сборные ячейки неустойчивы к давлению жидкости внутри ячейки и в данном типе образуются пузыри, которые препятствуют проведению малоугловых исследований. Монолитные типы ячеек более устойчивы к различным внутренним давлениям.

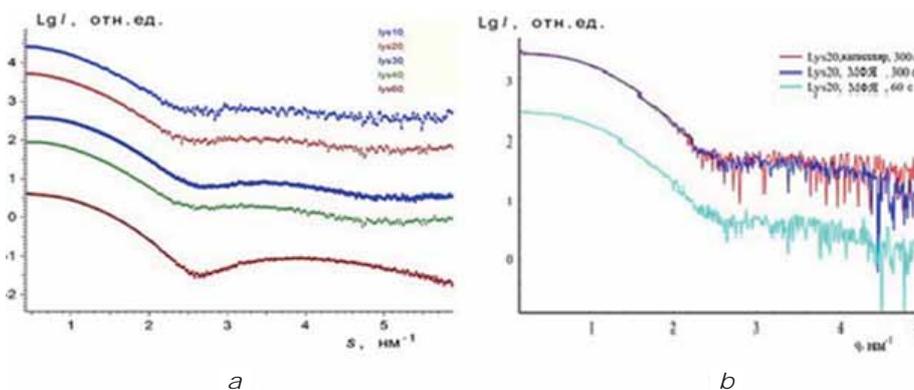


Рис. 9. Экспериментальные кривые малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) (а) от раствора лизоцима с использованием микрофлюидной ячейки (станция «БиоМУР»). Для лучшей визуализации кривые смещены друг относительно друга по вертикальной шкале. Концентрации белка – 10, 20, 30, 40, 60 мг/мл (нумерация идет сверху вниз). Экспериментальные кривые интенсивности МУРР (б) от раствора лизоцима (20 мг/мл) с NaCl (5 мг/мл) – при экспозиции 300 с в капилляре (красным), в микрофлюидной ячейке (синим), при уменьшении экспозиции до 60 с (голубым).

Также была подобрана оптимальная скорость заполнения каналов для данного типа ячеек, исключающая образование пузырей в резервуаре.

Конструкция ячейки была доработана с возможностью многоканальной подачи компонентов образца (рис. 8с).

Экспериментальные кривые малоуглового рассеяния от лизоцима при различных концентрациях белка с использованием ячейки показаны на рис. 9а. Кривая 1 (с наименьшей концентрацией белка 10 мг/мл) хорошо согласуется с теоретической кривой от мономерной структуры лизоцима (PDB ID: 6QWW), тогда как при повышении концентрации наклон кривых в области малых углов ($s < 1.0 \text{ нм}^{-1}$) уменьшается, что обусловлено усилением эффекта отталкивающего межчастичного взаимодействия.

На рис. 9б показаны малоугловые кривые, полученные от раствора лизоцима (концентрация 20 мг/мл) и осадителя (5 мг/мл NaCl) через разное время после начала подачи раствора NaCl к чистому раствору белка. Для кривых, полученных вычитанием данных от буферного раствора из данных от раствора с лизоцимом при времени экспозиции в 300 с, отношение среднеквадратичных отклонений в интервале q от 2.5 до 3.5 нм^{-1} к среднему уровню сигнала рассеяния при использовании интегрирования только внутри капилляра составило $3.29 \cdot 10^{-1}$, что является очень высоким значением. При использовании микрофлюидной ячейки отношение среднеквадратичных отклонений к среднему уровню сигнала при том же времени экспозиции составило $2.14 \cdot 10^{-2}$. Для экспозиции в 60 с при использовании микрофлюидной ячейки отношение сигнал/шум оказалось равным $4.61 \cdot 10^{-2}$.

Уменьшение экспозиции на порядок без существенной потери качества кривых МУРР, в свою очередь, дает возможность проводить исследования динамики процессов, происходящих при заполнении ячейки. Для

испытания микрофлюидной ячейки при проведении такого рода исследований в каналы осуществлялась подача: 1) NaAc буферного раствора pH 4.5; 2) очищенного раствора лизоцима; 3) хлорида натрия. Далее давалась команда на старт заполнения ячейки только раствором 1 со скоростью 1 мкл/мин и выдерживалось время 10 мин, в течение которого, как ожидалось исходя из технических характеристик, указанных выше, микрофлюидная ячейка полностью заполнялась раствором 1. После этого запускалась серия непрерывных экспозиций длительностью 60 с детектором станции «БиоМУР» и одновременно давалась команда на старт подачи растворов лизоцима и/или осадителя. Сначала к буферному раствору добавлялся раствор лизоцима одной из трех концентраций – 10, 20, 40 мг/мл и проводилась съемка рентгенограмм в течение 10 мин (10 экспозиций). Затем к раствору лизоцима добавлялся раствор хлорида натрия (осадителя), концентрация которого ступенчато повышалась каждые 10 мин значениями 12, 18, 24 мг/мл. Таким образом, суммарное время проведения эксперимента с каждой из концентраций раствора лизоцима составило 40 мин, а всего было записано 120 экспозиций (по 40 для каждой из трех концентраций).

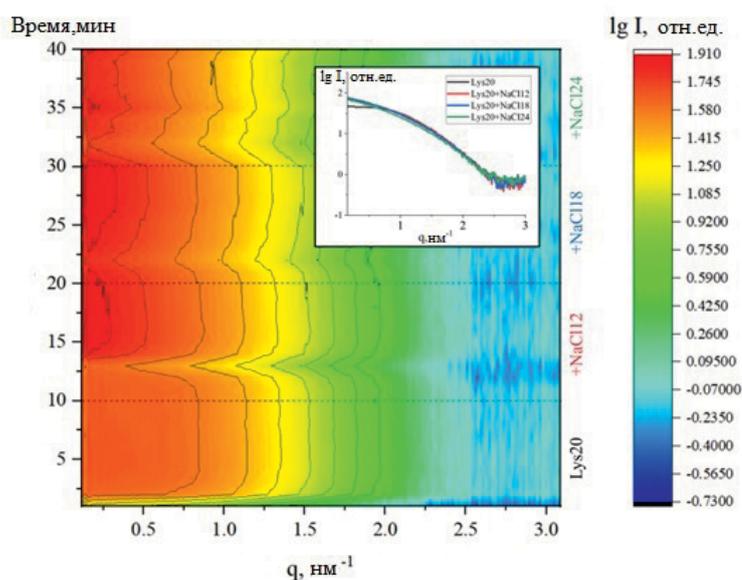


Рис. 10. Интенсивность рассеяния (цвет) в зависимости от вектора рассеяния и времени, полученная для серии растворов лизоцима концентрации 20 мг/мл с различными концентрациями осадителя (0–24 мг/мл) (интенсивности получены после вычитания соответствующих сигналов буфера). Сплошными линиями показаны уровни одинаковой интенсивности.

На рис. 10 приведены двумерные контурные графики, полученные при измерении полной партии раствора лизоцима 20 мг/мл с различными концентрациями осадителя (0–24 мг/мл), где цветом показана интенсивность рассеяния (после вычитания соответствующего сигнала буфера) в зависимости от вектора рассеяния и времени. Хорошо видно, что стабилизация растворов происходит после пятой минуты от начала. Типичные результаты экспериментальных данных рассеяния лизоцима и лизоцима с осадителем и модельные кривые представлены на рис. 11.

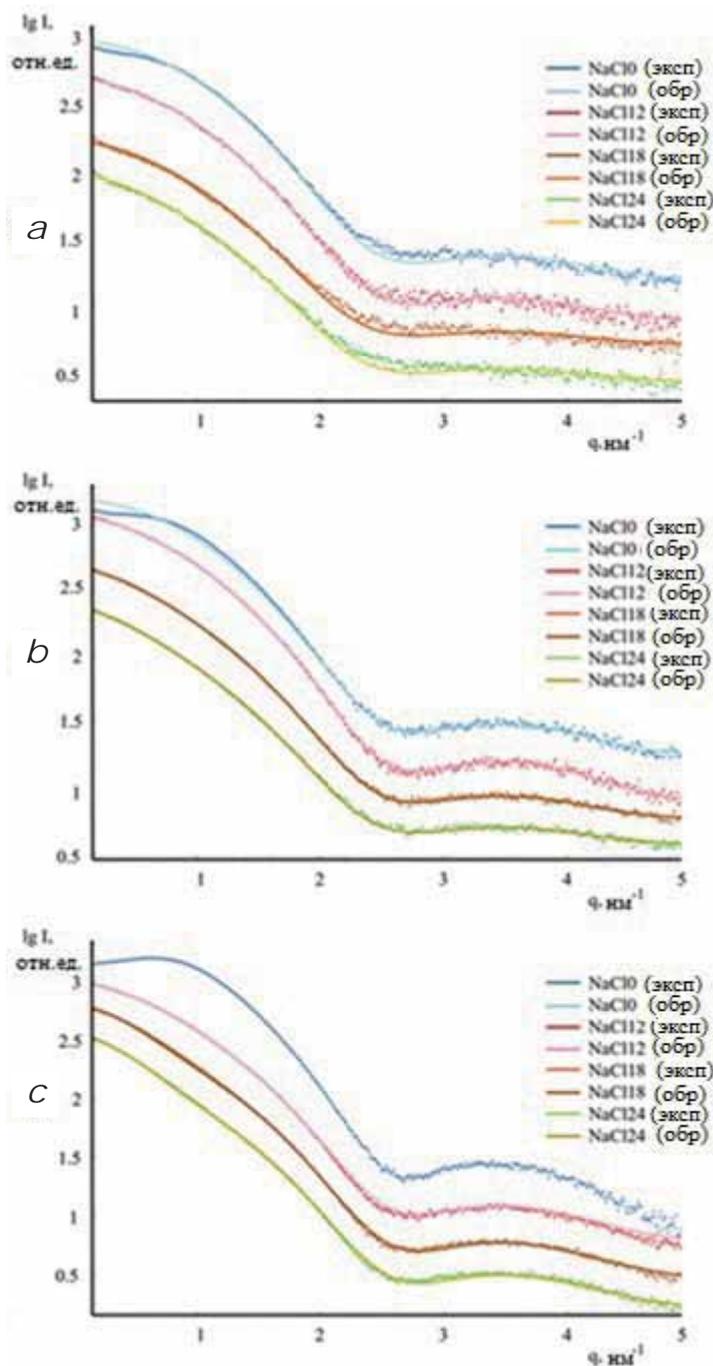


Рис. 11. Результирующие (вычитенные) экспериментальные кривые интенсивности МУРР (точки) и модельные кривые (линии), рассчитанные программой OLIGOMER, от растворов лизоцима с концентрацией 10 мг/мл (а), 20 мг/мл (б) и 40 мг/мл (с). Концентрация осадителя NaCl менялась от 12 до 24 мг/мл (с шагом 6 мг/мл). Кривые смещены по вертикали для лучшей визуализации. Измерения выполнены в проточной многоканальной микрофлюидной ячейке при температуре 20 °С.

В результате обработки экспериментальных данных с использованием кристаллографических моделей олигомеров, выделенных из структуры кристалла лизоцима тетрагональной сингонии, был получен олигомерный состав растворов лизоцима и лизоцима с осадителем хлоридом натрия. Радиус инерции (R_g) частиц, присутствующих в кристаллизационных растворах лизоцима и лизоцима с хлоридом натрия, увеличивается при добавлении осадителя с $R_g=1.41\pm 0.03$ нм (без осадителя) до $R_g=2.53\pm 0.04$ нм (при добавлении 24 мг/мл осадителя

NaCl), что указывает на образование более крупных частиц в растворе лизоцима с осадителем. Использование кристаллографических моделей – димера, тетрамера, гексамера, октамера – при обработке экспериментальных данных позволило определить тип олигомеров и объемные доли каждого из типов олигомеров, содержащихся в растворах. В растворе лизоцима без осадителя обнаружено 100% мономеров, а в растворе лизоцима с осадителем обнаружены октамеры с объемными долями в диапазоне от 1.3% до 10.9%, а также были обнаружены димеры с объемными долями в диапазоне от 0.8% до 2.0%. При этом не обнаружено присутствия промежуточных олигомеров, таких как тетрамеры и гексамеры и более крупные олигомеры. Результаты анализа данных МУРР представлены в табл. 1.

Тенденция увеличения доли октамеров при увеличении концентраций белка либо осадителя находится в согласии с ранее полученными результатами на стандартных кварцевых капиллярах [30].

Выводы

Разработаны плоскопараллельные ячейки микрообъема для проведения структурных исследований растворов методом МУРР с использованием синхротронного излучения. При использовании ячеек с плоскопараллельными окнами удалось избежать образования артефактов на двумерной картине рассеяния, как в случае использования капилляра, улучшить качество экспериментальных данных МУРР без необходимости усложнения процедуры обработки данных. Конструкции ячеек позволили улучшить соотношения «сигнал–шум» более чем на порядок, появилась возможность уменьшить время экспозиции в 10 раз без существенной потери качества кривых МУРР, а также исследовать сильно поглощающие и слабо рассеивающие образцы. Сокращение времени экспозиции, в свою очередь, позволило проводить исследования

Таблица 1. Радиусы инерции и объемные доли мономеров, димеров и октамеров для кристаллизационных растворов лизоцима (10, 20 и 40 мг/мл) без осадителя и с добавлением осадителя хлорида натрия (12 мг/мл, 18 мг/мл, 24 мг/мл). Указаны конечные концентрации веществ в камере образца

Концентрация лизоцима, мг/мл	Концентрация осадителя NaCl, мг/мл	R_g , нм	Доля мономеров, %	Доля димеров, %	Доля октамеров, %
10	0	1.41±0.03	100	0	0
10	12	1.69±0.03	98.7±0.5	0	1.3±0.1
10	18	1.72±0.03	98.4±0.5	0	1.6±0.1
10	24	1.85±0.03	97.6±0.5	0	2.4±0.1
20	0	1.42±0.03	100	0	0
20	12	1.80±0.03	96.4±0.5	1.8±0.1	1.8±0.1
20	18	2.04±0.03	94.5±0.5	1.7±0.1	3.8±0.1
20	24	2.16±0.03	93.1±0.5	1.8±0.1	5.1±0.1
40	0	1.43±0.03	100	0	0
40	12	1.94±0.03	96.6±0.5	0.8±0.1	2.6±0.1
40	18	2.43±0.03	89.9±0.5	1.2±0.1	8.9±0.1
40	24	2.53±0.03	87.1±0.5	2.0±0.1	10.9±0.1

динамики процессов, происходящих при заполнении ячейки.

В перспективе для более интенсивных источников СИ третьего и четвертого поколения (размеры пучка 0.20×0.05 мм на образце) размеры камеры образца можно будет уменьшить вплоть до диаметра входных каналов. Это не только даст выигрыш в объеме используемых образцов, но

и избавит от артефактов перемешивания и замещения старого образца новым. Большая интенсивность СИ излучения позволит еще сильнее сократить время экспозиции. Наряду с вышеперечисленными выигрышами, все это даст возможность исследовать динамику химических процессов.

Благодарности. Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (проект №19-29-12042) и при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по гранту №075-15-2021-1363.

Литература

1. A. Round, F. Felisaz, L. Fodinger, A. Gobbo, J. Huet, C. Villard, C.E. Blanchet, P. Pernot, S. McSweeney, M. Roessle, D.I. Svergun, F. Cipriani *Acta Crystallogr. Sect. D Biol. Crystallogr. International Union of Crystallography*, 2015, **71**, 67. DOI: 10.1107/S1399004714026959.
2. G.S. Peters, Yu.A. Gaponov, P.V. Konarev, M.A. Marchenkova, K.B. Ilina, V.V. Volkov, Yu.V. Pisarevsky, M.V. Kovalchuk *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A*, 2022, **1025**, 166170. DOI: 10.1016/j.nima.2021.166170.
3. M. Hassan, S. Agrawal, M. Woolley, S.M. Clarke, A. Osundare, D. Craske, R. Lindsay, A. Smith, T. Snow, T. Zinn, N. Terrill *Rev. Sci. Instrum.*, 2023, **94**(4), 043701. DOI: 10.1063/5.0146013.
4. C.J.C. Edwards-Gayle, N. Khunti, I.W. Hamley, K. Inoue, N. Cowieson, R. Rambo *J. Synchrotron Radiat.*, 2021, **28**, 318. DOI: 10.1107/S1600577520013831.
5. N.M. Kirby, S.T. Mudie, A.M. Hawley, D.J. Cookson, H.D.T. Mertens, N. Cowieson, V. Samardzic-Boban *J. Appl. Crystallogr.*, 2013, **46**, 1670. DOI: 10.1107/S002188981302774X.
6. L.P. Cavalcanti, I.L. Torriani, T.S. Plivelic, C.L.P. Oliveira, G. Kellermann, R. Neuenschwander *Rev. Sci. Instrum.*, 2004, **75**(11), 4541. DOI: 10.1063/1.1804956.
7. J.-M. Dubuisson, T. Decamps, P. Vachette *J. Appl. Crystallogr.*, 1997, **30**, 49. DOI: 10.1107/S002188989600876X.
8. E.G. Kozyr, P.N. Njoroge, S.V. Chapek, V.V. Shapovalov, A.A. Skorynina, A.Y. Pnevskaya, A.N. Bulgakov, A.V. Soldatov, F. Pellegrino, E. Groppo, S. Bordiga, L. Mino, A.L. Bugaev *Catalysts*, 2023, **13**, 414. DOI: 10.3390/catal13020414.
9. F. Schwemmer, C.E. Blanchet, A. Spilotros, D. Kosse, S. Zehnle, H.D.T. Mertens, M.A. Graevert, M. Rossle, N. Paust, D.I. Svergun, F.v. Stetten, R. Zengerle, D. Mark *Lab on a Chip*, 2016, **16**, 1161. DOI: 10.1039/C5LC01580D.
10. S. Schewa, M.A. Schroer, T. Zickmantel, Y.-H. Song, C.E. Blanchet, A.Yu. Gruzinov, G. Katona, D.I. Svergun, M. Roessle *Rev. Sci. Instrum.*, 2020, **91**, 084101. DOI: 10.1063/5.0004706.
11. D. Garcia-Lojo, E. Modin, S. Gomez-Grana, M. Imperor-Clerc, A. Chuvilin, I. Pastoriza-Santos, J. Perez-Juste, D. Constantin, C. Hamon *Adv. Funct. Mater.*, 2021, **31**(27), 2101869. DOI: 10.1002/adfm.202101869.
12. N. Iranpour Anaraki, A. Sadeghpour, K. Iranshahi, C. Toncelli, U. Cendrowska, F. Stellacci, A. Dommann, P. Wick, A. Neels *Nanoresearch*, 2020, **13**(10), 2847. DOI: 10.1007/s12274-020-2940-4.
13. T. Lange, S. Charton, T. Bizien, F. Malloggi *Lab on a Chip*, 2020, **20**, 2990. DOI: 10.1039/D0LC00454E.
14. A.A. Guda, M.V. Kirichkov, V.V. Shapovalov, A.I. Muravlev, D.M. Pashkov, S.A. Guda, A.P. Baglii, S.A. Soldatov, S.V. Chapek, A.V. Soldatov *J. Phys. Chem. C*, 2023, **127**(2), 1097. DOI: 10.1021/acs.jpcc.2c06625.
15. D.S. Khvostichenko, E. Kondrashkina, S.L. Perry, A.S. Pawate, K. Brister, P.J.A. Kenis *Analyst*, 2013, **138**, 5384. DOI: 10.1039/C3AN01174G.
16. A. Ghazal, J.P. Lafleur, K. Mortensen, J.P. Kutter, L. Arleth, G.V. Jensen *Lab on a Chip*, 2016, **16**, 4263. DOI: 10.1039/C6LC00888G.

17. *B.F.B. Silva*
Phys. Chem. Chem. Phys., 2017, **19**, 23690.
DOI: 2017/cp/c7cp02736b.
18. *K. Khaliqi, A. Ghazal, I.D.M. Azmi, H. Amenitsch, K. Mortensen, S. Salentinig, A. Yagmur*
Analyst, 2017, **142**, 3118. DOI: 2017/an/c7an00860k.
19. *H.P. Martin, N.J. Brooks, J.M. Seddon, P.F. Luckham, N.J. Terrill, A.J. Kowalski, J.T. Cabral*
Soft Matter, 2016, **12**, 1750. DOI: 10.1039/C5SM02689J.
20. *Y. Zhang, Y. Dai, G. Tie, H. Hu*
App. Opt., 2016, **55**(29), 8308. DOI: 10.1364/AO.55.008308.
21. *A.P. Hammersley*
J. Appl. Crystallogr., 2016., **49**(2), 646.
DOI: 10.1107/S1600576716000455.
22. *P.V. Konarev, V.V. Volkov, A.V. Sokolova, M.H.J. Koch, D.I. Svergun*
J. Appl. Crystallogr., 2003, **36**, 1277. DOI: 10.1107/S0021889803012779.
23. *A. Guinier*
Ann. Ph., 1939, **11**(12), 161. DOI: 10.1051/anphys/193911120161.
24. *A. Guinier, G. Fournet*
Small-Angle Scattering of X-rays, USA, NY, New York, Wiley: New York, 1955, 268 pp.
25. *D.I. Svergun*
J. Appl. Crystallogr., 1992, **25**(4), 495. DOI: 10.1107/S0021889892001663.
26. *M.V. Kovalchuk, O.A. Alekseeva, A.E. Blagov, G.D. Ilyushin, K.B. Ilina, P.V. Konarev, V.A. Lomonov, Yu.V. Pisarevsky, G.S. Peters*
Crystallogr. Rep., 2019, **64**(1), 6.
DOI: 10.1134/S1063774519010140.
27. *D.I. Svergun, C. Barberato, M.H.J. Koch*
J. Appl. Crystallogr., 1995, **28**(6), 768.
DOI: 10.1107/S0021889895007047.
28. *A.M. Popov, A.S. Boikova, V.V. Volkov, Yu.A. D'yakova, K.B. Ilina, P.V. Konarev, M.A. Marchenkova, G.S. Peters, Yu.V. Pisarevskii, M.V. Koval'chuk*
Crystallogr. Rep., 2018, **64**(5), 713. DOI: 10.1134/S1063774518050231.
29. *M.A. Marchenkova, S.V. Chapek, P.V. Konarev, K.B. Ilina, G.S. Peters, Yu.V. Pisarevsky, V.A. Shishkov, A.V. Soldatov, M.V. Kovalchuk*
Cryystals, 2023, **13**, 938. DOI: 10.3390/cryst13060938.
30. *A.E. Sukhanov, K.B. Ilina, P.V. Konarev, G.S. Peters, Yu.V. Pisarevsky, E.S. Smirnova, O.A. Alekseeva, M.V. Kovalchuk*
Crystals, 2023, **13**(1), 26. DOI: 10.3390/cryst13010026.
31. *M.A. Marchenkova, P.V. Konarev, A.S. Boikova, K.B. Ilina, Yu.V. Pisarevsky, M.V. Kovalchuk*
Crystallogr. Rep., 2021, **66**, 751. DOI 10.1134/S1063774521050138.

English

Plane-Parallel Microvolume Cells for Studying the Structure of Solutions of Bioorganic Strongly Absorbing and Weakly Scattering Objects at the BioSAX Beamline of Kurchatov Synchrotron Radiation Source*

Andrei E. Sukhanov
NRC "Kurchatov Institute"
59, Leninsky Ave., Moscow, 119333, Russia
sukhanov.ae15@physics.msu.ru

Margarita A. Marchenkova
NRC "Kurchatov Institute"
59, Leninsky Ave., Moscow, 119333, Russia
margaritkaepf@gmail.com

Paul S. Yuryevich
«Troitsk Research and Development Center» LLC
16, Akademik Frank Str., Moscow, Troitsk, 108840, Russia
paul@trdc.com

Yury V. Pisarevsky
NRC "Kurchatov Institute"
59, Leninsky Ave., Moscow, 119333, Russia
yupisarev@yandex.ru

Vladimir A. Shishkov
NRC "Kurchatov Institute"
59, Leninsky Ave., Moscow, 119333, Russia
shiva@crys.ras.ru

Mikhail V. Kovalchuk
RAS Correspondent Member,
Professor,
President of NRC "Kurchatov Institute"
59, Leninsky Ave., Moscow, 119333, Russia
koyal@crys.ras.ru

Vladimir V. Volkov
NRC "Kurchatov Institute"
59, Leninsky Ave., Moscow, 119333, Russia
volkicras@mail.ru

Peter V. Konarev
NRC "Kurchatov Institute"
59, Leninsky Ave., Moscow, 119333, Russia
peter_konarev@mail.ru

Georgy S. Peters
NRC "Kurchatov Institute"
59, Leninsky Ave., Moscow, 119333, Russia
georgspeters@gmail.com

Sergei V. Chapek
International Research Institute of Intelligent Materials, SFU
178/24, Andrey Sladkov Str., Rostov-on-Don, 344090, Russia
chapek@sfedu.ru

Alexander V. Soldatov
Professor
International Research Institute of Intelligent Materials, SFU
178/24, Andrey Sladkov Str., Rostov-on-Don, 344090, Russia
soldatov@sfedu.ru

Abstract

Microvolume cells for studying the structure of solutions by the SAXS method using synchrotron radiation have been designed and created. The cells were tested at the BioMUR station of the Kurchatov synchrotron radiation source. A comparative analysis of two-dimensional small-angle scattering patterns from a standard capillary and from the developed cells has been carried out, which showed a significant improvement in the quality of SAXS experimental data without the need to complicate the data processing procedure when using cells instead of capillaries. The possibility of studying strongly absorbing and weakly scattering samples, as well as the dynamics of SAXS scattering curves for solutions is shown.

Keywords: synchrotron radiation, small-angle X-ray scattering (SAXS), lysozyme, potassium dihydrophosphate (KDP), solution, saturation.

**The work was financially supported by RFBR (project 19-29-12042).*

Images & Tables

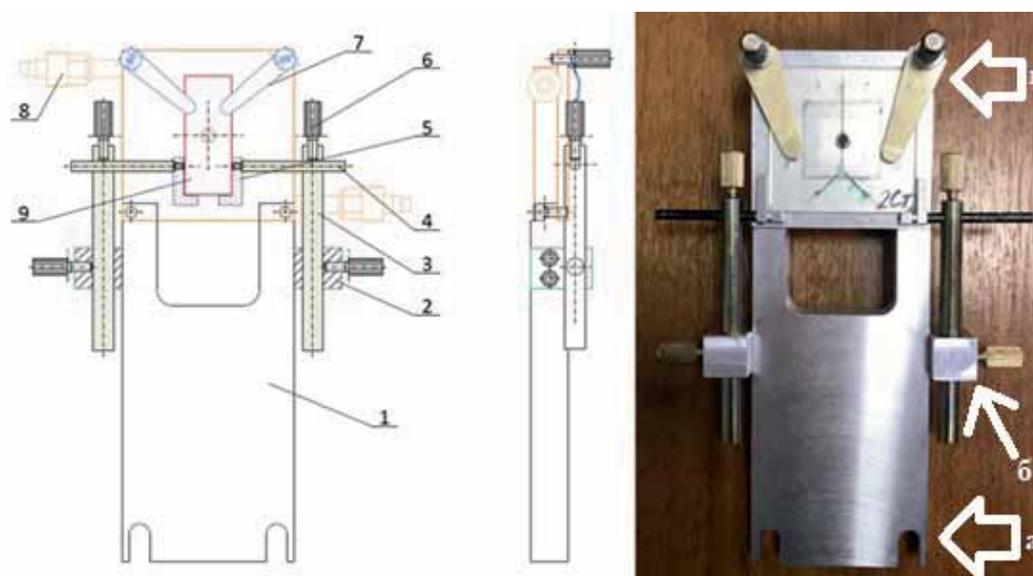


Fig. 1. Drawing (left and center) and photo (right) of the monolithic type microfluidic cell holder: 1 – base; 2 – clamps of the rolling pin system; 3, 4 – rolling pin system; 5 – supporting L-shaped brackets; 6 – locking screws; 7 – heat-exchange table.

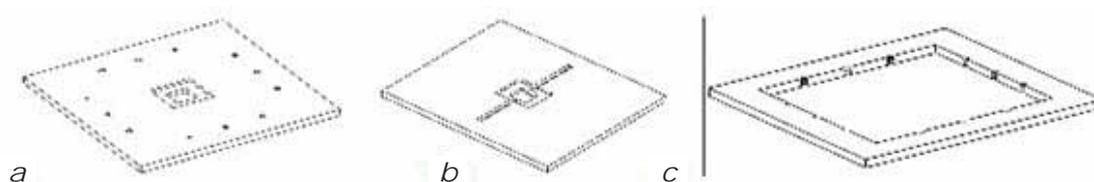


Fig. 2. Image of the first (a), second (b) and third layers of a composite-type microfluidic cell.

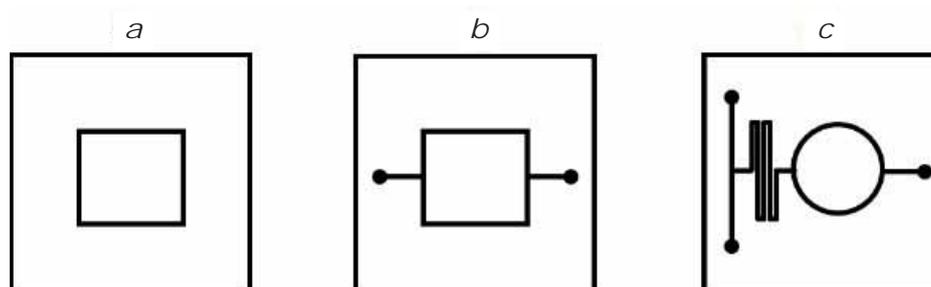


Fig. 3. Schematic representation of open (a), single channel (b) and dual channel (c) cells.

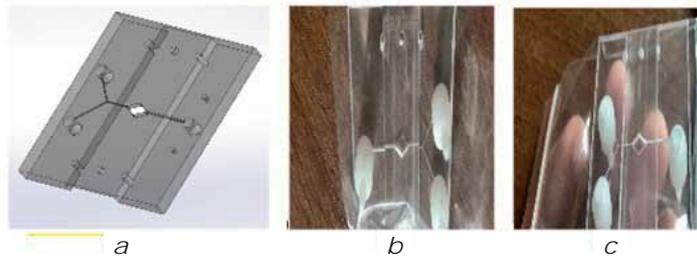


Fig. 4. 3D model of the monolithic microfluidic cell (a), photograph of the monolithic microfluidic cell with fittings from front (b) and back (c).

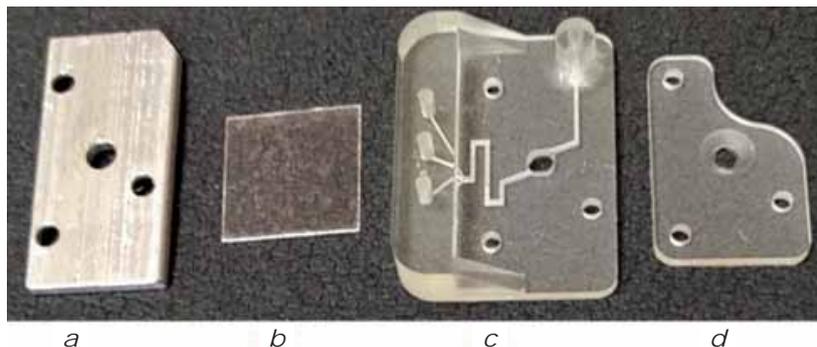


Fig. 5. Multichannel microfluidic measuring cell: a - base; b - X-ray transparent window; c - cell body; d - clamping platform.

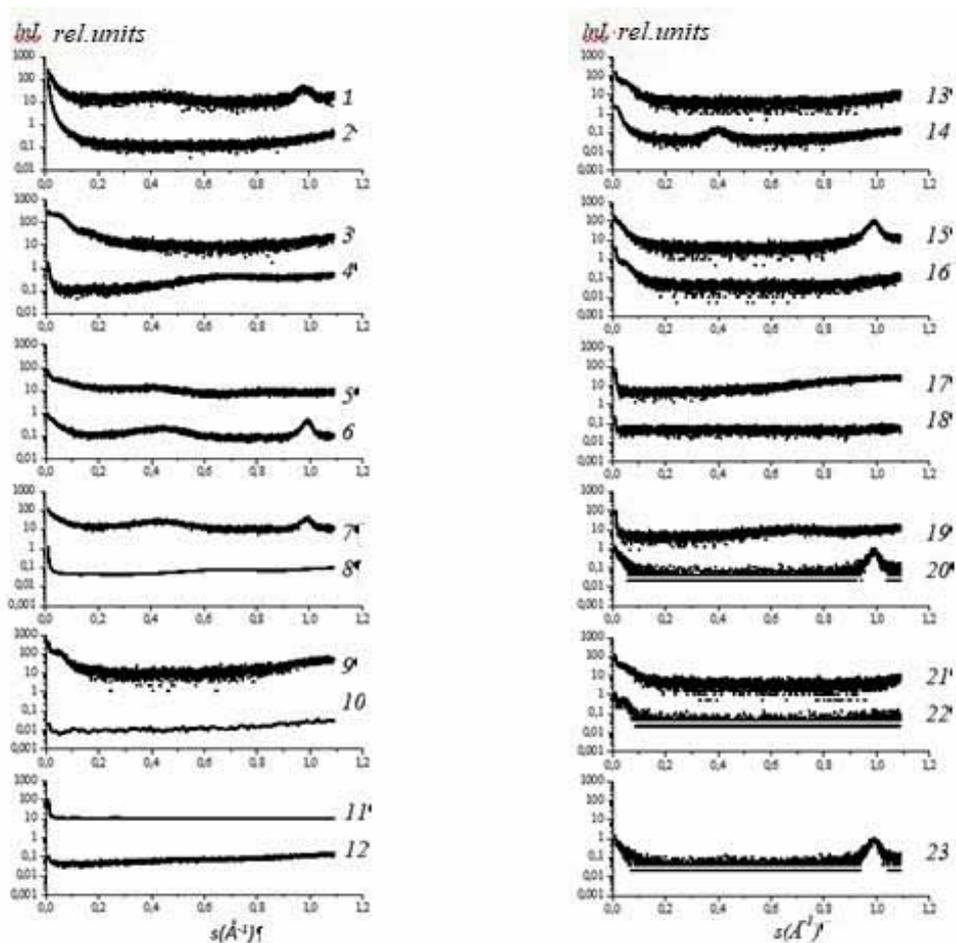


Fig. 6. Experimental SAXS curves of films of different thicknesses: 1 - Hampton Research cover film with adhesive layer (50 μm); 2 - fluoroplastic (9 μm); 3 - Decolux polyethylene terephthalate (65 μm); 4 - polystyrene (220 μm); 5 - kapton with adhesive layer (45 μm); 6 - cycloolefin copolymer with adhesive layer (50 μm); 7 - PCR film (100 μm); 8 - condenser polystyrene K7-14 (30 μm); 9 - polystyrene (50 μm); 10 - Ibioli (180 μm); 11 - mica (40 μm); 12 - polymer (1.25 mm); 13 - polyethylene terephthalate (13 μm); 14 - kapton (45 μm); 15 - polypropylene (25 μm); 16 - mylar metallized (13 μm); 17 - polylactide (90 μm); 18 - mica for AFM (75 μm); 19 - condenser polystyrene K71-4 (23 μm); 20 - cycloolefin copolymer (50 μm); 21 - condenser film (8 μm); 22 - mylar (10 μm); 23 - Hampton Research cover film (45 μm).

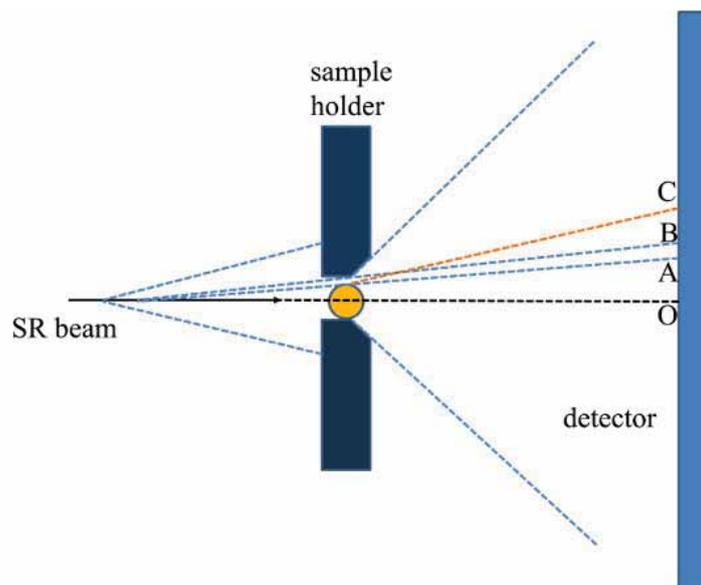


Fig. 7. Scheme of artifacts occurrence on the detector during imaging in the capillary. Section AB – radiation scattered to the sample, not absorbed by the sample; section BC – radiation provoked by the effect of total external reflection of scattered radiation from the capillary walls.

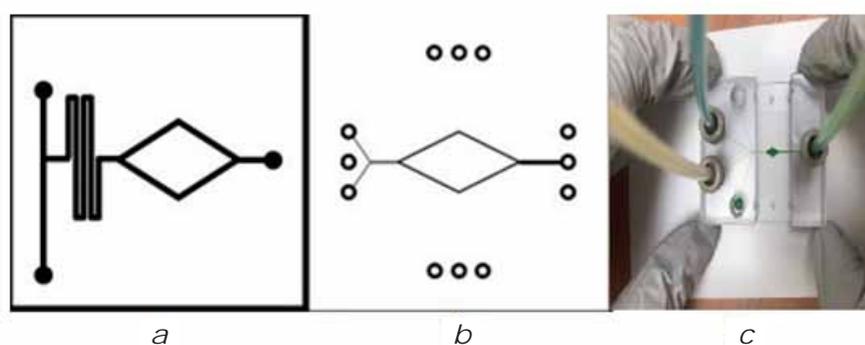


Fig. 8. Schematic representation of a two-channel cell with a diamond-shaped reservoir (a); schematic representation of a monolithic two-channel cell with a diamond-shaped reservoir (b). Polystyrene microfluidic cell with four inlet and one outlet channel (c). Samples were loaded only through the two inlet channels. To visualize the result of solution mixing, yellow and blue dyes were used, mixing of which produced a green solution in the measuring tank.

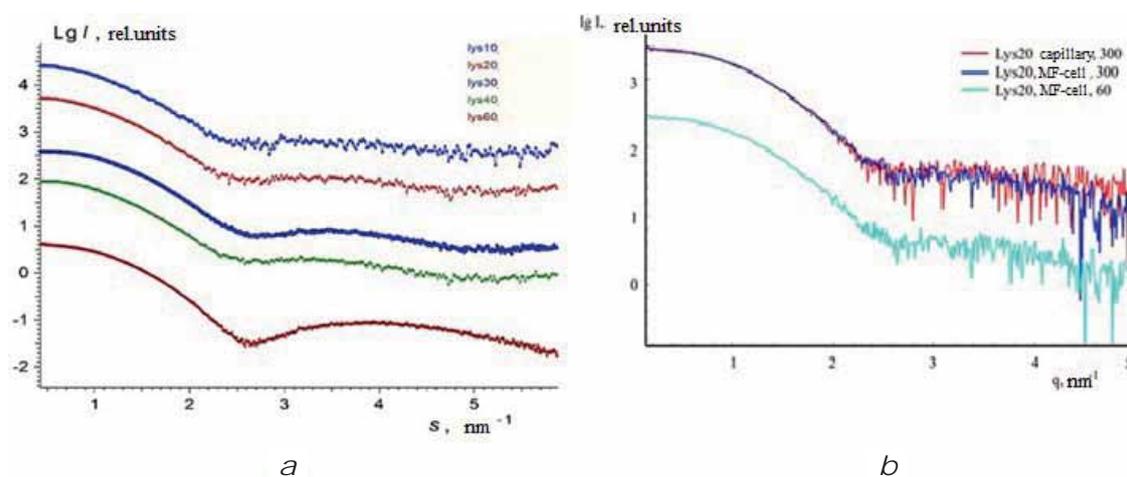


Fig. 9. Experimental small angle X-ray scattering (SAXS) curves from lysozyme solution using a microfluidic cell (BioMUR station). The curves are offset from each other on a vertical scale for better visualization. Protein concentrations: 10, 20, 30, 40, 60 mg/mL (numbering goes in the direction from top to bottom). Experimental SAXS intensity curves from a solution of lysozyme (20 mg/mL) with NaCl (5 mg/mL) – at 300 s exposure in the capillary (red), in the microfluidic cell (blue), and when the exposure was reduced to 60 s (blue).

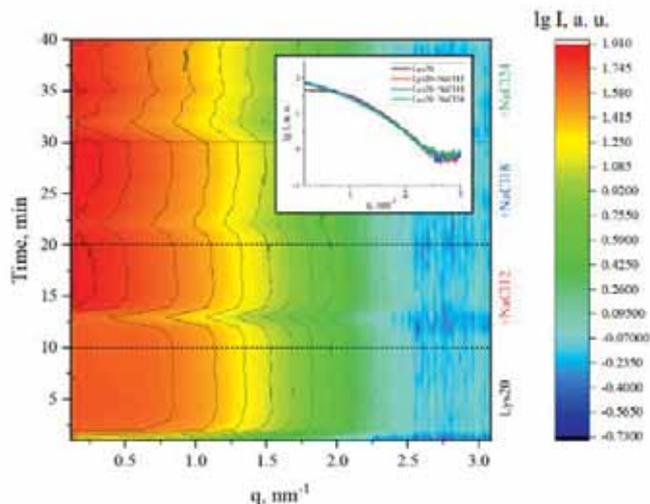


Fig. 10. Scattering intensity (color) as a function of scattering vector and time obtained for a series of solutions of lysozyme concentration 20 mg/mL with different concentrations of precipitant (0–24 mg/mL) (intensities obtained after subtracting the corresponding buffer signals). Solid lines show levels of the same intensity.

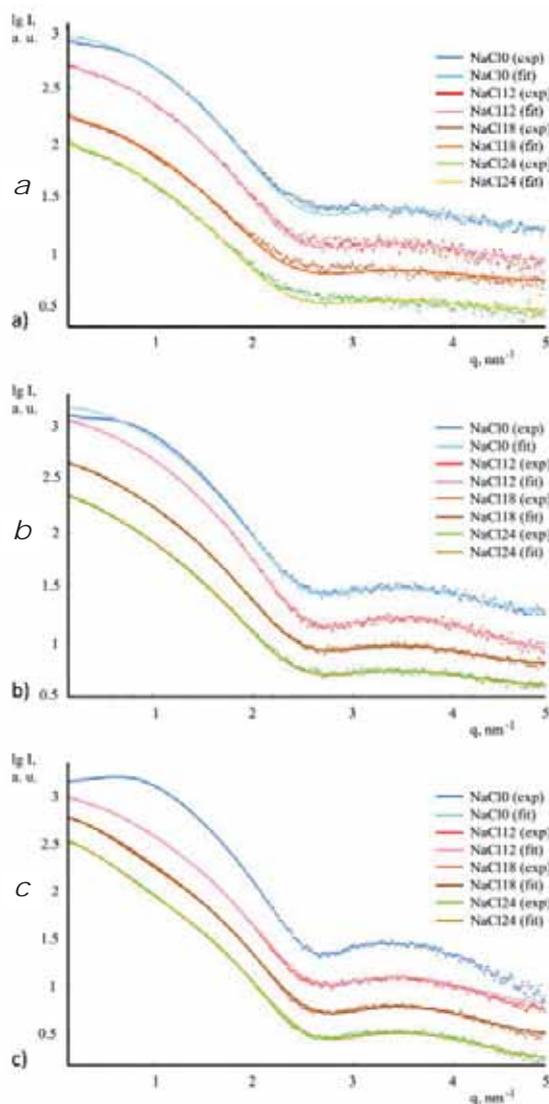


Fig. 11. Resultant (subtracted) experimental SAXS intensity curves (dots) and model curves (black lines) calculated by the OLIGOMER program from lysozyme solutions with concentrations of 10 mg/mL (a), 20 mg/mL (b), and 40 mg/mL (c). The concentration of NaCl precipitant was varied from 12 to 24 mg/mL (in steps of 6 mg/mL). The curves are vertically shifted for better visualization. Measurements were performed in a flow-through multichannel microfluidic cell at 20°C.

Table 1. Radii of gyration and volume fractions of monomers, dimers and octamers for crystallization solutions of lysozyme (10, 20 and 40 mg/ml) without precipitant and with the addition of sodium chloride precipitant (12 mg/ml, 18 mg/ml, 24 mg/ml). The final concentrations of substances in the sample chamber are indicated

Concentration of lysozyme mg/ml	Precipitant concentration NaCl, mg/ml	R_g , nm	Volume fraction of monomers, %	Volume fraction of dimers, %	Volume fraction of octamers, %
10	0	1.41±0.03	100	0	0
10	12	1.69±0.03	98.7±0.5	0	1.3±0.1
10	18	1.72±0.03	98.4±0.5	0	1.6±0.1
10	24	1.85±0.03	97.6±0.5	0	2.4±0.1
20	0	1.42±0.03	100	0	0
20	12	1.80±0.03	96.4±0.5	1.8±0.1	1.8±0.1
20	18	2.04±0.03	94.5±0.5	1.7±0.1	3.8±0.1
20	24	2.16±0.03	93.1±0.5	1.8±0.1	5.1±0.1
40	0	1.43±0.03	100	0	0
40	12	1.94±0.03	96.6±0.5	0.8±0.1	2.6±0.1
40	18	2.43±0.03	89.9±0.5	1.2±0.1	8.9±0.1
40	24	2.53±0.03	87.1±0.5	2.0±0.1	10.9±0.1

References

- A. Round, F. Felisaz, L. Fodinger, A. Gobbo, J. Huet, C. Villard, C.E. Blanchet, P. Pernot, S. McSweeney, M. Roessle, D.I. Svergun, F. Cipriani *Acta Crystallogr. Sect. D Biol. Crystallogr. International Union of Crystallography*, 2015, **71**, 67. DOI: 10.1107/S1399004714026959.
- G.S. Peters, Yu.A. Gaponov, P.V. Konarev, M.A. Marchenkova, K.B. Ilina, V.V. Volkov, Yu.V. Pisarevsky, M.V. Kovalchuk *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A*, 2022, **1025**, 166170. DOI: 10.1016/j.nima.2021.166170.
- M. Hassan, S. Agraval, M. Woolley, S.M. Clarke, A. Osundare, D. Craske, R. Lindsay, A. Smith, T. Snow, T. Zinn, N. Terrill *Rev. Sci. Instrum.*, 2023, **94**(4), 043701. DOI: 10.1063/5.0146013.
- C.J.C. Edwards-Gayle, N. Khunti, I.W. Hamley, K.Inoue, N. Cowieson, R. Rambo *J. Synchrotron Radiat.*, 2021, **28**, 318. DOI: 10.1107/S1600577520013831.
- N.M. Kirby, S.T. Mudie, A.M. Hawley, D.J. Cookson, H.D.T. Mertens, N. Cowieson, V. Samardzic-Boban *J. Appl. Crystallogr.*, 2013, **46**, 1670. DOI: 10.1107/S002188981302774X.
- L.P. Cavalcanti, I.L. Torriani, T.S. Plivelic, C.L.P. Oliveira, G. Kellermann, R. Neuenschwander *Rev. Sci. Instrum.*, 2004, **75**(11), 4541. DOI: 10.1063/1.1804956.
- J.-M. Dubuisson, T. Decamps, P. Vachette *J. Appl. Crystallogr.*, 1997, **30**, 49. DOI: 10.1107/S002188989600876X.
- E.G. Kozyr, P.N. Njoroge, S.V. Chapek, V.V. Shapovalov, A.A. Skorynina, A.Y. Pnevskaya, A.N. Bulgakov, A.V. Soldatov, F. Pellegrino, E. Groppo, S. Bordiga, L. Mino, A.L. Bugaev *Catalysts*, 2023, **13**, 414. DOI: 10.3390/catal13020414.
- F. Schwemmer, C.E. Blanchet, A. Spilotros, D. Kosse, S. Zehnle, H.D.T. Mertens, M.A. Graevert, M. Rossle, N. Paust, D.I. Svergun, F.V. Stetten, R. Zengerle, D. Mark *Lab on a Chip*, 2016, **16**, 1161. DOI: 10.1039/C5LC01580D.
- S. Schewa, M.A. Schroer, T. Zickmantel, Y.-H. Song, C.E. Blanchet, A.Yu. Gruzinov, G. Katona, D.I. Svergun, M. Roessle *Rev. Sci. Instrum.*, 2020, **91**, 084101. DOI: 10.1063/5.0004706.
- D. Garcia-Lojo, E. Modin, S. Gomez-Grana, M. Imperor-Clerc, A. Chuvilin, I. Pastoriza-Santos, J. Perez-Juste, D. Constantin, C. Hamon *Adv. Funct. Mater.*, 2021, **31**(27), 2101869. DOI: 10.1002/adfm.202101869.
- N. Iranpour Anaraki, A. Sadeghpour, K. Iranshahi, C. Toncelli, U. Cendrowska, F. Stellacci, A. Dommann, P. Wick, A. Neels *Nanoresearch*, 2020, **13**(10), 2847. DOI: 10.1007/s12274-020-2940-4.
- T. Lange, S. Charton, T. Bizien, F. Testard, F. Malloggi *Lab on a Chip*, 2020, **20**, 2990. DOI: 10.1039/D0LC00454E.
- A.A. Guda, M.V. Kirichkov, V.V. Shapovalov, A.I. Muravlev, D.M. Pashkov, S.A. Guda, A.P. Bagliy, S.A. Soldatov, S.V. Chapek, A.V. Soldatov *J. Phys. Chem. C.*, 2023, **127**(2), 1097. DOI: 10.1021/acs.jpcc.2c06625.
- D.S. Khvostichenko, E. Kondrashkina, S.L. Perry, A.S. Pawate, K. Brister, P.J.A. Kenis *Analyst*, 2013, **138**, 5384. DOI: 10.1039/C3AN01174G.
- A. Ghazal, J.P. Lafleur, K. Mortensen, J.P. Kutter, L. Arleth, G.V. Jensen *Lab on a Chip*, 2016, **16**, 4263. DOI: 10.1039/C6LC00888G.
- B.F.B. Silva *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, **19**, 23690. DOI: 10.1039/c7cp02736b.
- K. Khalili, A. Ghazal, I.D.M. Azmi, H. Amenitsch, K. Mortensen, S. Salentinig, A. Yagmur *Analyst*, 2017, **142**, 3118. DOI: 10.1039/c7an00860k.
- H.P. Martin, N.J. Brooks, J.M. Seddon, P.F. Luckham, N.J. Terrill, A.J. Kowalski, J.T. Cabral *Soft Matter*, 2016, **12**, 1750. DOI: 10.1039/C5SM02689J.
- Y. Zhang, Y. Dai, G. Tie, H. Hu *App. Opt.*, 2016, **55**(29), 8308. DOI: 10.1364/AO.55.008308.
- A.P. Hammersley *J. Appl. Crystallogr.*, 2016, **49**(2), 646. DOI: 10.1107/S1600576716000455.
- P.V. Konarev, V.V. Volkov, A.V. Sokolova, M.H.J. Koch, D.I. Svergun *J. Appl. Crystallogr.*, 2003, **36**, 1277. DOI: 10.1107/S0021889803012779.
- A. Guinier *Ann. Ph.*, 1939, **11**(12), 161. DOI: 10.1051/anphys/19391120161.
- A. Guinier, G. Fournet *Small-Angle Scattering of X-rays*, USA, NY, New York, Wiley: New York, 1955, 268 pp.
- D.I. Svergun *J. Appl. Crystallogr.*, 1992, **25**(4), 495. DOI: 10.1107/S0021889892001663.

26. *M.V. Kovalchuk, O.A. Alekseeva, A.E. Blagov, G.D. Ilyushin, K.B. Ilina, P.V. Konarev, V.A. Lomonov, Yu.V. Pisarevsky, G.S. Peters*
Crystallogr. Rep., 2019, **64**(1), 6.
DOI: 10.1134/S1063774519010140.
27. *D.I. Svergun, C. Barberato, M.H.J. Koch*
J. Appl. Crystallogr., 1995, **28**(6), 768.
DOI: 10.1107/S0021889895007047.
28. *A.M. Popov, A.S. Boikova, V.V. Volkov, Yu.A. D'yakova, K.B. Ilina, P.V. Konarev, M.A. Marchenkova, G.S. Peters, Yu.V. Pisarevskii, M.V. Koval'chuk*
Crystallogr. Rep., 2018, **64**(5), 713.
DOI: 10.1134/S1063774518050231.
29. *M.A. Marchenkova, S.V. Chapek, P.V. Konarev, K.B. Ilina, G.S. Peters, Yu.V. Pisarevsky, V.A. Shishkov, A.V. Soldatov, M.V. Kovalchuk*
Cryastals, 2023, **13**, 938. DOI: 10.3390/cryst13060938.
30. *A.E. Sukhanov, K.B. Ilina, P.V. Konarev, G.S. Peters, Yu.V. Pisarevsky, E.S. Smirnova, O.A. Alekseeva, M.V. Kovalchuk*
Crystals, 2023, **13**(1), 26. DOI: 10.3390/cryst13010026.
31. *M.A. Marchenkova, P.V. Konarev, A.S. Boikova, K.B. Ilina, Yu.V. Pisarevsky, M.V. Kovalchuk*
Crystallogr. Rep., 2021, **66**, 751.
DOI 10.1134/S1063774521050138.

Методология комплексных исследований минеральных многофазных исторических материалов*

Е.Ю. Терещенко, А.М. Антипин, А.Л. Васильев, В.К. Кварталов, А.В. Мандрыкина, П.В. Гурьева, Е.С. Коваленко, А.Ю. Лобода, С.Ю. Монахов, Д.В. Журавлев, Э.А. Хайрединова, О.А. Алексеева, Е.Б. Яцишина

Применение методов современного материаловедения к объектам культурного наследия позволяет получить принципиально новую информацию об исторических материалах, необходимую для решения как фундаментальных задач истории и археологии, так и прикладных вопросов сохранения памятников культуры и истории.

Предложен комплексный подход к мультимасштабным исследованиям керамических исторических материалов, основанный на сочетании интегральных и локальных физико-химических структурных методов материаловедения и разработанный для изучения тарной античной керамики. Получаемая совокупность макро- и микропоказателей (размеры и количественное содержание включений и пор, минералогический и элементный состав естественных и искусственных примесей и т. д.) позволяет выявлять параметры, свойственные для изделий из различных производственных центров, так как содержит информацию о специфике используемых материалов и особенностях технологии изготовления изучаемых объектов. Данный подход показал свою эффективность для исследования не только керамики, но и других многофазных минеральных композитных материалов различных эпох – в частности, античной римской краснолаковой столовой посуды (*terra sigillata*), средневековых строительных материалов – керамики (черепицы), растворов и штукатурок.

Ключевые слова: историческое материаловедение, керамика, строительные растворы, рентгенофазовый анализ, масс-спектрометрия, рентгеновская томография.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №17-29-04201).



ТЕРЕЩЕНКО
Елена Юрьевна
НИЦ «Курчатовский институт»



АНТИПИН
Александр
Максимович
НИЦ «Курчатовский институт»



ВАСИЛЬЕВ
Александр
Леонидович
НИЦ «Курчатовский институт»



КВАРТАЛОВ
Владимир
Борисович
НИЦ «Курчатовский институт»



МАНДРЫКИНА
Анастасия
Викторовна
НИЦ «Курчатовский институт»



ГУРЬЕВА
Полина
Викторовна
НИЦ «Курчатовский институт»



КОВАЛЕНКО
Екатерина
Сергеевна
НИЦ «Курчатовский институт»



ЛОБОДА
Анастасия
Юрьевна
НИЦ «Курчатовский институт»



ЖУРАВЛЕВ
Денис
Валерьевич
Государственный
исторический музей,
НИЦ «Курчатовский институт»



ХАЙРЕДИНОВА
Эльзара
Айдеровна
Институт
археологии Крыма
РАН



АЛЕКСЕЕВА
Ольга
Анатольевна
директор ФНИЦ
«Кристаллография
и фотоника» РАН
НИЦ «Курчатовский институт»



ЯЦИШИНА
Екатерина
Борисовна
НИЦ «Курчатовский институт»



МОНАХОВ
Сергей Юрьевич
профессор,
руководитель
Института археологии и
культурного наследия СГУ
им. Н.Г. Чернышевского

Введение

Среди доминирующих тенденций развития современной науки особое место занимает интеграция естественно-научного и гуманитарного знания в различных областях науки. Исходя из того, что один из основных типов источников, на которые опирается историческая наука, – материальный, крайне важны и актуальны исследования вещественных следов деятельности человека в различные эпохи. Сочетание исследований естественно-научными методами материалов, из которых созданы артефакты, с методами исторического исследования значительно дополняет и повышает информационный потенциал объектов культурного наследия. Полученные таким образом новые знания о культурных, технологических, торговых, международных связях народов и территорий в различные исторические периоды имеют большое значение не только для решения фундаментальных и прикладных задач истории, археологии и музееведения, но и для более глобальных проблем исторического, культурного самоопределения народов и государства. Кроме того, изучение материалов произведений искусства естественно-научными методами в сочетании с искусствоведческим анализом позволяет решать целый ряд сложных задач научной реставрации.

В настоящее время фундаментальные и прикладные задачи современных исследований исторических материалов включают в себя не только уточнение технологий, использованных древними мастерами, но и определение происхождения сырья для установления места производства и/или бытования предметов, выявление технологических особенностей, характерных для определенного вида объектов или производственных центров, анализ сохранности, выбор корректных реставрационных и консервационных мероприятий и пр.

Целесообразность применения того или иного метода определяется поставленной задачей и изучаемым материалом, то есть требуемым набором данных, необходимым и достаточным для получения новых историко-технологических данных. Так, при изучении отдельных предметов часто акцент делают на их индивидуальные технологические особенности и сохранность, уточнение атрибуции, в том числе для реставрации. В то же время при исследованиях большого количества объектов обычно решают более фундаментальные задачи, связанные, например, с анализом развития древних технологий, культурных и торговых обменов различных народов в исторической ретроспективе.

В 2017–2021 гг. в рамках проекта РФФИ №17-29-04201 «Комплексные естественно-научные исследования античного керамического материала из торговых центров Причерноморья» был предложен и отработан комплексный подход к естественно-научным исследованиям керамических артефактов на примере фрагментов античных амфор с клеймами и римской краснолаковой столовой посуды различных производственных центров, а также средневековой кровельной

керамики. При его разработке были проанализированы наиболее часто встречающиеся задачи исследования исторической керамики – локализация происхождения, выявление особенности рецептуры керамической основы, уточнение температуры обжига, определение техники изготовления и пр.

Специфика изучаемого материала и необходимость получения разномасштабных характеристик керамических материалов определили необходимость использования интегральных, главным образом, рентгеновских и синхротронных (рентгенофазовый анализ, рентгенофлуоресцентный анализ, масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой) и локальных (оптическая микроскопия, растровая, просвечивающая и просвечивающая растровая электронная микроскопия с энергодисперсионным рентгеновским микроанализом) методов [1].

В дальнейшем, по мере расширения круга изучаемых объектов, в частности, при изучении античной краснолаковой тонкостенной посуды и средневековых строительных растворов комплексный подход был дополнен рентгеновской томографией и крупномасштабным рентгенофлуоресцентным картированием. Такая совокупность методов позволила не только определить основные характеристики средневековых строительных растворов из раскопок на плато Эски-Кермен (Крым), но и выявить особенности производства ряда образцов [2], а также особенности производства ряда образцов краснолаковой посуды [3].

В работе представлен обзор исследований, выполненных в ходе развития методологии мультимасштабных исследований исторических композиционных минеральных материалов.

Этапы развития комплексного подхода

На первом этапе развития комплексного подхода основным объектом исследования был материал ан-

тичных амфор, имеющих клейма различных производственных центров Черного моря и Средиземноморья, из находок на территории Крыма и Краснодарского края. Выбор такого рода объектов был обусловлен тем, что массовый характер гончарного производства, выявленные археологами закономерности изменения формы и декора сосудов различного назначения, например, высокая степень их стандартизации в античный период, наряду с исключительной степенью сохранности керамического материала в различных природных условиях, делает изделия из керамики важным хронологическим и экономическим маркером. Огромный массив сохранившихся объектов позволяет использовать керамические изделия для датировки, анализа торговых и культурных связей различных регионов в широких исторических рамках. В то же время анализ экономических связей закономерно требует определения центра производства тарных сосудов, для чего часто используют керамические клейма, развернутые каталоги которых создаются археологами на протяжении длительного времени [4–6]. Нередко при изучении фрагментов тарной керамики участки корпуса с клеймами не сохраняются или недоступны для отбора проб, тогда перед исследователями встает проблема достоверной идентификации типа изделия и центра производства. В качестве критериев выступают морфология фрагментов для восстановления формы, а цвет глины, видимые включения и примеси – для идентификации специфической рецептуры. Для более достоверных результатов привлекаются естественно-научные исследования глин и изделий известного происхождения. Надо отметить, что существующие разрозненные данные о составе античных керамических изделий, в том числе, обнаруживаемых в Крыму и в Краснодарском крае, не всегда позволяют сопоставлять работы различных научных групп при систематизации

физико-химических параметров керамики различного происхождения, в частности, средиземноморского импорта.

При разработке методологии комплексного подхода керамика рассматривалась как сложносоставной многофазный материал. Это связано с целым рядом факторов. Во-первых, ее глиняная основа сама по себе является многокомпонентной, часто сочетая различные глинистые минералы, слоистая структура которых [7, с. 26; 8, с. 61–62] позволяет накапливать разнообразные микропримеси (катионы), содержание которых определяется не только условиями формирования глинистых пластов, но и составом вышележащих почв, воды и т. п. [9, с. 48–52, 67–141]. Кроме того, в составе глиняных пластов встречаются естественные органические и минералогические включения, также определяемые условиями формирования глины [9; 10, с. 14–20]. Во-вторых, в зависимости от исторического периода, назначения керамического изделия и использовавшихся технологий древние мастера вводили в состав керамического теста искусственные добавки (отошители) в виде шамота (дробленой обожженной глины, то есть измельченных керамических изделий), дресвы (измельченного камня), толченых раковин, песка, органических компонентов и пр. [11, с. 52–56; 12, с. 89–92].

История изучения керамических артефактов естественно-научными методами насчитывает более 70 лет – начиная с 1950-х годов для их исследования использовали методы оптической микроскопии (в том числе петрографии) и методы анализа состава (например, оптическую эмиссионную спектроскопию) [13]. По мере развития методов и аппаратного оснащения материаловедения в практику изучения исторической керамики, помимо традиционного технико-технологического анализа, вводились новые методы. Например, в обзоре исследований неолитической керамики Нижнего Приамурья [14] для изучения глинистого сырья, рецептуры формовочных масс и режимов обжига рассматривается использование методов бинокулярной микроскопии и петрографии, реже рентгенографии (в современной терминологии – рентгенофазовый/рентгенодифракционный анализ минералогического состава – РФА), термогравиметрии; эпизодически привлекались методы исследования микропримесного состава керамики – атомно-абсорбционный или нейтронно-активационный анализы. А в обзоре методологии, использовавшейся при изучении около 50 памятников, расположенных на территории от Урала до Дальнего Востока и Кореи [15], авторы считают наиболее целесообразным использование комплекса методов, включающего петрографию, порошковую рентгенографию (РФА) и термический анализ. При изучении карельской керамики в работах [16] использовались методы электронной микроскопии (ЭМ) и масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП), а в работе [17] – методы растровой электронной микроскопии (РЭМ) и рентгеновской дифрактометрии (РФА) в сочетании с рамановской спектроскопией. Для уточнения состава пигментов в декоративном

покрытии финикийской керамики раннего железного века [18] использовали масс-спектрометрию с индуктивно-связанной плазмой с лазерной абляцией, РЭМ и рамановскую микроспектроскопию.

Таким образом можно отметить, что применение естественно-научных методов в мировой практике изучения исторической керамики в основном носит поисковый, несистемный характер. Существуют определенные сложности при сравнении экспериментальных данных различных научных групп и, следовательно, общей классификации, что подчеркивается в целом ряде работ, например, в [11; 13, с. 6; 15, с. 123].

Основным вопросом на первом этапе разработки методологии было определение чувствительности используемых методов для определения различий между керамическими образцами разного происхождения.

Проведенные исследования методами электронной микроскопии фрагментов керамических изделий IV–I вв. до н. э. из музейных коллекций полуострова Крым, и относящихся к гончарным центрам черноморского бассейна и Средиземноморья [19], включали растровую (РЭМ), просвечивающую (ПЭМ) и просвечивающую растровую электронную микроскопию (ПРЭМ), а также электронную микроскопию в сочетании с ЭРМ. Их применение показало достаточную эффективность РЭМ/ЭРМ при изучении элементного состава основы и включений, особенно в режиме картирования. Причем даже относительно низкая чувствительность метода (от 0.5%) позволила выявить содержание типичных для глин катионов Na, K, Mg, Ca, Fe, отражающее состав керамической основы и, предположительно, соответствующее катионному составу исходной глины.

Надо отметить, что применение методов просвечивающей микроскопии ПЭМ и ПРЭМ предполагалось именно для изучения катионного состава исходных глин. Основной идеей, которую удалось воплотить на ряде образцов, было выделение слоистых структур с периодом порядка 1 нм в микропробах, идентифицируемых как области сохранившихся глинистых минералов или участков синхронного присутствия кремния и алюминия, как признак обнаружения фрагмента алюмосиликатной основы глины, а не включений, и направленно в этих областях измерять содержание катионов. Но возник целый ряд факторов, который показал недостаточную эффективность данного подхода. Во-первых, сохранность участков глинистых минералов возможна только при низких температурах обжига, что свойственно лишь малой группе керамики античного периода. Вторая и едва ли не одна из самых значимых причин – очень высокая неоднородность глинистых минералов, которая увеличивается при смешивании с различными добавками в процессе приготовления керамического теста. И третьей причиной является достаточно медленный процесс измерений, так как для анализа состава глиняной основы методами ПЭМ/ПРЭМ требуется многоступенчатая пробоподготовка, в том числе отсекающая влияние отщителей на результаты экспе-

римента. Причем важным фактором, вносящим искажения в результаты измерений, является естественное присутствие в глинах микровключений других алюмосиликатных минералов – полевых шпатов, слюд и пр. Это подтверждает анализ карт распределения химических элементов, полученных в просвечивающем электронном микроскопе, который показал, что катионы Ca, Fe и Ti концентрируются, как правило, в отдельных частицах в отличие от K, Na, Mg, которые преимущественно содержатся в алюмосиликатной глиняной основе.

Высокая локальность электронно-микроскопических методов оказалась особенно полезна при детальном изучении искусственных и естественных включений в керамическом тесте. Сочетание высокопрецизионных данных о составе отдельных включений с результатами фазового анализа позволяет уточнять идентифицированные фазы.

Однако полученных данных было недостаточно для локализации происхождения исходного сырья, так как для этого было необходимо определять содержание следовых примесей, включая редкоземельные элементы. Основным методом, с помощью которого получают такие данные европейские исследователи исторической керамики – нейтронно-активационный анализ. Это обусловлено не только возможностью получения информации от всей толщины образца, но и достаточно простой пробоподготовкой – удалением поверхности со всего образца для устранения современных загрязнений. Среди существенных недостатков надо отметить однократность его использования с последующей утилизацией достаточно большого объема образца, что в случае с объектами культурного наследия не всегда возможно, а также ограниченный набор регистрируемых элементов в зависимости от используемого спектрометра. Альтернативой в изучении широкого диапазона содержания элементов

вплоть до $10^{-6}\%$ является масс-спектрометрия. МС-ИСП позволяет изучать содержание порядка 50 элементов на достаточно малых пробах, поэтому в нашем методологическом подходе для решения задачи анализа микропримесей был использован метод МС-ИСП, хотя для него и требуется более сложная пробоподготовка, связанная с необходимостью полного растворения образца [20].

Важной составляющей методического комплекса была статистическая обработка данных для систематизации полученных результатов и выявления групп с корреляцией параметров. Статистический анализ данных об основном составе глины и микропримесей включал иерархический кластерный анализ и анализ главных компонент (АГК) с использованием программы Statistica. Иерархический кластерный анализ позволяет упорядочить данные путем их объединения в кластеры, различные по степени однородности содержания элементов по данным РЭМ/ЭРМ или МС-ИСП. Дендрограмма, получаемая в результате анализа, начинается от распределения объектов по отдельным кластерам и заканчивается объединением всех объектов в один кластер, причем узлы в графе характеризуют величину расстояния объединения. Таким образом, данный анализ позволяет выявить группировку образцов различной меры сходства. АГК дает возможность выделить корреляции различных переменных (в нашем случае – содержание определенных элементов) в отдельные факторы и визуализировать на графике стратификацию образцов в соответствии с выбранными факторами.

Отдельное важное место в методическом комплексе занимает анализ минералогической структуры образцов. Учитывая характер керамического материала, наиболее часто используется метод порошкового рентгенодифракционного фазового анализа (РФА), который позволяет классифицировать данные о керами-

ческих изделиях по минералогическому составу, определить характерные особенности глиняной основы и примесей для определения принадлежности артефакта к тому или иному центру производства [21–23]. Кроме этого, наличие или отсутствие в образце определенных кристаллических фаз (таких как кальцит, иллит и др.) позволяет сделать выводы о температуре обжига изучаемых изделий – важнейшей характеристике технологического процесса изготовления [24–26]. Иногда большое количество кристаллических или частично кристаллизованных фаз в образце не дает возможности однозначно определить конкретный минерал, а лишь указывает на группу минералов, характеризующихся близкими расстояниями между атомными плоскостями, – например, минералов группы пироксенов или полевых шпатов. Для решения этой задачи привлекают рентгеноструктурный анализ отдельных кристаллических включений. Их малый размер исключает диагностику с помощью лабораторных дифрактометров, поэтому исследования выполняют с использованием синхротронного излучения (СИ) [27].

Сопоставление минералогического (РФА) и элементного (РФА и МС-ИСП) составов образцов, полученных при исследовании фрагментов южнопонтийских и средиземноморских клейменных амфор IV–I вв. до н. э., позволило выявить характерные различия изделий, изготовленных в разных центрах гончарного производства. В дальнейшем при исследовании керамики рентгенофлуоресцентный анализ привлекался достаточно редко, в основном в виде крупномасштабного картирования, так как более эффективным оказалось сочетание высоколокальных исследований основного элементного состава методом РЭМ/ЭРМ и интегрального анализа состава образцов от основных до микропримесных элементов методом МС-ИСП.

Применение всей совокупности перечисленных выше методов к анализу фрагментов средневековой кровельной керамики из раскопок на плато Эски-Кермен (Крым) позволило определить характерные особенности глиняной основы и включений [20]. Сравнительный анализ полученных данных подтвердил эски-керменскую классификацию черепицы, предложенную археологами.

Данная совокупность методов [1] позволяет получить необходимое и достаточное количество характеризующих параметров для керамических образцов с достаточно грубым керамическим тестом, к которым можно отнести амфоры и черепицу. Для такого типа образцов желательно проводить весь комплекс исследований, так как достаточно сложно заранее определить, по каким именно параметрам можно будет решить задачи локализации происхождения изделий. Например, при изучении массива амфорных материалов из Книда и Коса достаточно было обнаружить различия в элементном составе, чтобы уточнить локализацию происхождения сырья и, следовательно, самих предметов [23].

Но при изучении фрагментов фасосских амфор второй четверти V – конца IV вв. до н. э., принадлежность которых к продукции этого острова была установлена на основании

морфологических особенностей сосудов и, в отдельных случаях, благодаря наличию клейм [28], помимо данных об элементном составе, решающую роль сыграли результаты рентгенофазового анализа, на основании которых удалось выделить группы объектов с выраженными особенностями минералогического и элементного состава. Опираясь на сопоставление характеристик этих групп с геологической и археологической информацией об острове Фасос, была сформулирована гипотеза об их изготовлении в мастерских на восточном и южном побережье острова.

Новыми объектами исследования с использованием разработанной методологии стали образцы тонкостенной римской столовой посуды, покрытой красным лаком – terra sigillata. В задачи исследования, помимо уже традиционного выявления характерных признаков для локализации центров производства, входило выявление характерных особенностей лакового слоя у изделий различного происхождения, а также исследование боспорской сигиллаты, ранее не изучавшейся естественно-научными методами.

Основной модификацией методики, помимо углубленного использования РЭМ/ЭРМ карт для выявления морфологических и элементных особенностей тонкого слоя лака, стало привлечение высокоразрешающей рентгеновской томографии (РТ) для изучения внутреннего строения образцов [29]. Сочетание методов РЭМ/ЭРМ, РФА, МС-ИСП и РТ при изучении образцов понтийской и двух основных групп восточной сигиллаты (В, С) показало наличие тонкого слоя (предположительно, ангоба), нанесенного на керамическую основу, и вероятно, являющегося основой для формирования красного лака. В составе лаковых слоев обнаружены признаки наличия железосодержащих пигментов, карбоната калия и соды. Глиняная основа изученных образцов отличается повышенным содержанием равномерно распределенного кальция, калийсодержащими включениями и наличием кварцевого песка.

При сопоставлении структурных данных краснолаковой керамики боспорского и понтийского происхождения выявлены значительные различия в фазовом составе глиняной основы и лаковых слоев изделий, что является свидетельством различных температур обжига этих производственных центров [3].

Поскольку для такого рода изделий использовалась более качественная керамическая основа с минимальными размерами включений, при сравнительном анализе образцов понтийской и боспорской сигиллаты [3] одними из характерных технологических признаков отличия этих двух групп изделий оказались объемная доля и разброс размеров пор и включений, определяемых по результатам рентгеномографических исследований.

Надо отметить, что использование рентгеновской визуализации для керамических изделий оказалось настолько значимым с точки зрения изучения исторических технологий, особенно для целых предметов музейного хранения, что начиная с 2022 г. в НИЦ «Курчатовский институт» ре-

ализуется совместная с Государственным историческим музеем программа исследования античных керамических изделий из собрания ГИМ. В ее рамках изучена конструкция и сохранность фигурного сосуда в виде пантеры II-I вв. до н. э. из Пантикапея [30], двух кидских сосудов (в печати), серии из восьми кипрских сосудов (в печати). Для этих изделий были получены детальные данные об их составных частях, методах изготовления отдельных деталей, следах реставрации и степени сохранности.

Разработанный методологический подход оказался эффективным при изучении другого типа композитных исторических материалов на минеральной основе, а именно средневековых строительных растворов.

Строительные растворы, используемые для скрепления между собой камней, кирпичей или отдельных конструктивных элементов жилых домов, инженерных и архитектурных сооружений, а также для их отделки и гидроизоляции, по своему характеру являются смесью минеральных заполнителей с вяжущей основой (глиной или известью, в зависимости от типа раствора) и органическими добавками. Известковые стройрастворы – это один из наиболее распространенных материалов, производимых человеком с древних времен. Цепочка технологических преобразований известняка до гашеной извести включает длительный обжиг известняка (кальцита, реже, арагонита) при температуре выше 700°C, что переводит карбонат кальция в оксид (негашеную известь). Чтобы придать негашеной извести цементирующие свойства, в нее добавляют воду для образования гидроксид кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Этот процесс называется гашением, и помимо вымачивания извести, ее также перемешивают и, в некоторых случаях, взбивают. Для создания строительного раствора на основе гашеной извести, чтобы сделать его более густым и предотвратить сжимание при усыхании во избежание растрескивания, в

известь добавляли песок, глину, золу, навоз, пепел и т. д. Без таких наполнителей известь оставалась текучей и не могла быть использована в качестве связующего раствора в кладках. Эти добавки определяли не только свойства готового раствора, но и его дальнейшее изменение при воздействии окружающей среды. Поскольку со временем $\text{Ca}(\text{OH})_2$ поглощает углекислый газ и переходит обратно в карбонат и/или гидрокарбонат (так называемый известковый цикл), происходит изменение фазового состава известковых строительных растворов. Более того, поскольку скорость карбонизации должна зависеть от примесного состава и пористости стройраствора, при их исследовании особо важно использовать РТ для анализа объемной доли и размеров пор и включений в массе образца и РФА для анализа минералогической структуры образцов. Поэтому исследование строительных растворов из кладок стен двух культовых сооружений Юго-Западного Крыма – Мангупской Большой трехнефной базилики и «Северного» храма на плато Эски-Кермен, возведенных в ранне-средневековый период, включало в себя анализ внутреннего строения методом РТ, определение элементного (РЭМ/ЭРМ) и фазового (РФА) состава образцов [2]. Основные различия в растворах из двух памятников касались включений: основной примесью в образцах из Мангупской базилики во всех случаях служил крупный галечный песок. В образцах из храма на плато Эски-Кермен обнаружено два типа включений – большое количество толченой керамики с незначительной примесью ракушечника и смесь кварца (мелкого песка), толченой керамики (цемянка), ракушечника и растений. В одном образце из Эски-Кермена определено присутствие пирогенного арагонита с редкими примесями пирогенного кальцита, то есть обнаружен относительно редкий вариант известкового цикла. Среди преимуществ данного подхода перед традиционными мето-

дами надо выделить возможность получения интегральной информации об объеме образца, а не только по шлифу поверхности.

Заключение

Таким образом, был разработан методологический подход для изучения минеральных многофазных исторических материалов, обобщающий данные взаимодополняющих методов структурной диагностики различного разрешения, а именно: рентгеновской и синхротронной томографии, рентгенофлуоресцентного анализа, включая крупномасштабное картирование, рентгенофазового и, при необходимости, рентгеноструктурного анализа, масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, оптической микроскопии, а также, растровой, просвечивающей и просвечивающей растровой электронной микроскопии с энергодисперсионным рентгеновским микроанализом.

Разработанный методологический подход мультимасштабных исследований за счет сочетания взаимодополняющих методов, имеющих существенную разницу в значениях пространственного разрешения и изучаемого объема образца, позволяет получать с высокой степенью детализации следующие данные о керамических объектах культурного наследия и их материале: особенности внутреннего строения и конструкции, состояние сохранности и наличие следов реставрации, объемную долю и характерные размеры пор и включений, элементный, катионный и минералогический состав естественных и искусственных включений, вплоть до следовых примесей образцов в целом.

Для групп образцов тарной керамики и черепицы, найденных на полуостровах Крым и Таманский, подобран ряд структурных и химических параметров, которые с высокой степенью достоверности уточняют локализацию происхождения керамического сырья. Комплексный совместный анализ информации о фазовом составе образцов, основном элементном составе глиняной основы и включений, а также данных о микро- и следовых примесях, в соотношении их со сведениями о геологических особенностях изучаемых регионов и найденных античных мастерских, позволил выделить группы образцов с достаточно узкой локализацией. В частности, детальный анализ кристаллической структуры керамической основы и включений стал основой для выработки критериев разделения керамики Понтийского региона – гераклейской и синопской, а также косских и киддских керамических изделий из Средиземноморья.

Для керамики острова Фасос, с его высокой степенью геологического разнообразия, на основании идентифицированного минералогического состава предложено, с учетом археологических данных, уточнение места производства с точностью до определенных частей острова.

Предложенный подход применен для исследования более многокомпонентных керамических образцов: краснолаковой посуды I–III вв н. э. и средневековых материалов из

Эски-Кермена (Крым) – черепицы и строительных растворов. По данным об элементном и фазовом составе глиняной основы и лаковых слоев получены предварительные выводы о возможных технологических приемах, использовавшихся при ее изготовлении. Полученные в ходе выполнения проекта результаты минералогического, катионного и элементного анализа позволили подтвердить классификацию черепицы Эски-Кермена, ранее предложенную археологами на основе историко-технологических характеристик.

На основе анализа полученных данных дополнены и расширены выводы о взаимном влиянии и трансфере керамических технологий на территории Причерноморья в эпоху античности.

Важно отметить, что такая совокупность взаимодополняющих методов в практике исследований керамики ранее в виде комплекса не применялась. Полученные результаты проведенных исследований показывают целесообразность такого многопараметрического изучения керамики и подобных ей исторических материалов.

Таким образом, разработанный подход комплексного исследования позволяет изучать особую группу материалов исторических предметов – многофазных многокомпонентных минералогических смесей, к которым относятся керамические изделия различного назначения – сосуды для транспортировки и хранения, столовая и кухонная утварь,

черепица и другая строительная керамика, строительные растворы, штукатурки и т. п. Тем самым ученые получают новые данные о деятельности и образе жизни человека в различные эпохи, развитии технологий, торговых, культурных и других связях народов и регионов нашей страны.

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 17-29-04201) – в части развития методики изучения амфорной и строительной керамики; финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках Соглашения о предоставлении из федерального бюджета гранта в форме субсидии №075-15-2023-010 от 21.02.2023 (15.СИН.21.0024) – в части развития методики исследования и изучения античной столовой краснолаковой керамики и средневековых строительных растворов.

Литература

1. Е.Ю. Терещенко, А.М. Антипин, А.Л. Васильев, В.К. Кварталов, А.В. Мандрыкина, С.Ю. Монахов, Д.Н. Хмеленин, Е.В. Чернобахтова, О.А. Алексеева, Е.Б. Яцишина
Вестник «История керамики», 2020, 2, 162.
2. А.Ю. Лобода, П.И. Калинин, А.М. Антипин, А.В. Мандрыкина, Е.А. Кузьмина, П.В. Гурьева, Е.С. Коваленко, В.Е. Науменко, Э.А. Хайрединова, Е.Ю. Терещенко, Е.Б. Яцишина
Материалы по археологии, истории и этнографии Таврии, 2023, XVIII, 323.
3. Д.В. Журавлев, А.В. Мандрыкина, А.В. Смокотина, П.В. Гурьева, Е.С. Коваленко, А.М. Исмагулов, М.С. Малозовская, Е.Ю. Терещенко, Е.Б. Яцишина
Российские нанотехнологии, 2023, 18(5), 612.
DOI: 10.56304/S1992722323050205.
4. С.Ю. Монахов
Античный мир и археология, 1999, 10, 129.
5. В.И. Кац
В Мат. VIII Междунар. науч. конф. «Международные отношения в бассейне Черного моря в древности и средние века», РФ, Ростов-на-Дону, РГПИ, 1996, с. 77–80.
6. Y. Garlan
В Epigrafia Anfórica, ES, Barcelone, Universitat de Barcelona, 2004, pp. 11–19.
7. В.А. Дриц, А.Г. Коссовская
Глинистые минералы: слюды, хлориты, под ред. П.П. Тимофеева, СССР, Москва, Наука, 1991, 176 с.
8. Д.Д. Котельников, А.И. Конюхов
Глинистые минералы осадочных пород, СССР, Москва, Недра, 1986, 247 с.
9. Ж. Милло
Геология глин, под ред. А.Г. Коссовской, пер. с француз. М.Е. Каплана, СССР, Ленинград, Недра, 1964, 359 с.
10. Р.Е. Грим
Минералогия глин, под ред. В.А. Франк-Каменецкого, СССР, Москва, Издательство иностранной литературы, 1956, 457 с.
11. Ю.Б. Цетлин
Древняя керамика. Теория и методы историко-культурного подхода, РФ, Москва, ИА РАН, 2012, 384 с.
12. А.А. Бобринский
Гончарство Восточной Европы: источники и методы изучения, СССР, Москва, Наука, 1978, 275 с.
13. M.S. Tite
В History of Scientific Research. The Oxford Handbook of Archaeological Ceramic Analysis, Ed. A. Hunt, UK, Oxford, Oxford Academic, 2016, pp. 1–12.
DOI: 10.1093/oxfordhb/9780199681532.001.0001.
14. И.В. Филатова
Научный диалог, 2015, 12(48), 374.
15. В.И. Молодин, Л.Н. Мыльникова
Самарский научный вестник, 2015, 3(12), 122.
16. Т.А. Хорошун, И.М. Сумманен
Труды КарНЦ РАН, Сер. Гуманитарные исследования, 2015, 8, 17.
DOI: 10.17076/hum88.
17. S.Yu. Chazhengina, I.M. Summanen, S.A. Svetov
J. Raman Spectrosc., 2019, 1. DOI: 10.1002/jrs.5674.
18. S. Shoval
J. Archaeol. Sci. Rep., 2018, 21, 938.
DOI: 10.1016/j.jasrep.2017.03.040.
19. А.В. Мандрыкина, Д.Н. Хмеленин, Н.Н. Колобылина, А.Л. Васильев, Т.Н. Смекалова, Н.Ф. Федосеев, Е.Ю. Терещенко, О.А. Алексеева, Е.Б. Яцишина
Кристаллография, 2018, 63(5), 832.
DOI: 10.1134/S0023476118050193.
20. А.М. Антипин, В.Б. Кварталов, Р.Д. Светогоров, А.Ю. Серегин, Н.Ф. Федосеев, Е.Ю. Терещенко, О.А. Алексеева, Е.Б. Яцишина
Кристаллография, 2019, 64(3), 484.
DOI: 10.1134/S0023476119030032.
21. В.Е. Медведев, И.В. Филатова
Теория и практика археологических исследований, 2017, 19(3), 150.
DOI: 10.14258/tpai(2017)3(19).

22. **В.А. Дребуцак, Л.Н. Мыльникова, Т.Н. Дребуцак**
Физико-химическое исследование керамики (на примере изделий переходного времени от бронзового к железному веку). *Инновационные проекты*, Вып. 6, РФ, Новосибирск, Изд. СО РАН, 2006, 98 с.
23. **А.В. Мандрыкина, В. Б. Кварталов, Е.В. Кузнецова, С.Ю. Монахов, Е.Ю. Терещенко, О.А. Алексеева**
Российские нанотехнологии, 2021, **16**(5), 711.
DOI: 10.1134/S1992722321050174.
24. **Ю.Б. Цетлин**
Вестник «История керамики», 2022, **4**, 52.
25. **L. Maritan, L. Nodari, C. Mazzoli, A. Milano, U. Russo**
Appl. Clay Sci., 2006, **31**, 1.
DOI: 10.1016/j.clay.2005.08.007.
26. **R. Scarpelli, R.J.H. Clark, A.M. De Francesco**
Spectrochim. Acta. A, 2014, **120**, 60.
DOI: 10.1016/j.saa.2013.09.139.
27. **Е.Ю. Терещенко, И.А. Завадская, А.М. Антипин,**
В.Б. Кварталов, А.В. Мандрыкина, А.Ю. Лобода,
Д.Н. Хмеленин, А.Л. Васильев, Е.Б. Яцишина, О.А. Алексеева
Кристаллография, 2020, **65**(2), 314.
DOI: 10.31857/S0023476120020277.
28. **Е.Ю. Терещенко, А.М. Антипин, В.Б. Кварталов,**
А.В. Мандрыкина, С.Ю. Монахов, Е.В. Кузнецова,
О.А. Алексеева
Stratum Plus. Археология и культурная антропология, 2023, №6, 207. DOI: 10.55086/sp236209230.
29. **Е.Ю. Терещенко, А.М. Антипин, В.Б. Кварталов,**
А.В. Мандрыкина, П.Б. Гурьева, А.В. Смокотина,
Д.В. Журавлев, О.А. Алексеева, Е.Б. Яцишина
Кристаллография, 2022, **67**(4), 660.
DOI: 10.31857/S0023476122040178.
30. **П.В. Гурьева, Д.В. Журавлев, Е.С. Коваленко,**
Е.Ю. Терещенко, Е.Б. Яцишина
Археологические вести, 2023, **41**, 180.
DOI: 10.31600/1817-6976-2023-41-180-188.

English

Multi-Scale Research Methodology of Mineral Multiphase Historical Materials*

Elena Yu. Tereschenko

NRC «Kurchatov institute»
1, Akademicheskaya St., Moscow, 123182, Russia
elenatereschenko@yandex.ru

Alexander L. Vasiliev

NRC «Kurchatov institute»
1, Akademicheskaya St., Moscow, 123182, Russia
a.vasiliev56@gmail.com

Anastasia V. Mandrykina

NRC «Kurchatov institute»
1, Akademicheskaya St., Moscow, 123182, Russia
mandrykina_av@mail.ru

Ekaterina S. Kovalenko

NRC «Kurchatov institute»
1, Akademicheskaya St., Moscow, 123182, Russia
Kovalenko_ES@nrcki.ru

Sergey Yu. Monakhov

Professor,
Head of the Institute of Archeology and Cultural Heritage,
N.G. Chernyshevsky SSU
83, Astrakhanskaya Str., Saratov, 410012, Russia
monachsj@mail.ru

El'zara A. Khairedinova

Institute of Crimea Archaeology, RAS
2, Akademik Vernadsky Ave., Simferopol, Republic of Crimea,
295007, Russia
khairedinovaz@rambler.ru

Ekaterina B. Yatsishina

NRC «Kurchatov institute»
1, Akademicheskaya St., Moscow, 123182, Russia
Yatsishina_EB@nrcki.ru

Alexander M. Antipin

NRC «Kurchatov institute»
1, Akademicheskaya St., Moscow, 123182, Russia
antipin@physics.msu.ru

Vladimir B. Kvartalov

NRC «Kurchatov institute»
1, Akademicheskaya St., Moscow, 123182, Russia
kvartalov@gmail.com

Polina V. Guryeva

NRC «Kurchatov institute»
1, Akademicheskaya St., Moscow, 123182, Russia
poli.b3@gmail.com

Anastasia Yu. Loboda

NRC «Kurchatov institute»
1, Akademicheskaya St., Moscow, 123182, Russia
lobodaau@mail.ru

Denis V. Zhuravlev

State Historical Museum,
NRC «Kurchatov institute»
1, Akademicheskaya St., Moscow, 123182, Russia
denzhuravlev@mail.ru

Olga A. Alekseeva

Director of FSRC "Crystallography & Photonics", RAS
NRC «Kurchatov institute»
1, Akademicheskaya St., Moscow, 123182, Russia
olalex@inbox.ru

Abstract

The application of modern methods of materials science to cultural heritage allows us to obtain fundamentally new information about historical materials, necessary for solving both fundamental problems of history and archeology, and applied issues of preservation of cultural and historical monuments.

The proposed integrated approach to multilevel research of ceramic historical materials, based on a combination of integrated and localizing physico-chemical structural methods of materials science and developed for the study of antique ceramics. The resulting data set of macro- and micro indicators (the size and quantitative content of inclusions and pores, mineralogical and elemental composition of natural and artificial impurities etc.) allows us to identify the characteristic parameters of products from various production centers, since it contains information about the specifics of the materials used and the features of the manufacturing technology of the objects under study. This approach has shown its effectiveness for the study of not only ceramics, but also other multiphase multicomponent mineral composite materials of cultural heritage sites of various eras – in particular, medieval building ceramics (tiles), ancient Roman dishes (called terra sigillata) and medieval mortars and plasters.

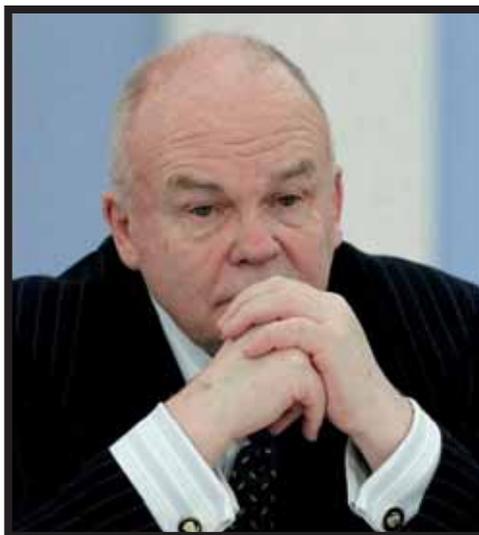
Keywords: historical materials science, ceramics, building mortars, X-ray phase diffraction analysis, mass spectrometry, X-ray tomography.

*The work was financially supported by RFBR (project 17-29-04201).

References

1. E.Yu. Tereschenko, A.M. Antipin, A.L. Vasiliyev, V.K. Kvartalov, A.V. Mandrykina, S.Yu. Monakhov, D.N. Khmelenin, E.V. Chernobakhtova, O.A. Alekseeva, E.B. Yatsishina "History of Ceramics" *Bulletin [Vestnik «Istoria keramiki»]*, 2020, 2, 162 (in Russian).
2. A.Yu. Loboda, P.I. Kalinin, A.M. Antipin, A.V. Mandrykina, E.A. Kuzmina, P.V. Guryeva, E.S. Kovalenko, V.E. Naumenko, E.A. Khairedinova, E.Yu. Tereschenko, E.B. Yatsishina *Materials in Archaeology, History and Ethnography of Tauria [Materialy po arkheologii, istorii i etnografii Tavrii]*, 2023, XXVIII, 323 (in Russian).
3. D.V. Zhuravlev, A.V. Mandrykina, A.V. Smokotina, P.V. Gurieva, E.S. Kovalenko, A.M. Ismagulov, M.S. Malozovskaya, E.Yu. Tereschenko, E.B. Yatsishina *Nanobiotechnology Reports*, 2023, 18(5), 701. DOI: 10.1134/s2635167623600451.
4. S.Y. Monakhov *The Ancient World and Archaeology [Antichnii mir i arkheologiya]*, 1999, 10, 129 (in Russian).
5. V.I. Katz *In Proc. VIII Int. Sci. Conf. "International Relations in the Black Sea Basin in Antiquity and the Middle Ages"* ["Mezhdunarodnye otnosheniya v bassejne Chernogo morya v drevnosti i srednie veka"], RF, Rostov-na-Donu, RSPI, 1996, pp. 77–80 (in Russian).
6. Y. Garlan *In Epigrafía Anfórica*, ES, Barcelona, Universitat de Barcelona, 2004, pp. 11–19.
7. V.A. Drits, A.G. Kossovskaya *Clay Minerals: Micas, Chlorites [Glinistyie mineraly: slyudy, chlority]*, SU, Moscow, Nauka Publ., 1991, 176 pp. (in Russian).
8. D.D. Kotelnikov, A.I. Konyukhov *Clay Minerals of Sedimentary Rocks [Glinistyie mineraly osadochnykh porod]*, SU, Moscow, Nedra Publ., 1986, 247 pp. (in Russian).
9. Zh. Millo *Geology of Clays [Geologiya Glin]*, Ed. A.G. Kossovskaya, transl. from French by M. E. Kaplan, SU, Leningrad, Nedra Publ., 1964, 359 pp. (in Russian).
10. R.E. Grim *Mineralogiya glin [Mineralogy of clays]*, SU, Moscow, Foreign Literature Publ. House, 1956, 457 pp. (in Russian).
11. Y.B. Tsetlin *Ancient ceramics. Theory and methods of the historical and cultural approach [Drevnyaya keramika. Teoria i metody istoriko-kulturnogo podkhoda]*, RF, Moscow, IA RAS Publ., 2012, 384 pp. (in Russian).
12. A.A. Bobrinsky *Pottery of Eastern Europe: Sources and Methods of Study [Goncharstvo Vostochnoy Evropy]*, Moscow, Science Publ., 1978, 275 pp. (in Russian).
13. M.S. Tite *In History of Scientific Research. The Oxford Handbook of Archaeological Ceramic Analysis*, Ed. A. Hunt, UK, Oxford, Oxford Academic, 2016, pp. 1–12. DOI: 10.1093/oxfordhb/9780199681532.001.0001.
14. I.V. Filatova *Nauchnyi dialog [Scientific Dialogue]*, 2015, 12(48), 374 (in Russian).
15. V.I. Molodin, L.N. Mylnikova *Samara Journal of Science [Samarsky nauchnyy vestnik]*, 2015, 3(12), 122 (in Russian).
16. T.A. Khoroshun, I.M. Summanen *Proc. of the Karelian Scientific Center of RAS, Ser. Humanitarian Studies [Trudy Karelskogo nauchnogo tsentra RAN, Ser. Gumanitarnye issledovaniya]*, 2015, 8, 17 (in Russian). DOI: 10.17076/hum88.
17. S.Yu. Chazhengina, I.M. Summanen, S.A. Svetov *J. Raman Spectrosc.*, 2019, 1. DOI: 10.1002/jrs.5674.
18. S. Shoval *J. Archaeol. Sci. Rep.*, 2018, 21, 938. DOI: 10.1016/j.jasrep.2017.03.040.
19. A.V. Mandrykina, N.N. Kolobyliina, A.L. Vasil'ev, T.N. Smekalova, E.Y. Tereschenko, E.B. Yatsishina, D.N. Khmelenin, O.A. Alekseeva, N.F. Fedoseev *Crystallography Reports*, 2018, 63(5), 849. DOI: 10.1134/S106377451805019X.
20. A.M. Antipin, V.B. Kvartalov, A.Y. Seregin, E.Y. Tereschenko, O.A. Alekseeva, R.D. Svetogorov, E.B. Yatsishina, N.F. Fedoseev *Crystallography Reports*, 2019, 64(3), 515. DOI: 10.1134/S1063774519030039.
21. V.E. Medvedev, I.V. Filatova *Theory and Practice of Archaeological Research [Teoriya i praktika arkheologicheskikh issledovaniy]*, 2017, 19(3), 150 (in Russian). DOI: 10.14258/tpai(2017)3(19).
22. V.A. Drebushchak, L.N. Mylnikova, T.N. Drebushchak *Physico-Chemical Study of Ceramics (on the Example of Products of the Transitional Period from the Bronze to the Iron Age) [Physico-chimicheskoe issledovanie keramiki (na primere izdeliy perekhodnogo vremeni ot bronzovogo k zhelesnomu veku)]*, RF, Novosibirsk, SB RAS Publ., 2006, 98 pp. (in Russian).
23. A.V. Mandrykina, E.Y. Tereschenko, V.B. Kvartalov, O.A. Alekseeva, E.V. Kuznetsova, S.Y. Monakhov *Nanobiotechnology Reports*, 2021, 16(5), 684. DOI: 10.1134/S2635167621050177.
24. Y.B. Tsetlin *"History of Ceramics" Bulletin [Vestnik «Istoria keramiki»]*, 2022, 4, 52 (in Russian).

25. **L. Maritan, L. Nodari, C. Mazzoli, A. Milano, U. Russo**
Appl. Clay Sci., 2006, **31**, 1.
DOI: 10.1016/j.clay.2005.08.007.
26. **R. Scarpelli, R.J.H. Clark, A.M. De Francesco**
Spectrochim. Acta. A, 2014, **120**, 60.
DOI: 10.1016/j.saa.2013.09.139.
27. **E.Y. Tereshchenko, A.M. Antipin, V.B. Kvartalov, D.N. Khmelenin, A.L. Vasiliev, O.A. Alekseeva, A.V. Mandrykina, A.Y. Loboda, E.B. Yatsishina, I.A. Zavadskaya**
Crystallography Reports, 2020, **65**(2), 314.
DOI: 10.1134/S1063774520020261.
28. **E.Y. Tereshchenko, A.M. Antipin, V.B. Kvartalov, A.V. Mandrykina, S.Y. Monakhov, E.V. Kuznetsova, O.A. Alekseeva**
Stratum Plus. Archaeology and cultural anthropology, 2023, №6, 207 (in Russian). DOI: 10.55086/sp236209230.
29. **E.Yu. Tereshchenko, A.M. Antipin, V.B. Kvartalov, A.V. Mandrykina, P.B. Gureva, A.V. Smokotina, D.V. Zhuravlev, O.A. Alekseeva, E.B. Yatsishina**
Crystallography Reports, 2022, **67**(4), 616.
DOI: 10.1134/s1063774522040174.
30. **P.B. Gureva, D.V. Zhuravlev, E.S. Kovalenko, E.Yu. Tereshchenko, E.B. Yatsishina**
Archaeological News, 2023, **41**, 180 (in Russian).
DOI: 10.31600/1817-6976-2023-41-180-188.



Евгений Павлович Велихов
(2 февраля 1935 – 5 декабря 2024)



Ушёл из жизни великий советский и российский учёный, выдающийся физик современности, специалист мирового уровня в области физики плазмы, ядерной и термоядерной энергии, магнитной гидродинамики, газовых и технологических лазеров, информационных технологий, почётный президент Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» академик РАН Евгений Павлович Велихов.

Есть учёные, чей авторитет непререкаем, а трудовой путь поистине героический. Академик Велихов – по праву один из первых в этом славном ряду настоящих подвижников отечественной и мировой науки! Его жизненный путь – ярчайший пример самоотверженного служения своей стране и успеха в достижении целей, которые многим кажутся фантастическими. Всю свою жизнь Евгений Павлович посвятил науке, внёс неоценимый вклад в развитие новых направлений фундаментальной науки СССР и России, способствовал активизации творческого взаимодействия отечественных учёных с мировым научным сообществом.

Многолетний упорный труд и выдающиеся достижения академика Велихова заслуженно отмечены многочисленными высокими правительственными наградами нашей Родины и зарубежных государств. Полный кавалер Ордена «За заслуги перед Отечеством», Герой Труда Российской Федерации и Герой Социалистического Труда, дважды лауреат Государственной премии Российской Федерации, лауреат Ленинской премии и многих других государственных наград, ЧЕЛОВЕК многогранного таланта и колоссальной работоспособности, Евгений Павлович всегда относился к своему делу с полной отдачей сил.

Академик Велихов долгие годы активно сотрудничал с Российским фондом фундаментальных исследований (в настоящее время – Российский центр научной информации).

Память о Евгении Павловиче Велихове, всемирно известном советском и российском учёном-физике мирового уровня, навсегда сохранится в наших сердцах. Его уход – невосполнимая потеря для близких, коллег, учеников – всех, кому посчастливилось работать и общаться с этим выдающимся, великим УЧЁНЫМ и ЧЕЛОВЕКОМ.







**«ВЕСТНИК РОССИЙСКОГО ФОНДА
ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ»
№ 3-4 (123-124) июль–декабрь 2024 г.**

Подписано в печать 07.12.2024.
Формат 60x90/8. Гарнитура Minion Pro.
Печ. л. 12,47.

Заказ № 3240.3. Тираж 300.
Отпечатано в типографии ООО «Принт».
426035, г. Ижевск, ул. Тимирязева, 5.