

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
РОССИЙСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

УСПЕХИ
В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕХНОЛОГИИ

Том XXXVIII

№ 4

Москва
2024

УДК 66.01-52
ББК 24. 35
У78

Рецензент:
Российский химико-технологический университет
имени Д. И. Менделеева

У78 **Успехи в химии и химической технологии:** сб. науч. тр. Том XXXVIII,
№ 4 (283). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2024. – 80 с.

В сборник вошли статьи по актуальным вопросам в области синтеза и исследования структурных особенностей новых функциональных материалов (кристаллов, стёкол, керамики, полимеров, биоматериалов, гибридных материалов, пленочных структур, аэрогелей). Представлены статьи, посвященные новым разработкам в методологии дифракционного анализа и современным достижениям в области исследования дифракционными методами.

Материалы сборника представлены для широкого обсуждения на Международной конференции молодых исследователей и специалистов «Синхротронные и нейтронные методы исследования конденсированных фаз», а также на интернет-сайтах.

Сборник представляет интерес для научно-технических работников, преподавателей, аспирантов и студентов химико-технологических вузов

УДК 66.01-52
ББК 24. 35

Содержание

Абдурагимов Б.А., Маноменова В.Л., Руднева Е.Б., Ильина О.Н., Каримов Д.Н., Волошин А.Э. Рост из растворов и исследование некоторых свойств кристаллов гексагидратов гексафторсиликатов кобальта и никеля $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NiSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	5
Александров А.В., Фоломешкин М.С., Просеков П.А., Кон В.Г., Серегин А.Ю., Волковский Ю.А., Писаревский Ю.В., Благов А.Е., Ковальчук М.В. Теоретический анализ влияния технологических отклонений при изготовлении планарных составных преломляющих линз на фокусировку пучков синхротронного излучения	8
Анисимов С.С., Гребенев В.В. Быстрый рост кристаллов триглицинсульфата	13
Ермоченков И.М., Заварцев Ю.Д., Данилов В.П., Аркадов Н.М., Юрасова О.В., Иванова А.В., Блитман Д.М. Разработка матричного элемента позитронно-эмиссионного томографа	15
Волков Ю. А., Тараканов И. А. О математическом моделировании радиационных эффектов при воздействии рентгеновского излучения на широкозонные диэлектрики	18
Григорьев В.А., Конарев П.В., Волков В.В. Восстановление трёхмерной формы наночастиц комплекса ι-каррагинана с катионным ПАВ с помощью модифицированного алгоритма «имитации отжига» по данным малоуглового рентгеновского рассеяния	21
Гудыменко А.В., Коморников В.А., Тимаков И.С., Матвеева Д.С., Сорокина Н.И., Сорокин Т.А. Получение и изучение свойств хлорида-нитрата рубидия-кобальта $\text{Rb}_3\text{CoCl}_4\text{NO}_3$	24
Ермоченков И.М., Заварцев Ю.Д., Данилов В.П., Аркадов Н.М., Юрасова О.В., Иванова А.В., Блитман Д.М. Технология изготовления детектора на основе йодида цезия для ОФЭКТ	27
Доморощина Е.Н., Кравченко Г.В., Кузьмичева Г.М., Павлов И.С. Дизайн изовалентного и гетеровалентного изоморфизма в цеолитах типа MFI	30
Жернова В.А., Волковский Ю.А., Фоломешкин М.С., Серегин А. Ю., Просеков П.А., Муслимов А.Э., Бутахин А.В., Писаревский Ю.В., Каневский В.М., Благов А.Е., Ковальчук М.В. Методика рентгенодифракционных исследований структуры тонкой пленки ZnO на подложке $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$	34
Каурова И.А., Кузьмичева Г.М., Ивлева Л.И., Храмов Е.В., Лазаренко В.А., Антипин А.М. Методологические особенности определения состава и строения монокристаллических твёрдых растворов со сверхстехиометрическим допированием на примере $(\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x})_3(\text{VO}_4)_2\text{Tm}$. Дифракционные и комплементарные методы	37

Козлова Н.Н., Маноменова В.Л., Коморников В.А., Колдаева М.В., Руднева Е.Б., Волошин А.Э. Нелинейно оптический кристалл GUNP: рост и механические свойства.....	41
Кордонская Ю.В., Тимофеев В.И., Марченкова М.А., Писаревский Ю.В., Дьякова Ю.А., Ковальчук М.В. Установление кластера-прекурсора кристалла олигопептидазы В методом молекулярной динамики	45
Крюкова А.Е., Конарев П.В., Волков В.В. Моделирование распределений наночастиц от изотропных систем по данным малоуглового рентгеновского рассеяния	49
Кулишов А.А., Лясникова М.С., Каримов Д.Н., Постников В.А., Волошин А.Э. Оптические и сцинтилляционные свойства кристалла пара-терфенила.....	53
Матвеева Д.С., Коморников В.А., Сорокина Н.И., Волошин А.Э. Рост, структура и спектральные характеристики монокристалла $Rb_2NiCl_4 \cdot 2H_2O$.....	55
Нуждин А.Д., Асадчиков В.Е., Волков Ю.О., Роцин Б.С., Майорова Л.А. Структурная организация пленки гептабутилового эфира аквацианокобировой кислоты на поверхности воды по данным рентгеновской рефлектометрии и рассеяния	58
Петров И.И., Элиович Я.А., Аккуратов В.И., Коржов В.А., Писаревский Ю.В., Ковальчук М.В. Адаптивная рентгеновская оптика: новые возможности для быстрой трехкристальной рентгеновской дифрактометрии при исследованиях кристаллов в условиях внешних воздействий	61
Пытченко А.А., Можевитина Е.Н., Воронина Е.Н., Зыкова С.С., Стрекалов П.В., Чан Конг Кхань, Аветисов И.Х. Высокоочищенный теллурид цинка: получение и структурные исследования	65
Снегирёв Н.И., Куликов А.Г., Дымшиц Ю.М., Пиляк Ф. С., Писаревский Ю.В., Любутинов И.С. Экспериментальный стенд для дифракционных исследований материалов в условиях воздействия высоких температур и внешних магнитных полей на синхротронных станциях источника КИСИ-Курчатова	69
Тимаков И.С., Гребенев В.В., Коморников В.А., Сидорова Е.В. Поиск новых кислых сульфатов щелочных металлов и определение критерия суперпротонных фазовых переходов.....	72
Тузова М.О., Серкина К.С., Степанова И.В., Рунина К.И., Стрекалов П.В. Влияние состава шихты на рентгенолюминесцентные свойства германоэвлитина	76

УДК 548.55, 543.422.3-76

Абдурагимов Б.А., Маноменова В.Л., Руднева Е.Б., Ильина О.Н., Каримов Д.Н., Волошин А.Э.

Рост из растворов и исследование некоторых свойств кристаллов гексагидратов гексафторсиликатов кобальта и никеля $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NiSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Абдурагимов Байрам Абдурагимович – студент; vabdu@bk.ru.

Университет науки и технологии МИСИС,

Россия, 119049, Москва, Ленинский пр-т, д. 4, стр. 1

Маноменова Вера Львовна – к.х.н., старший научный сотрудник;

Руднева Елена Борисовна – к.ф.-м.н., ведущий научный сотрудник;

Ильина Ольга Николаевна – младший научный сотрудник;

Каримов Денис Нуриманович – к. ф.-м.н., ведущий научный сотрудник;

Волошин Алексей Эдуардович – д.ф.-м.н., заведующий лабораторией,

Курчатовский комплекс кристаллографии и фотоники НИЦ «Курчатовский институт»,

Россия, 123182, Москва, пл. Академика Курчатова, д.1.

В работе был произведён рост кристаллов гексагидратов гексафторсиликатов кобальта и никеля из водных растворов методом снижения температуры. Получены монокристаллы $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NiSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с размерами до $35 \times 3 \times 5 \text{ мм}^3$ и $8 \times 4 \times 5 \text{ мм}^3$, соответственно. Состав кристаллов подтверждён с помощью рентгенофазового анализа. Оценены спектральные характеристики в диапазоне длин волн от 200 до 900 нм, установлено, что в ультрафиолете области прозрачности кристаллов $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NiSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ находятся в интервалах 200-460 нм и 200-360 нм. Определены температуры начала дегидратации монокристаллических образцов $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NiSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ методом термогравиметрического анализа.

Ключевые слова: рост монокристаллов, фазовый анализ, спектральный анализ, термическая устойчивость.

Growth from solutions and study of some properties of cobalt and nickel hexafluorosilicate hexahydrates crystals $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{NiSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Abduragimov B.A.¹, Manomenova V.L.², Rudneva E.B.², Ilina O.N.², Karimov D.N.², Voloshin A.E.²¹University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russian Federation,²National Research Centre "Kurchatov Institute", Moscow, Russian Federation.

The growth of the crystals of cobalt and nickel hexafluorosilicates hexahydrates from aqueous solutions by temperature reduction was carried out in this work. The single crystals of $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{NiSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ with sizes up to $35 \times 3 \times 5 \text{ мм}^3$ and $8 \times 4 \times 5 \text{ мм}^3$ respectively were obtained. The composition of the crystals was confirmed by X-ray phase analysis. The spectral characteristics in the wavelength range from 200 to 900 nm were studied, it was found that in the UV, the transparency regions of $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{NiSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ crystals are in the intervals of 200-460 nm and 200-360 nm. The analysis of monocrystalline samples by thermogravimetric method allowed to determine the temperature of the beginning of dehydration.

Key words: growth of single crystals, phase analysis, spectral analysis, thermal stability.

Введение

Выбранные кристаллы представляют интерес в области солнечно-слепых технологий (CCT) благодаря их полосчатым спектрам поглощения с областью прозрачности в УФ-С диапазоне, близким к спектрам ныне используемых кристаллов (например $\alpha\text{-NSH}$) [1]. При этом было обнаружено, что кристаллы $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (CSFH) и $\text{NiSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (NSFH) обладают более высокими температурами начала дегидратации.

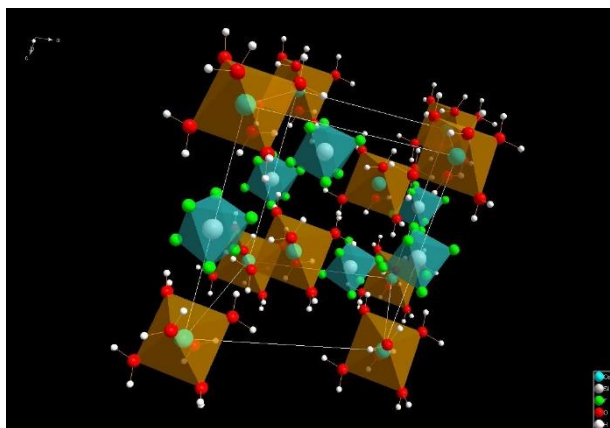
Соединения $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (CSFH) и $\text{NiSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (NSFH) относятся к ромбоэдрической сингонии,

пространственная группа – R-3(148), параметры их кристаллической решетки приведены в таблице 1 [2].

Структура кристаллогидратов гексафторсиликатов кобальта и никеля состоит из октаэдров: кобальта (никеля), окруженных шестью молекулами воды, и кремния, окруженного шестью атомами фтора (рис.1). Октаэдры соединены между собой в цепочки, вытянутые вдоль инверсионной оси третьего порядка. Водородные связи пронизывают кристаллическую структуру, соединяя октаэдры кобальта (никеля) и кремния, принадлежащие как одной цепи, так и располагающиеся в ближайших цепочках.

Таблица 1. Структурные характеристики соединений CSFH и NSFH

Название	a, Å	b, Å	c, Å	D, г/см ³	Z
CSFH	9.3582	9.3582	9.7121	2,065	3
NSFH	9,3133	9,3133	9,6232	2,08	3

Рис. 1. Структура Co/NiSiF₆·6H₂O

Экспериментальная часть

Рост монокристаллов CoSiF₆·6H₂O и NiSiF₆·6H₂O осуществлялся с помощью метода снижения температуры из пересыщенных водных растворов, приготовленных из соответствующих реактивов марки Ч (99%). Исходные растворы подвергались предварительной очистке методом частичной перекристаллизации и фильтрации от механических примесей. У кристалла CSFH наблюдался быстрый по отношению к остальным граням рост вдоль оси третьего инверсионного порядка, вследствие чего монокристаллы этого соединения имеют вытянутую форму (рис. 2).

Рисунок 2. Кристалл CoSiF₆·6H₂O

Кристаллы NSFH обладают менее выраженной анизотропией скоростей роста граней (рис. 3).

Рис. 3. Кристалл NiSiF₆·6H₂O

Рентгенофазовый анализ кристаллических образцов был выполнен на установке Tongda TDM-20 (диапазон 2 Θ : 5- 60°, с задержкой поворота гониометра - 0.2 секунды). Сравнение с литературными данными [2, 3] подтвердило соответствие выращенных кристаллов соединениям CoSiF₆·6H₂O и NiSiF₆·6H₂O.

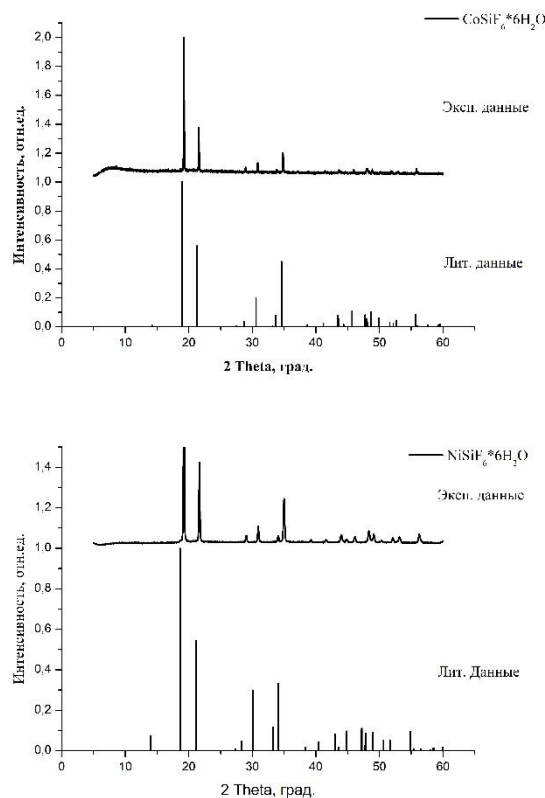


Рис. 4. Рентгенофазовый анализ гексагидрата гексафторсиликатов кобальта и никеля и сравнение с литературными данными.

Спектральный анализ монокристаллов CSFH и NSFH, выполненный с помощью установки Agilent Cary 300 в диапазоне длин волн от 200 до 900 нм выявил области прозрачности в интервалах 200-460 нм и 200-360 нм, соответственно, что доказывает возможность использования исследуемых кристаллов в приборах ССТ.

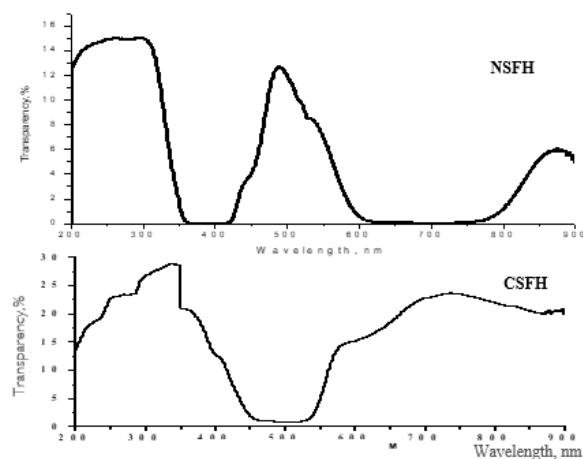


Рис. 5. Спектры пропускания кристаллов CSFH и NSFH, толщина образцов 2 мм.

Термогравиметрический анализ монокристаллических образцов, массой 2 мг, проведенный на установке NETZSCH STA 409 F1 со скоростью нагрева 2 К/мин в потоке инертного газа, показал, что температуры начала дегидратаций для CSFH и NSFH составляют 82°C и 80°C соответственно, что значительно выше температуры начала разложения кристалла α -NSH, составляющей 52°C.

Выводы

Выращены монокристаллы гексагидратов гексафторсиликатов кобальта и никеля. Рентгенофазовый анализ подтвердил их соответствие исследуемым соединениям. Исследованы спектральные характеристики кристаллов, они имеют области прозрачности в интервалах 200-460 нм и 200-360 нм для $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NiSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, соответственно, что позволяет предположить возможное применение этих кристаллов в приборах ССТ. Термогравиметрический анализ кристаллов

выявил сравнительно высокие значения температуры начала их дегидратации.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП "Структурная диагностика материалов" Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники в рамках выполнения работ по Государственному заданию НИЦ "Курчатовский институт".

Список литературы

1. He Y, Su G., Yu X., Li Zh., Huang B., Jang R., Zhao Q. Growth of α -nickel sulphate hexahydrate for ultraviolet filters // Journal of Crystal Growth. 1996. V. 169. P.193–195.
2. Ray S., Zalkin A., Templeton D. H. Crystal Structures of the Fluosilicate Hexahydrates of Cobalt, Nickel and Zinc // Acta Crystallographica. 1973. B29, P. 2741-2747.
3. Natl. Bur. Stand. (U.S.) Circ. 539 8, 38 (1959)

УДК 548.732

Александров А.В., Фоломешкин М.С., Просеков П.А., Кон В.Г., Серегин А.Ю., Волковский Ю.А., Писаревский Ю.В., Благов А.Е., Ковальчук М.В.

Теоретический анализ влияния технологических отклонений при изготовлении планарных составных преломляющих линз на фокусировку пучков синхротронного излучения

Александров Александр Витальевич - инженер-исследователь, aleksandrov.av19@physics.msu.ru
Фоломешкин Максим Сергеевич - младший научный сотрудник;
Просеков Павел Андреевич, к.ф.-м.н., ведущий научный сотрудник;
Кон Виктор Германович, д.ф.-м.н., главный научный сотрудник;
Серегин Алексей Юрьевич, к.ф.-м.н., научный сотрудник;
Волковский Юрий Андреевич, младший научный сотрудник;
Писаревский Юрий Владимирович, д.ф.-м.н., главный научный сотрудник;
Благов Александр Евгеньевич, д.ф.-м.н., ведущий научный сотрудник;
Ковальчук Михаил Валентинович, д.ф.-м.н., профессор, член-корреспондент РАН, руководитель научного направления,

Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова, Курчатовский комплекс кристаллографии и фотоники,
Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»
Россия, 119333, г. Москва, Ленинский проспект, 59

Представлен теоретический анализ влияния технологических отклонений топологии планарных составных преломляющих линз на их фокусирующие свойства с применением численного моделирования. В основе модели лежит теория фазово-контрастной визуализации. В качестве технологических отклонений рассматриваются перетрав и недотрав преломляющей поверхности отдельных фокусирующих элементов, возникающие при изготовлении планарных составных преломляющих линз на поверхности кремния. Поверхности элементов с перетравом и недотравом описываются эквидистантой параболы. Полученные результаты позволяют проводить диагностику фокусирующих свойств планарных составных преломляющих линз с использованием синхротронного излучения.

Ключевые слова: фокусировка рентгеновского излучения, планарная составная преломляющая линза, перетрав и недотрав поверхности.

Theoretical analysis of the influence of technological deviations in the manufacture of planar compound refractive lenses on the focusing of synchrotron radiation beams

Aleksandrov A.V., Folomeshkin M.S., Prosekov P.A., Kohn V.G., Seregin A.Yu., Volkovsky Yu.A., Pisarevsky Yu.V., Blagov A.E., Kovalchuk M.V.

NRC Kurchatov Institute, Moscow, Russian Federation

A theoretical analysis of the influence of technological deviations in the topology of planar compound refractive lenses on their focusing properties using numerical modeling is presented. The model is based on the theory of phase-contrast imaging. Distortion of surface geometry is considered as over-etching and under-etching of the refractive surface of individual focusing elements, which occurs during the manufacturing of planar compound refractive lenses on a silicon surface. Surfaces of elements with over-etching and under-etching are described as the locus of points equidistant to a parabola. The obtained results will enable better identification and resolution of potential issues related to focusing synchrotron radiation using planar compound refractive lenses.

Keywords: X-ray focusing, planar compound refractive lens, surfaces with over-etching and under-etching.

Введение

Фокусировка пучков синхротронного излучения (СИ) в нанометровый поперечный размер – одно из актуальных направлений современной рентгеновской оптики. Одним из эффективных и перспективных способов реализации нанофокусировки пучков СИ является использование планарных составных преломляющих линз (СПЛ), представляющих собой набор последовательно расположенных рентгеновских преломляющих элементов.

Постепенное преломление рентгеновских лучей происходит по мере прохождения через последовательность элементов, расположенных вдоль оптической оси. Усиление преломляющего

эффекта обусловлено использованием большого количества преломляющих элементов, близко расположенных друг к другу. Такая концепция была первоначально реализована в работе [1] для одномерно-фокусирующей линзы, изготовленной в виде набора цилиндрических отверстий в алюминии. СПЛ получили широкое распространение на современных источниках СИ, и в настоящее время продолжается активное развитие технологий их изготовления. С целью нанофокусировки пучков СИ используются планарные СПЛ, изготавливаемые с применением технологий микроструктурирования поверхности кремния. Современный уровень развития технологии позволяет изготавливать СПЛ с

апертурой порядка 50 мкм и менее [2]. При этом при изготовлении таких СПЛ могут возникать технологические отклонения, что потенциально может приводить к ухудшению их фокусирующих свойств.

При использовании планарных СПЛ из кремния для нанофокусировки пучка СИ, основное влияние на эффективность фокусировки оказывает отклонение преломляющей поверхности элементов СПЛ от заданного теоретического значения, вызванное технологическими особенностями глубокого анизотропного травления кремния [3, 4]. В частности, открытым остается вопрос о влиянии перетрава и недотрава преломляющих поверхностей СПЛ на параметры пучка СИ в фокусе.

Моделирование технологического отклонения

В настоящей работе для моделирования оптических схем с учетом технологических особенностей изготовления была реализована и использована библиотека «OpticalDeviceLib3D» [9] на основе языка программирования Python. Возможности библиотеки позволяют моделировать оптические схемы в двумерном и трехмерном пространствах с нанометровым разрешением, а также задействовать технологию «CUDA» для значительного ускорения скорости расчетов. Для описания распространения волновой функции в оптической схеме с СПЛ используется проекционное приближение [5], в рамках которого отдельный элемент СПЛ описывается с помощью широко известной теории фазово-контрастной визуализации [6]. Для анализа фокусирующих свойств СПЛ необходимо рассчитать трансмиссионную функцию (ТФ) элемента СПЛ. ТФ является фазовым множителем для волновой функции излучения и определяется материалом и геометрической формой элемента, в частности толщиной элемента вдоль оптической оси, которая определяется профилем элемента СПЛ. Преимущество численного расчета позволяет производить расчеты комплексной ТФ для произвольно заданной функции профиля поверхности элементов СПЛ. Также для оценки параметров фокуса использовалась широко развитая аналитическая теория фокусировки с использованием СПЛ [7, 8].

В процессе травления кремниевых структур важно соблюдать высокую точность формирования заданной геометрической формы. Однако, несовершенство процесса изготовления неизбежно приводит к отклонениям от заданной формы. В рамках настоящей работы перетрав определяется как процесс излишнего удаления материала при травлении в процессе изготовления элемента СПЛ. По аналогии, недотрав определяется как процесс недостаточного удаления материала при формировании элемента СПЛ в процессе травления. Для описания параболической формы идеальной линзы (без отклонений) используется заданная кривая параболы $z(x) = x^2/(2R)$, где R – радиус кривизны профиля линзы около нуля (рис. 1). Для описания геометрии профиля поверхности формы с перетравом

и недотравом используется эквидистанта параболы, которая представляет собой кривую параллельную идеальной параболической поверхности линзы. Эквидистанта параболы $z(x) = x^2/(2R)$, описывается как параметрически заданная кривая.

$$\begin{cases} x(t) = t - \frac{td}{\sqrt{R^2+t^2}} \\ z(t) = \frac{t^2}{2R} + \frac{Rd}{\sqrt{R^2+t^2}} \end{cases}, \text{ при } d < R.$$

где d – расстояние эквидистанты от параболы. В модельном представлении параметр d представляет собой глубину перетрава ($d < 0$) или высоту недотрава ($d > 0$). На Рис. 1 представлены иллюстрации для эквидистант, описывающих перетрав и недотрав поверхности по сравнению с идеальной поверхностью.

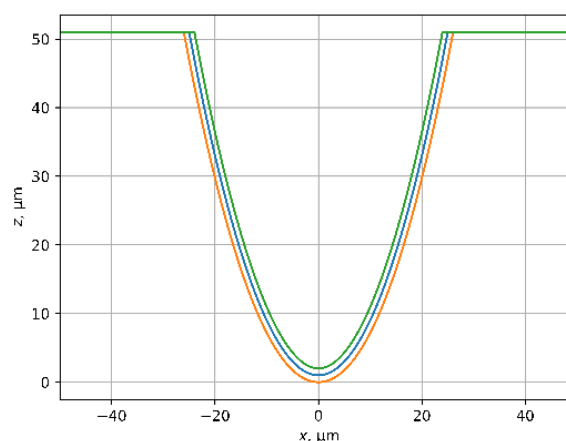


Рис. 1. Иллюстрация преломляющей поверхности элемента СПЛ с перетравом на 1 мкм (оранжевая линия) и недотравом на 1 мкм (зеленая линия) от идеальной параболической формы (синяя линия).

Анализ влияния технологических отклонений

В расчетах излучение с энергией $E = 12$ кэВ ($\lambda \approx 1.03 \text{ \AA}$) фокусируется с помощью СПЛ, состоящей из $N = 40$ элементов с апертурой $A = 50$ мкм, радиусом кривизны $R = 6.25$ мкм и длиной $p = 102$ мкм (Рис. 2). Точечный источник находится на бесконечно далеком расстоянии и волна, приходящая на первый элемент СПЛ, является плоской.

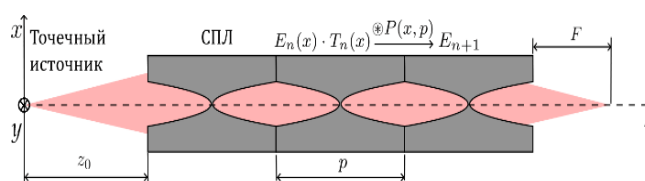


Рисунок 2. Оптическая схема фокусировки с помощью СПЛ

Для определения минимальных необходимых требований к качеству изготовления формы преломляющей поверхности был проведен ряд расчетов, учитывающих перетрав, недотрав, а также ненулевой угол наклона боковой стенки преломляющих элементов (Рис. 3).

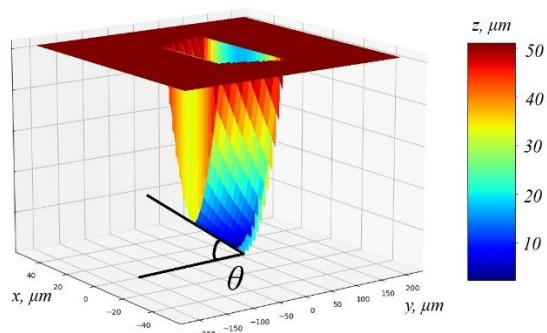


Рисунок 3. Иллюстрация наклона боковой преломляющей поверхности СПЛ под углом θ . Таким образом, можно выделить два основных параметра, характеризующих технологическое

отклонение: параметр d и угол наклона боковой стенки преломляющей поверхности θ .

На рисунках 4 а—д представлены рассчитанные изображения распределения интенсивности пучка СИ в окрестности фокуса СПЛ с учетом перетрав или недотрав в сравнении с идеальным случаем. Эмпирически было установлено, что перетрав и недотрав с $d = \pm 100$ нм не приводят к существенному изменению распределения интенсивности в фокусе СПЛ (Рис. 4 б, в). Отклонение фокусного расстояния от теоретического значения (21.7 мм) составляет менее 0.25 мм. При $d = \pm 0.5$ мкм появляются относительно сильные aberrации (Рис. 4 г, д), и смещение фокусного расстояния от теоретического значения составляет более чем 1 мм.

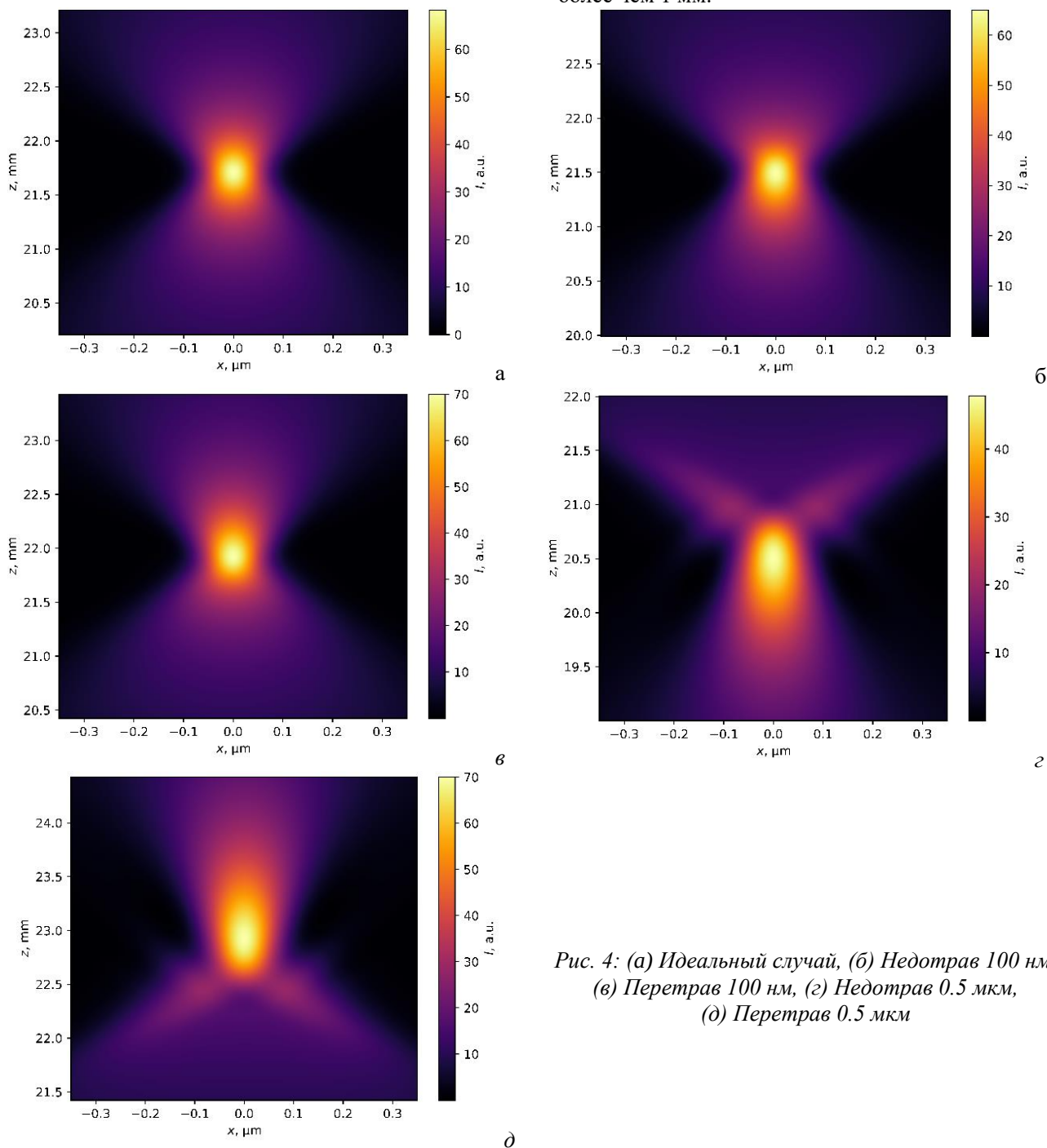


Рис. 4: (а) Идеальный случай, (б) Недотрав 100 нм, (в) Перетрав 100 нм, (г) Недотрав 0.5 мкм, (д) Перетрав 0.5 мкм

Одним из важнейших фокусных параметров является полуширина пучка в фокусе. На рисунке 5 представлена зависимость расчетной полуширины (FWHM) пучка в фокусе от параметра d .

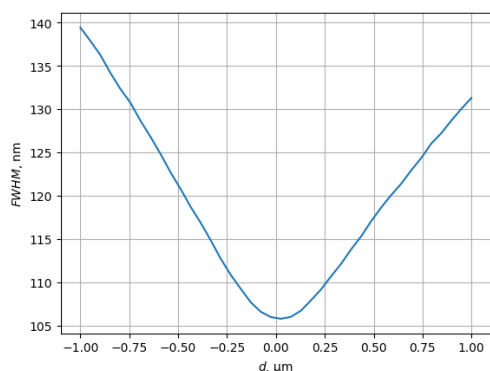


Рис. 5. Зависимость FWHM сфокусированного пучка СИ в фокусе от параметра d

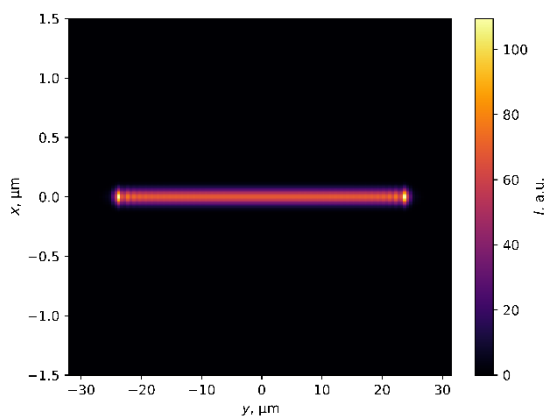
При $d = \pm 100$ нм уширение пучка составляет не более 1.5 нм от идеального значения (105.8 нм), но при $d = \pm 0.5$ мкм уширение может составить чуть более 15 нм.

На рисунках 6 а—д представлены изображения двумерного распределения интенсивности пучка СИ в фокусе (теоретическое значение, 21.7 мкм) СПЛ для случая идеальной формы преломляющей поверхности элементов и для случаев наклона

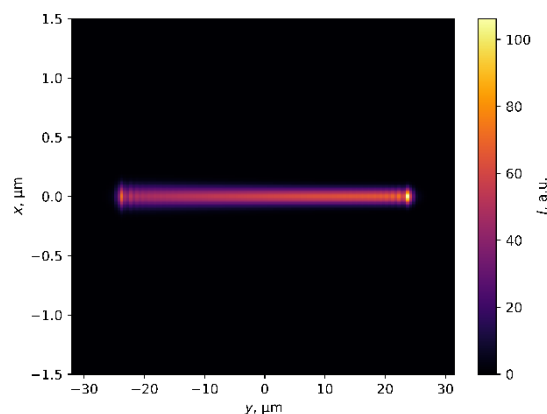
боковой стенки около $\theta = 0.11^\circ$ и 0.57° . В рамках численной модели наклон боковой стенки реализован за счет линейного изменения параметра d от заданного до нуля (вдоль координаты y) (Рис. 2). Из (Рис. 6 б, в) видно, что наклон боковой стенки $\theta = 0.11^\circ$ приводит лишь к незначительному уширению и снижению интенсивности сфокусированного пучка в области, соответствующей наибольшему перетраву (в глубине структуры). Наклон стенки, равный $\theta = 0.57^\circ$ приводит к значительному искажению распределения интенсивности и «расщеплению» пучка (Рис. 6 г, д), что связано с наличием аберраций и изменением фокусного расстояния СПЛ в области перетрава. Исходя из результатов проведенных расчетов были сформулированы требования к параметрам отклонения преломляющей поверхности элементов СПЛ от теоретического значения, представленные в Таблице 1.

Таблица 1. Требования к параметрам отклонения преломляющей поверхности элементов СПЛ от теоретического значения.

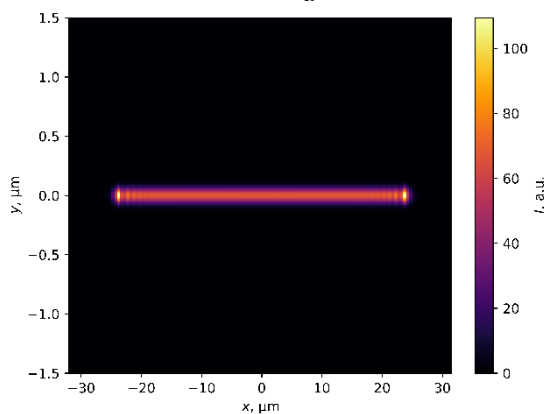
Параметр	Требуемое значение
d (глубина перетрава или высота недотрава)	Не более 100 нм по модулю
θ (угол наклона боковой стенки)	Не более 0.11°



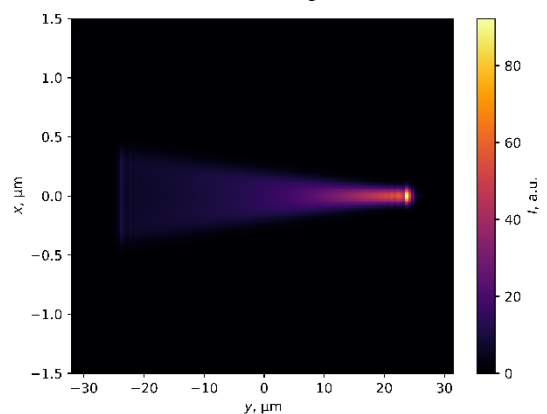
а



б



в



г

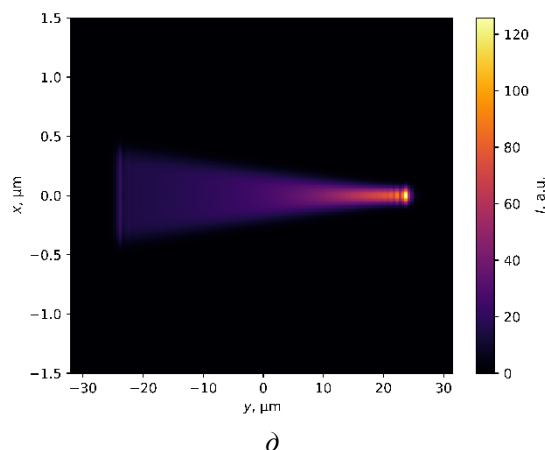


Рис. 6: (а) Вариант с идеальным профилем, (б) Недотрав 100 нм, $\theta = 0.57^\circ$, (в) Перетрав 100 нм, $\theta = 0.11^\circ$, (г) Недотрав 0.5 мкм, $\theta = 0.57^\circ$, (д) Перетрав 0.5 мкм, $\theta = 0.57^\circ$

Заключение

Проведен анализ влияния на эффективность фокусировки отклонений преломляющей поверхности элементов СПЛ от заданного теоретического значения, вызванное технологическими особенностями глубокого анизотропного травления кремния (перетрав, недотрав). В рамках анализа были установлены требования к параметрам отклонения (Табл.1) элементов СПЛ, при которых сфокусированный пучок СИ подвергается незначительным изменениям по сравнению с идеальным случаем.

В рамках настоящей работы для построения оптических схем с учетом технологических отклонений была реализована и использована библиотека «OpticalDeviceLib3D» [9]. Профиль элемента СПЛ с отклонением описан эквидистантой параболы.

Полученные результаты позволяют идентифицировать возможные проблемы, связанные с фокусировкой СИ и, тем самым, проводить диагностику фокусирующих свойств планарных СПЛ.

Работа выполнена в рамках Соглашения с Минобрнауки РФ от 12 октября 2021 г. № 075-15-2021-1362 (продолжение) в части проведения теоретического анализа, а также Госзадания НИЦ «Курчатовский институт» в части проведения численного моделирования.

Список литературы

1. Snigirev A. et al. A compound refractive lens for focusing high-energy X-rays //Nature. – 1996. – vol. 384. – №. 6604. – p. 49-51.
2. Snigirev A. A. et al. Silicon planar lenses for high-energy x-ray nanofocusing //Advances in X-Ray/EUV Optics and Components II. – SPIE, 2007. – Т. 6705. – С. 39-49.
3. Yunkin, V. et al. Planar parabolic refractive lenses for hard x-rays: technological aspects of fabrication //Design and Microfabrication of Novel X-Ray Optics II. – SPIE, 2004. – Т. 5539. – С. 226-234.
4. Snigireva, I. et al. Focusing properties of silicon refractive lenses: comparison of experimental results with the computer simulation //Crystals, Multilayers, and Other Synchrotron Optics. – SPIE, 2003. – Т. 5195. – P. 32-39.
5. Kohn V. G., Folomeshkin M. S. Feasibility of X-ray beam nanofocusing with compound refractive lenses //Journal of Synchrotron Radiation. – 2021. – Т. 28. – №. 2. – С. 419-428.
6. Snigirev A. et al. On the possibilities of x-ray phase contrast microimaging by coherent high-energy synchrotron radiation //Review of scientific instruments. – 1995. – Т. 66. – №. 12. – С. 5486-5492
7. Kohn V. G. On the theory of X-ray refractive optics: Exact solution for a parabolic medium //Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters. – 2002. – Т. 76. – С. 600-603.
8. Kohn V. G. An exact theory of imaging with a parabolic continuously refractive x-ray lens //Journal of experimental and theoretical Physics. – 2003. – Т. 97. – С. 204-215.
9. Python library for modeling and analyzing optical circuits with optical device [Электронный ресурс]. github.com/mamichberdey/OpticalDeviceLib3D.

УДК 546.65.541

Анисимов С.С., Гребенев В.В.

Быстрый рост кристаллов триглицинсульфата

Анисимов Сергей Сергеевич – аспирант 2 года Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники, anisimov.s@crys.ras.ru;

Гребенев Вадим Вячеславович – к.ф.-м.н., ведущий научный сотрудник Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники,

НИЦ «Курчатовский институт»,

Россия, Москва, 123182, пл. Академика Курчатова, д. 1.

В статье рассмотрены процессы роста и дефектообразования монокристаллов триглицинсульфата, а также их влияние на электрические свойства образцов монокристаллов.

Ключевые слова: рост монокристаллов, сегнетоэлектрики, триглицинсульфат, фазовый переход, морфология роста грани, дефектообразование.

Fast crystal growth of triglycine sulfate

Anisimov S.S., Grebenev V.V.

Kurchatov Complex of Crystallography and Photonics of NRC "Kurchatov Institute" Moscow, Russian Federation

The article discusses the processes of growth and defect formation of triglycine sulfate single crystals, as well as their influence on the electrical properties of the single crystal samples.

Keywords: single crystal growth, ferroelectrics, triglycine sulfate, phase transition, growth morphology of facets, defect formation.

Введение

Соединение триглицинсульфат (ТГС) является известным сегнетоэлектриком с высокими значениями пьезоэлектрических коэффициентов и малым временем релаксации. Такие свойства определили широкое применение кристаллов ТГС в XX веке. С развитием полупроводниковых технологий кристаллы ТГС были заменены полупроводниками практически во всех областях применения. Это связано с одним из главных недостатков ТГС малой температурой сегнетоэлектрического перехода [1], составляющей 50°C для чистых кристаллов и 61°C для модифицированных. Тем не менее монокристаллы ТГС в настоящее время применяются в узкоспециализированных областях, например, как детекторы в Фурье-спектроскопии. Таким образом, до сих пор существует потребность в значительных объемах монокристаллов с электрическими характеристиками, отвечающими требованиям, предъявляемым дальнейшей эксплуатацией. Соответственно, изготовленные монокристаллические элементы должны характеризоваться высокой температурой фазового перехода и высокими значениями пьезокоэффициента. Высокая температура фазового перехода достигается за счет изотопного эффекта. Выращивание дейтерированных образцов (ДТГС) позволяет увеличить температуру фазового перехода до 60°C, а сама температура зависит от степени дейтерирования [2]. Электрические параметры кристаллов определяются доменной структурой и лучшие характеристики достигаются на монокристаллах. В чистых кристаллах ТГС доменная структура мелкая (размеры доменов ~1-2 мкм) и подвижная. Для монокристаллизации и закреплении доменов применяется выращивание монокристаллов выше температуры фазового перехода и введение различных примесей, одной из которых,

наиболее известной, является L-α-аланин [3]. Таким образом, применяемые в конечных устройствах кристаллы являются кристаллами АДТГС с высокой степенью дейтерирования. Дефектность образцов и, соответственно, электрические характеристики, зависят также от условий и температуры роста монокристаллов выше температуры фазового перехода в кристалле, а структурное совершенство достигается при использовании минимальных скоростей роста. Поэтому выращивание крупного (~500 г.) монокристалла занимает около 6 месяцев. Таким образом, ставится цель по разработке скоростного метода выращивания кристаллов АДТГС с сохранением структурного совершенства и, соответственно, высокими электрическими характеристиками.

Для достижения поставленной цели требуется прежде всего информация по росту кристаллов ТГС и связи условий роста с электрическими характеристиками выращенных монокристаллов. Кристаллы ТГС активно исследовались точки зрения роста, а также с точки зрения поведения их электрических параметров, доменной структуры и др. (например, монография [2]). Однако существенным пробелом является слабая представленность работ по определению связи условий роста, фазового перехода, секторов роста монокристалла, дефектной структуры с электрическими свойствами.

Экспериментальная часть

В данной работе процессы роста и дефектообразования исследованы с точки зрения их влияния на электрические свойства монокристаллических образцов. Для определения чистоты исходного реактива были проведены анализы примесей методом ICP-OES (оптическая эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой). В исходном реактиве обнаружены значительные

концентрации ионов железа и алюминия. Показано, что удаление примесей алюминия и железа практически не происходит при использовании дробной перекристаллизации и достигается при очистке раствора активированным углем. Для очищенного раствора определена температурная зависимость растворимости и плотности насыщенного раствора. Установлено, что плотность раствора нелинейно изменяется в окрестности сегнетоэлектрического фазового перехода ($50\text{ }^{\circ}\text{C}$). Таким образом, фазовый переход проявляется не только в кристалле, но и в растворе (рис. 1).

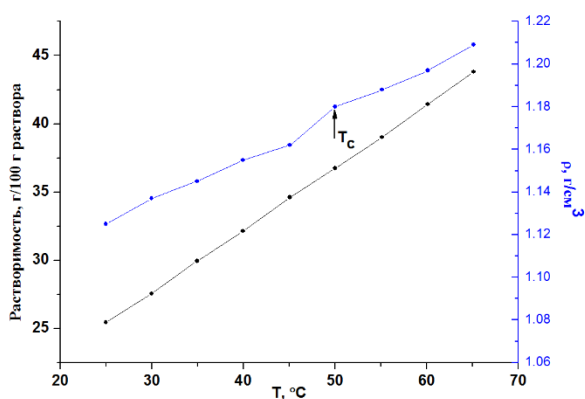


Рис. 1. Температурная зависимость растворимости и плотности насыщенного раствора ТГС.

В литературе описан эффект влияния фазового перехода на габитус растущего кристалла, а также значительное влияние на число граней кристалла и скорость их роста. Особенности роста могут быть связаны и с необычным поведением раствора, что требует отдельных исследований. Так как работа направлена на развитие метода скоростного роста, то выращивание кристаллов предполагается в кинетическом режиме роста, когда скорость роста кристалла практически не зависит от скорости поступления раствора к растущей грани. Установлены условия реализации кинетического режима роста: $65\text{--}75\text{ см/с}$ в зависимости от температуры раствора для различных граней кристалла. Скорости роста граней сильно анизотропны и для граней (001) и (010) разница составила порядок величины. Методом лазерной интерферометрии определена морфология холмиков роста, показано, что вицинальные холмики имеют форму окружности (рис. 2), а морфология холмиков от грани кристалла не зависит. Основной проблемой в интерферометрических исследованиях оказалась нестабильность раствора по отношению к массовой кристаллизации в процессе подачи пересыщенного раствора в исследовательскую ячейку интерферометра. Удалось провести эксперименты до пересыщений $\sigma \sim 1\%$, тогда как в кристаллизаторах, при выращивании крупных монокристаллов, раствор выдерживает пересыщения около $\sigma \approx 10\%$. Установлено значительное дефектообразование в полярном направлении $[010]$, представляющим интерес с практической точки зрения. Дефектообразование связано с процессом интенсивной

конкуренции ростовых холмиков. Эти процессы связаны с малой величиной размера критического зародыша, соответственно, выходы дислокационных источников на поверхность грани приводят к интенсивной конкуренции вицинальных холмиков создавая обширные дефекты в областях наложения макроступеней от соседних холмиков как показано на рис. 2.

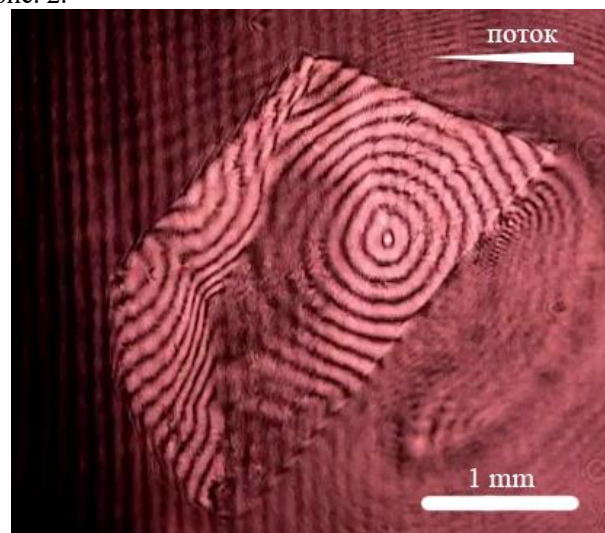


Рис. 2. Интерференционная картина поверхности грани (010) кристалла ТГС при пересыщении $\sigma = 0.04$ (при температуре $T = 57.4\text{ }^{\circ}\text{C}$ выше температуры фазового перехода).

Заключение

Данная работа является начальной частью поставленной цели – скоростного выращивания совершенных монокристаллов ТГС для практического применения. На следующем этапе работы будет проведены исследования методом рентгеновской топографии для установления дефектной структуры кристаллов, ориентации дефектов по отношению к секторам роста кристалла и связь дефектной структуры с формой петли диэлектрического гистерезиса и параметрами коэрцитивного поля и поля смещения, а также оценено ведение L-α-аланина на дефектную структуру и электрические свойства кристаллов.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП “Структурная диагностика материалов” Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по гранту 075-15-2021-1362 (продолжение).

Список литературы

1. Triebwasser S. Study of the Second-Order Ferroelectric Transition in Tri-Glycine Sulfate // IBM J. Res. & Dev. 1958. V. 2(3), P. 212–217.
2. Цедрик М.С. Физические свойства кристаллов семейства триглицинсульфата (в зависимости от условий выращивания) / М.С. Цедрик. – Минск: Наука и техника, 1986. – 216 с.
3. White E.A.D., Wood J.D.C., Wood V.M. The growth of large area, uniformly doped TGS crystals // Journal of Crystal Growth 1976, V. 32(2), P. 149–156.

УДК 548.55:539.1.074.3

Ермоченков И.М., Заварцев Ю.Д., Данилов В.П., Аркадов Н.М., Юрасова О.В., Иванова А.В., Блитман Д.М.

Разработка матричного элемента позитронно-эмиссионного томографа

Аркадов Николай Максимович – студент; kolyaseloso23@gmail.com.

Национальный исследовательский университет МЭИ,

Россия, 111250, г. Москва, Красноказарменная улица, 14, стр. 1.

Данилов Владислав Павлович – аспирант кафедры химии и технологии кристаллов;

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,

Россия, 125047, г. Москва, Миусская площадь, 9;

Ермоченков Иван Максимович – к.х.н., руководитель направления;

АО “Гиредмет”,

Россия, 111524, г. Москва, Электродная ул., 2 стр. 1;

Заварцев Юрий Дмитриевич – к.физ-мат.н., ведущий научный сотрудник

Институт общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук,

Россия, 119991, г. Москва, ул. Вавилова, 38;

Юрасова Ольга Викторовна – к.т.н., начальник лаборатории ТПВОЧ

Иванова Антонина Владимировна – младший научный сотрудник

Блитман Дмитрий Михайлович – ведущий инженер-технолог

АО “Гиредмет”,

Россия, 111524, г. Москва, Электродная ул., 2 стр. 1.

В статье рассмотрена технология выращивания монокристалла оксиортосиликата лютеция, легированного церием. Продемонстрирована методика обработки выращенных кристаллов для получения пикселей. Проведены исследования оптических характеристик выращенного кристалла, которые позволяют сделать вывод о пригодности использования данного материала в ПЭТ-томографа с времяпролетной технологией.

Ключевые слова: сцинтилляторы, РЗМ, ПЭТ, ядерная медицина, оксиортосиликат лютеция, композитные материалы.

Development of a matrix element of a positron emission tomograph

Ermochenkova I. M., Zavartsev Yu.D.³, Danilov V.P.^{1,2}, Arkadov N.M.^{2,4}, Yurasova O.V.², Ivanova A.V.², Blythman D.M.²

¹ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

² JSC “Giredmet”, Moscow, Russian Federation

³ Institute of General Physics named after. A. M. Prokhorov Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

⁴ National Research University MPEI, Moscow, Russian Federation

The article discusses the technology of growing a single crystal of cerium-doped lutetium oxyorthosilicate. A method for processing grown crystals to obtain pixels is demonstrated. Studies of the optical characteristics of the grown crystal have been carried out, which allow us to conclude that this material is suitable for use in a PET tomograph with time-of-flight technology.

Key words: scintillators, REM, PET, nuclear medicine, lutetium oxy-orthosilicate, composite materials.

Введение

Позитронная эмиссионная томография (ПЭТ) является на сегодняшний день наиболее чувствительным и информативным методом диагностики онкологических, кардиологических, неврологических и других заболеваний.

На диспансерном учете в России стоят более двух миллионов человек онкологического профиля. Ежегодно рак диагностируют у 500 тысяч человек, при смертности в 300 тысяч. Эта статистика была бы значительно позитивнее, если бы у медицинских работников была возможность диагностировать новообразования у пациентов на ранних стадиях. Если обратится к мировой практике, то можно сделать вывод о том, что на один миллион жителей необходим в среднем один ПЭТ сканер. В России

функционируют порядка 60 ПЭТ сканеров при потребности в 145 [1,6].

На данный момент в России идет разработка отечественной модели ПЭТ, которая по своим характеристикам не будет уступать лучшим мировым образцам. В рамках этого проекта, в научном институте АО «Гиредмет» госкорпорации «Росатом» идет разработка сцинтилляционных элементов из ортосиликата лютеция для создания отечественного ПЭТ.

Экспериментальная часть

В ходе проведения эксперимента, был выращен монокристалл Lu_2SiO_5 (LSO:Ca,Y,Ce). Ростовой процесс был произведен на многофункциональной автоматизированной установке индукционного нагрева “Nika-3L” для выращивания монокристаллов методом Чохральского.

Была приготовлена шихта, из смеси оксидов (Lu, Si, Ce, Ca, Y), общий вес шихты 5600 г. Ростовой процесс длился восемь суток, в течение которых был обеспечен круглосуточный контроль оператора за состоянием всех узлов и агрегатов ростовой установки [2]. После того как общий вес монокристалла достиг расчетного показателя в 5000 грамм был произведен отрыв кристалла от расплава. Затем произвели плавное охлаждение монокристалла вместе с установкой, генератор не выключался, а плавно снижал мощность. Охлаждение длилось семь дней. По истечении этого срока, с помощью форвакуумного насоса был откачен из камеры газ (избыток Ar). После выравнивания давлений кристалл был снят с держателя (рис.1).



Рис. 1. Монокристалл LSO.

Для нарезки кристалла была использована отрезная установка с внутренней режущей кромкой, КВАРК-100. После разрезания слитка на заготовки под будущие пиксели, представляющие собой параллелепипеды, были произведены процессы шлифовки и полировки (рис.2) [3].



Рис. 2. Готовые пиксели.

Был разработан светоотражающий держатель для пикселей, на основе сульфата бария (BaSO_4). Изначально фотополимер для 3D - печати представляет собой прозрачный полимер. В качестве светоотражающего наполнителя был выбран порошок сульфата бария, с размером частиц приблизительно 1,5 мкм. Наполнителя было взято

40% от общей массы. Для облегчения перемешивания суспензии, уменьшения числа образующихся конгломератов, был использован диспергатор-смачиватель (Coadd-D-9850, аналог BUK 985). После добавления 1% диспергатора, от общей массы, смола в химическом стакане была установлена в верхнеприводную мешалку, включен режим перемешивания при 250 оборотов в минуту, затем постепенно всыпался порошок сульфата бария. Затем химический стакан с суспензией был установлен в ультразвуковую ванну. После приготовления суспензии, была произведена калибровка оборудования, для работы с модифицированным полимером, затем печать модели держателя (рис.3).

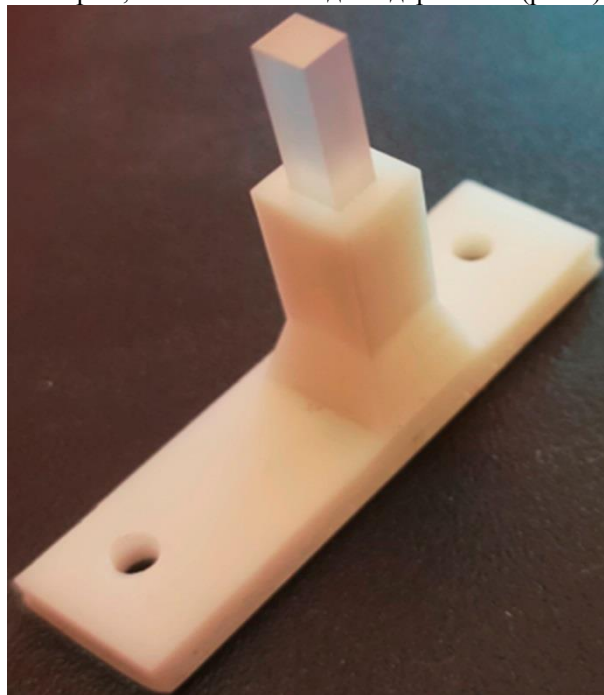


Рис. 3. Композитный держатель для пикселя.

Для проверки качества полученных пикселей, была снята спектральная характеристика пропускания (рис.4) [4,5]. Из данного спектра видно, что полоса пропускания у LSO лежит в диапазоне 380–600 нм, то есть является прозрачным для ближнего ультрафиолета и видимого спектра.

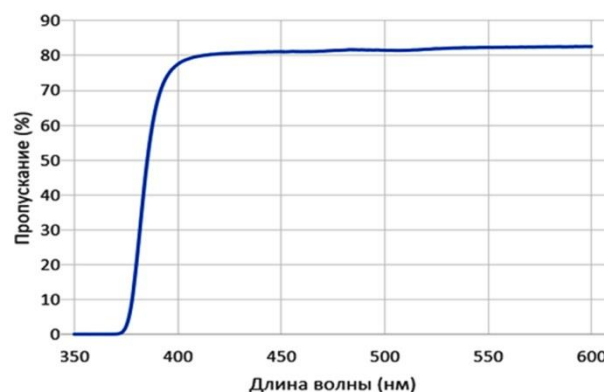


Рис. 4. График пропускания пикселей LSO.

Также для сравнения пикселей, произведенных в АО «Гиредмет» с американскими сцинтилляторами, произведенными корпорацией Saint-Gobain Crystals.

Были сняты характеристики послесвечения, для двух идентичных по размерам и качеству полировки пикселей (рис.5). По полученным характеристикам можно сказать, что по количеству событий регистрации гамма-квантов пиксели АО «Гиредмет» не уступают американскому аналогу.

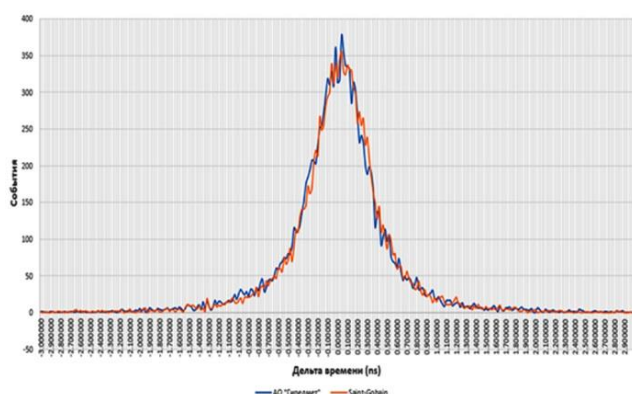


Рис. 5. Сравнение полученного пикселя с аналогом (Saint-gobain crystals).

Были созданы прототипы матричного элемента для позитронно-эмиссионного томографа, с изоляцией на основе алюминиевой фольги (рис.6). Монокристалл LSO распиливается вначале на шайбы,

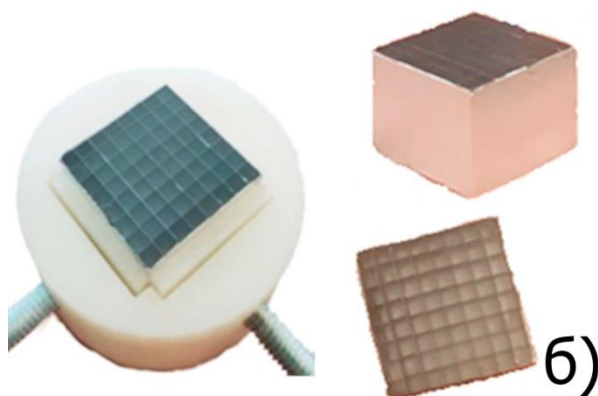
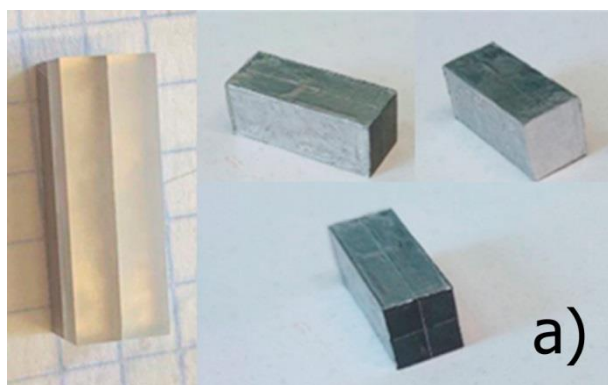


Рис. 6. Прототипы матричного элемента.

Список литературы

1. Бекман И. Н. Ядерная медицина: физические и химические основы: учебник для бакалавриата и магистратуры / М. : Юрайт, 2018. — 400 с. (с. 287—293).
2. Случинская И. А. Основы материаловедения и технологии полупроводников. // 2002. с.221—232.
3. Шульц Ф., Дегенхардт К., Грисмер Д.Д., Кук С.И. Компоновка отражателя и коллиматора света для улучшенного накопления света в сцинтилляционных детекторах. // Патент RU 2476906 C2. 12.08.2008.

потом на пластины или пиксели. Полученные пластины или пиксели шлифуются и полируются. На итоговых пластинах или пикселях проводится контроль размеров и дефектов. Происходит склеивание в матрицу 2x2 пикселя (рис. 6а) и покрытие алюминиевым светоотражающим материалом. Происходит склеивание в матрицу 8x8 пикселей (рис. 6б) и покрытие алюминиевым светоотражающим материалом.

Заключение

В ходе проведения работы был выращен монокристалл ортосиликата лютеция ($\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce},\text{Ca},\text{Y}$). Путем механической обработки монокристалла были получены готовые пиксели для ПЭТ сканера. Были проведены сравнения свойств полученного пикселя с мировыми аналогами. Был изготовлен композитный держатель для сцинтилляционных кристаллов, с применением аддитивных технологий. Держатель превосходит по своим технологическим параметрам держатели предыдущей конструкции, а также является коммерчески выгодным. Разработан состав для сборки матрицы ПЭТ сканера, а также предложена технология по оптимальной сборке матричного элемента.

4. Шендрик Р.Ю. Введение в физику сцинтилляторов: учеб. пособие. — Часть 1, серия «Методы экспериментальной физики конденсированного состояния». - Иркутск: изд-во Иркут. гос. ун-та, 2013. — 110 с.
5. Перкинс Д. Введение в физику высоких энергий. // Мир. 1975 г. с. 71—73.
6. Климанов В. А. Ядерная медицина. Радионуклидная диагностика // Учебное пособие для академического бакалавриата. — Юрайт, 2019.

УДК 519.6

Волков Ю. А., Тараканов И. А.

О математическом моделировании радиационных эффектов при воздействии рентгеновского излучения на широкозонные диэлектрики

Волков Юрий Александрович – к.ф.-м.н., с.н.с.;

Тараканов Илья Алексеевич – к.ф.-м.н., с.н.с., liu_roach@mail.ru;

ФГУ «ФИЦ Институт прикладной математики им. М.В. Келдыша Российской академии наук».

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, д. 4

В статье рассмотрены математические модели генерации радиационной проводимости и эмиссии фотоэлектронов в кристаллических диэлектриках (кварц, сапфир) при воздействии мощного мягкого рентгеновского излучения. Модели основаны на кинетических уравнениях для фотонов, фотоэлектронов и вторичных носителей заряда и замыкаются самосогласованными уравнениями Максвелла. В статье приведен пример результатов расчета электрических полей по рассмотренным моделям.

Ключевые слова: радиационная проводимость, эмиссия, самосогласованное электрическое поле, рентгеновское излучение

Mathematical modeling of radiation effects of x-ray radiation on wide-gap dielectrics

Volkov Yu.A., Tarakanov I.A.

Keldysh Institute of Applied Mathematics of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

The article discusses mathematical models of radiation conductivity generation and photoelectron emission in crystalline dielectrics (quartz, sapphire) under the influence of powerful soft X-ray radiation. The models are based on kinetic equations for photons, photoelectrons and secondary charge carriers and are closed by self-consistent Maxwell equations. The article provides an example of the results of calculating electric fields using the considered models.

Key words: radiation conductivity, emission, self-consistent electric field, X-ray radiation

Введение

В последнее время большой интерес вызывает использование диэлектриков с большой шириной запрещенной зоны для регистрации мощного рентгеновского излучения [1-3]. Однако последние исследования показывают, что помимо генерации объемной радиационной проводимости нужно учитывать электронную эмиссию с поверхности диэлектрика и формирование самосогласованного электромагнитного поля. Данная работа посвящена попытке обобщить результаты, полученные в предыдущих работах. В ней рассматриваются математические модели радиационных и электромагнитных эффектов при воздействии мощных потоков мягкого рентгеновского излучения на кристаллические диэлектрика типа кварца и сапфира.

Математическая модель радиационной проводимости

При воздействии рентгеновского излучения на диэлектрический кристалл возникают фотоэлектроны, которые могут генерировать электронно-дырочные пары в объеме кристалла и эмитировать с его поверхности. Для описания этих эффектов необходимо построить математическую модель кинетики фотонов и электронов в диэлектрике.

В математической модели переноса фотонов имеет смысл рассматривать только фотопоглощение квантов (фотоионизация атомов). Для электронов рассматриваются следующие процессы взаимодействия с веществом: упругое рассеяние на атомах вещества, возбуждение атомов и ударная ионизация (электроионизация).

В квазистационарном приближении [4] состояние электрона или фотона описывается интегральным уравнением Фредгольма 2-го рода.

Результатами расчета являются распределения энерговыведения и плотности потока частиц в объеме кристалла. Исходя из величины энерговыведения рассчитывается количество электронно-дырочных пар:

$$N_{e-h} = \frac{J}{\varepsilon_i} f(E) \quad (1)$$

Здесь J – энерговыведение, ε_i – средняя энергия ионизации, необходимая для образования пары (для кварца $\varepsilon_i = 17$ эВ), $f(E)$ – функция выхода частиц, связанная с первичной рекомбинацией [5].

В математической модели радиационной проводимости движение и рассеяние электронов проводимости и дырок валентной зоны описывается полными кинетическими уравнениями. Эти уравнения должны учитывать рассеяние электронов проводимости или дырок валентной зоны на дефектах решетки [6]:

$$\frac{\partial f_{e,h}}{\partial t} + \mathbf{v} \frac{\partial f_{e,h}}{\partial \mathbf{r}} - e \left(\mathbf{E} + \frac{1}{c} [\mathbf{v} \mathbf{H}] \right) \frac{\partial f_{e,h}}{\partial \mathbf{p}} = I[f] + Q_{e,h}, \quad (2)$$

где $\mathbf{v}$ – скорость света, $\mathbf{E}$ – напряженность электрического поля, $\mathbf{H}$ – напряжённость магнитного поля.

Правая часть уравнения (2) описывает изменение функции распределения за счет рассеяния. Здесь $I[f]$ – оператор, действующий на функцию распределения по переменной квазимпульса. Интеграл рассеяния

определяется через скорости перехода из состояния p' в состояние p и обратно.

Электромагнитное поле в уравнении (2) в диэлектрике создается движением всех заряженных частиц: свободных электронов и носителей заряда в кристалле. Уравнения (2) дополняются уравнениями Максвелла с соответствующими начальными условиями [7]. Прямое моделирование токов

электронов необходимо решить нестационарное кинетическое уравнение совместно с полной системой уравнений Максвелла (3) [8]. Источник для кинетического уравнения может быть рассчитан решением уравнений переноса (1.1).

Рассмотрим кинетическое уравнение для функции распределения электронов f в фазовом пространстве координат $\mathbf{r}$ и импульсов $\mathbf{p}$:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \text{div}_r(vf) + e \text{div}_p[(\mathbf{E} + [\boldsymbol{\beta}, \mathbf{H}])f] + \sigma^t vf = Q(t, \mathbf{r}, \mathbf{p}) + \int d\mathbf{p}' \sigma(\mathbf{p}, \mathbf{p}') v' f(\mathbf{p}'), \quad (5)$$

электронов проводимости и дырок валентной зоны как стороннего тока в уравнениях Максвелла не представляется возможным. Этот ток можно выразить как $\sigma \mathbf{E}$ - ток радиационной проводимости. Соответственно, уравнения Максвелла можно записать как

$$\text{rot} \mathbf{H} = \frac{\varepsilon}{c} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} + \frac{4\pi\sigma}{c} \mathbf{E} + \frac{4\pi}{c} \mathbf{j}, \quad \text{rot} \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t}, \quad (3)$$

В этих формулах σ — проводимость электрон-дырочной плазмы,

$$\sigma = en_e \mu_e + en_h \mu_h, \quad (4)$$

e — заряд электрона, n_e, n_h — концентрации, μ_e, μ_h — подвижности электронов и дырок.

Первое слагаемое в правой части (3) описывает плотность тока электронов проводимости и дырок. Свободные электроны генерируют в кремнии плотность тока $\mathbf{j}_0$. Она, также как и источник неравновесных носителей Q , вычисляется как функционал функции распределения свободных электронов.

Модель поверхностной эмиссии

Электроны, вылетевшие с поверхности диэлектрика, движутся, не рассеиваясь (при условии глубокого вакуума вблизи поверхности). Их движение происходит только под действием самосогласованного электрического поля. Для моделирования кинетики

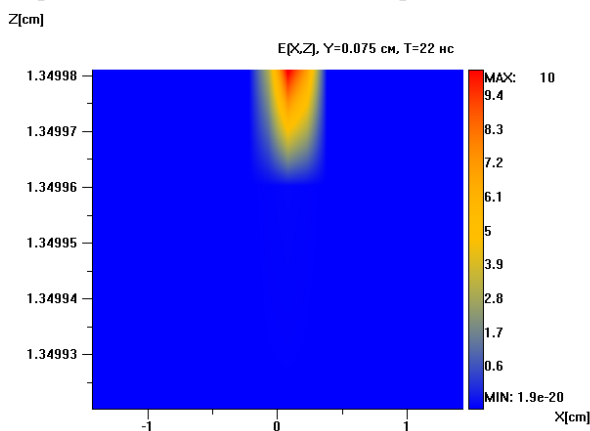


Рис.1. XZ сечение напряженности электрического поля в максимуме импульса излучения.

где, σ^t — полное макроскопическое сечение рассеяния электронов, $\sigma(\mathbf{p}, \mathbf{p}')$ — дифференциальное макроскопическое сечение рассеяния электронов.

Кинетические уравнения замыкаются уравнениями Максвелла (3) для компонент электромагнитного поля.

Результаты расчетов

В качестве примера использования рассмотренных математических моделей рассматривается воздействие мощного рентгеновского излучения на диэлектрический кристалл кварца или сапфира [1-3]. Мощность потока излучения на поверхности сапфира принимается равной 1 МВт/см², средняя энергия рентгеновских квантов 100 эВ. Результаты расчета напряженности электрического поля получены при воздействии излучения на кристаллы кварца и сапфира. Значения напряженности поля приведены в единицах СГСЭ. Расчеты выполнены отдельно по каждой из рассмотренных математических моделей.

На рисунках 1 и 2 представлены результаты расчета напряженности электрического поля в приповерхностном слое диэлектрика.

Напряженность электрического поля не превышает 1 МВ/м. При таких напряженностях первичная рекомбинация не достигает насыщения. Следовательно, ток проводимости зависит не только от источника электронно-дырочных пар и напряженности поля, которые определяются флюенсом рентгеновского излучения, но и от первичной рекомбинации, зависящей от самосогласованного электрического поля.

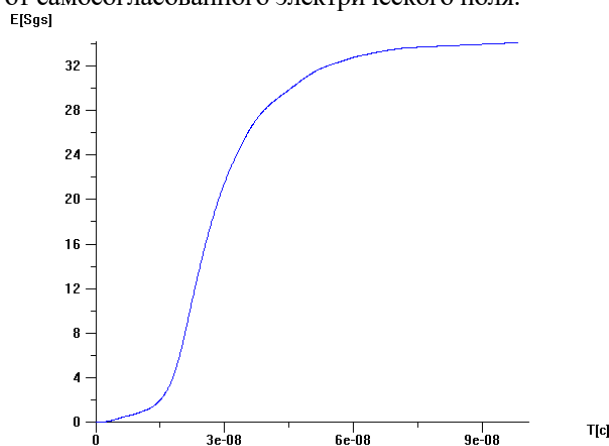


Рис. 2. Зависимость напряженности электрического поля от времени вблизи поверхности кварца.

На рисунке 3 показано зависимость Z-компоненты электрического поля от времени вблизи поверхности диэлектрика в месте воздействия рентгеновского излучения. Поле достигает достаточно больших значений (порядка 4500 В/см) уже в первые 5 нс с момента начала импульса рентгеновского излучения. Этого поля достаточно для остановки фотоэлектронов с энергией 100 эВ вблизи поверхности диэлектрика на расстоянии меньше, чем 500 мкм. Максимальная напряженность запирающего электрического поля в диэлектрике (рис. 4) достигает 3 кВ/см.

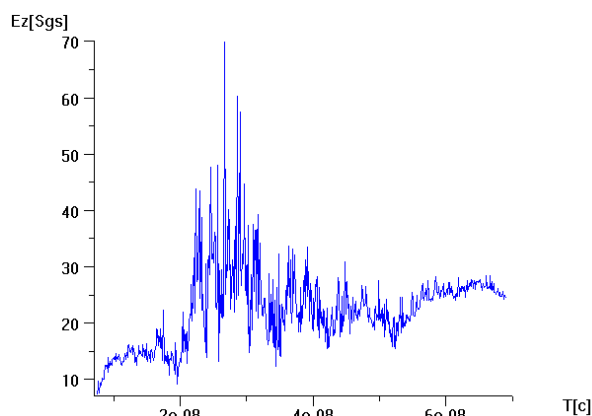


Рис. 3. Зависимость Z-компоненты электрического поля от времени вблизи облучаемой поверхности диэлектрика

Заключение

Рассмотрены математические модели генерации радиационной проводимости и эмиссии фотоэлектронов с поверхности кварца. Модели применены для расчета напряженности электрического поля при воздействии на диэлектрик мощного рентгеновского излучения. Сравнение результатов расчета электрического поля в приповерхностном слое кварца и вблизи его поверхности показывает необходимость построения полной математической модели, учитывающей одновременно поверхностные и объемные радиационные эффекты. Только в этом случае можно добиться расчетных результатов, не противоречащих экспериментальным исследованиям.

Выполнено при финансовой поддержке гранта № 075-15-2021-1362 от 12.10.2021 г.

Список литературы

1. Барыков И.А., Вичев И.Ю., Волков Ю.А., Зайцев В.И., Заложный Н.В., Каневский В.М., Тараканов И.А., Федоров В.А. Математическая модель радиационно-индуцированной проводимости в кварце при воздействии мощного рентгеновского излучения. Препринты ИПМ им. М.В.Келдыша. 2021. № 18. 26 с. <https://doi.org/10.20948/prepr-2021-18>.
2. Каневский В.М., Тараканов И.А., Федоров В.А. Математическое моделирование радиационной

При анализе полученных результатов видно, что электрическое поле, возникающее внутри диэлектрика при рассмотрении эмиссии электронов с поверхности, может повлиять на кинетику вторичных носителей заряда. Также можно сделать вывод, что сильное электрическое поле, возникающее вблизи поверхности кристалла из-за тока фотоэлектронов, может оказать влияние на эмиссию электронов с поверхности.

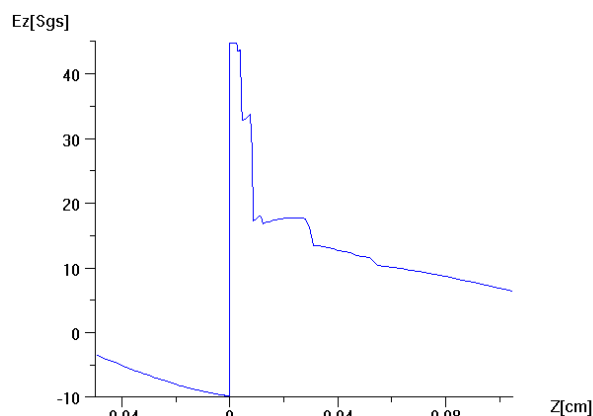


Рис. 4. Зависимость максимальной по времени Z-компоненты электрического поля по оси Z проходящей через облучаемое пятно.

проводимости в сапфире с учетом электрон-фононного взаимодействия. Препринты ИПМ им. М.В.Келдыша. 2022. № 15. С. 1-20. - <https://doi.org/10.20948/prepr-2022-15>.

3. Барыков И. А., Вичев И. Ю., Зайцев В. И., Каневский В. М., Тараканов И. А., Федоров В. А. Радиационно-индуцированные процессы в широкозонных диэлектриках. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2022. № 9. С. 27-31.

4. Ермаков С.М. Метод Монте-Карло и смежные вопросы. – М.: Наука, 1971.

5. Чумаков А.И. Действие космической радиации на ИС. М.: Радио и связь. 2004. – 320 с.

6. Березин А. В., Волков Ю. А., Марков М. Б., Тараканов И. А.. Модель радиационно-индуцированной проводимости кремния // Математическое моделирование, 2016. Т.28, №6. С.18–32.

7. Березин А.В., Воронцов А.В., Марков М.Б., Плющенко Б.Д. О выводе и решении уравнений Максвелла в задачах с заданным волновым фронтом полей // Математическое моделирование. 2006. Т. 18, № 4. С. 43-60.

8. Березин А.В., Воронцов А.С., Марков М.Б. Метод частиц в математических моделях с выделенным фронтом ионизации // Математическое моделирование. 2011, Т. 23, №12. С. 132–142.

УДК 539.219.1

Григорьев В.А., Конарев П.В., Волков В.В.

Восстановление трёхмерной формы наночастиц комплекса ι-каррагинана с катионным ПАВ с помощью модифицированного алгоритма «имитации отжига» по данным малоуглового рентгеновского рассеяния

Григорьев Василий Александрович – аспирант; vasilyi.grigorev.1996@mail.ru.

Конарев Пётр Валерьевич – к.ф.-м.н.;

Волков Владимир Владимирович – д.х.н.

Курчатовский комплекс кристаллографии и фотоники, НИЦ “Курчатовский институт”,

Россия, Москва, 119333, Ленинский пр., д. 59.

В статье рассмотрен новый модифицированный алгоритм реконструкции трёхмерной формы наночастиц по данным малоуглового рентгеновского рассеяния. Модифицированный алгоритм «имитации отжига» работает в режиме перемежающихся в процессе поиска весовых коэффициентов целевой функции, включающей невязку между экспериментальной и модельной кривыми и штрафные коэффициенты, отвечающие за связность и гладкость частицы. Работа алгоритма продемонстрирована на примере наночастиц комплекса ι-каррагинана с CPC (с катионным ПАВ цетилпиридин хлоридом).

Ключевые слова: малоугловое рентгеновское рассеяние, трёхмерная форма, каррагинаны

Restoration of the three-dimensional shape of nanoparticles of the ι-carrageenan complex with cationic surfactant using a modified "simulated annealing" algorithm based on small-angle X-ray scattering data

Grigorev V.A., Konarev P.V., Volkov V.V.

¹ Kurchatov complex of crystallography and photonics, NRC “Kurchatov Institute”, Moscow, Russian Federation

The article considers a new modified algorithm for reconstructing the three-dimensional shape of nanoparticles based on small-angle X-ray scattering data. The modified algorithm of "simulated annealing" operates in the mode of alternating weight coefficients of the target function during the search, including the discrepancy between the experimental and model curves and penalty coefficients responsible for the connectivity and smoothness of the particle. The algorithm is demonstrated by the example of nanoparticles of the ι-carrageenan complex with CPC (with cationic surfactant cetylpyridine chloride).

Key words: small-angle X-ray scattering, three-dimensional shape, carrageenans

Введение

Одним из востребованных методов получения информации о структуре вещества является метод малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР). Этот неразрушающий метод позволяет исследовать неоднородности вещества в масштабе 1-500 нм [1]. Одним из важнейших достоинств метода является его универсальность и возможность исследования биологических объектов в среде, близкой к физиологической. МУРР позволяет получать такие макроскопические свойства наночастиц как максимальный размер, радиус инерции, масса, объём, распределение частиц по размерам, а также изучать межчастичное взаимодействие. В случае монодисперсной системы, когда образец представляет собой совокупность одинаковых по размеру и форме частиц, возможно получение трёхмерной формы наночастиц низкого разрешения. Задача получения трёхмерной формы по одномерным данным МУРР является нетривиальной, поскольку она неоднозначная, а получаемые решения неустойчивы. На сегодняшний день для обхода этих проблем используют множество подходов, наиболее простым из которых является многократный прогон задач для получения десятков решений и их анализа на предмет стабильности. Например, полученные решения можно кластеризовать, либо усреднить, если класс окажется единственным, чтобы получить наиболее вероятную модель наночастицы. Наиболее популярная программа

для получения трёхмерной формы наночастиц является DAMMIN [2], в которой трёхмерная форма представлена в виде шариковой модели низкого разрешения. Для кластеризации шариковых моделей используется программа DAMCLUST [3], а для усреднения моделей – DAMAVER [4]. Эти программы подходят для большинства задач МУРР, однако для более сложных структур наночастиц потребуется значительно больше вычислительных ресурсов. В связи с этим возникает необходимость в разработке новых алгоритмов для более быстрого получения более стабильных решений. Для обхода этой проблемы была предложена модификация алгоритма «имитации отжига», заложенная в программе DAMMINV [5]. Цель данной работы – показать возможности модифицированного алгоритма на примере сложных с точки зрения структуры наночастиц комплекса каррагинанов с CPC, сформированных в процессе коллапса ι-каррагинана с катионным ПАВ цетилпиридин хлоридом (CPC) [6].

Экспериментальная часть

В программах *ab initio* определения формы DAMMIN и DAMMINV частица представлена в виде набора большого числа ($N \sim 10^3$ - 10^4) плотно упакованных шариков внутри сферы с диаметром D_{max} равным максимальному размеру частицы. Каждый шарик принадлежит либо частице (в этом случае его амплитуда рассеяния принимается равной 1), либо растворителю (тогда амплитуда рассеяния равна 0).

Начиная с некоторого произвольного состояния системы, применяется поиск методом Монте-Карло с помощью случайного изменения принадлежности шариков для нахождения конфигурации, которая наилучшим образом приблизит экспериментальные данные.

Суть модификации DAMMINV (относительно исходного алгоритма, реализованного в программе DAMMIN) заключается в использовании так называемого метода перемежающихся в процессе поиска весовых коэффициентов целевой функции:

$$\Phi(\mathbf{X}) = w_R R + w_D P_D + w_L P_L + w_C P_C + \dots \quad (1)$$

где w_i ($i = R, D, L, C$) – весовые коэффициенты, R – фактор невязки между экспериментальной и теоретической кривыми, P_i ($i = D, L, C$) – штрафные члены, накладывающие ограничения на модель: P_D –

$$W(s) = \begin{cases} s^n, & n = 0,1,2,3,4 \\ 0.5 \cdot \left\{ s^n + \frac{\max[I_{exp}(s) \cdot s^n]}{I_{exp}(s)} \right\} \end{cases} \quad \begin{matrix} \text{если } s > s|_{\max[I_{exp}(s) \cdot s^n]} \\ \text{если } s \leq s|_{\max[I_{exp}(s) \cdot s^n]} \end{matrix} \quad (3)$$

где $s = 4\pi \cdot \sin(\theta)/\lambda$ – модуль вектора рассеяния (2θ – угол рассеяния, λ – длина волны излучения). Из-за сильного спада интенсивности при увеличении угла рассеяния (на 3-4 порядка) вклад отклонений кривой рассеяния на больших углах значительно ниже, чем на начальном участке кривой. При этом ошибки на начальном участке наиболее критичны, поскольку отвечают за общую форму частицы. Такой вид весовой функции позволяет выравнивать вклад отклонений кривой рассеяния по всему угловому диапазону. При этом снижает вклад отклонений на начальном участке кривой. Многоточие в формуле (1) означает, что существуют также другие штрафы за отклонение каких-либо физических величин, например, радиуса инерции, однако они обычно принимаются равными нулю. В DAMMINV, в отличие от программы DAMMIN, после получения решения вес невязки уменьшается в 5-10 раз, температура как параметр метода «имитации отжига» увеличивается в 5-10 раз. При уменьшении веса невязки форма целевой функции меняется таким образом, что её глобальный минимум соответствует лучшим значениям штрафов, то есть частица в результате поиска будет соответствовать лучшим физическим показателям, но несколько худшей невязке. Затем вес невязки возвращается в изначальное значение и процесс поиска повторяется. Такой подход попеременного поиска решения призван снизить нестабильность решений и найти наиболее глубокий минимум целевой функции. В результаты работы программы получается 10-15 решений, каждое из которых может рассматривать как искомое. По этим решениям можно также оценить степень их неоднозначности и стабильности.

В качестве реальных объектов для трёхмерной реконструкции были выбраны α -каррагинаны. При комнатной температуре водные растворы каррагинанов образуют слабо эластичные физические гели, но будучи сильными полиэлектролитами за счет присутствия сульфатных групп они подвергаются коллапсу при взаимодействии с ионными ПАВ. Сложность восстановления структуры каррагинанов в

штраф за разрывность модели, P_L – штраф за «рыхлость» модели, P_C – штраф за отклонение центра тяжести модели от центра области поиска. Минимизация штрафа за «рыхлость» приводит к сглаживанию частицы, которое должно быть в связи с тем, что модель – низкого разрешения, и возникающие особенности в виде выступающих шариков не могут являться структурно важными. R (R -фактор) – критерий невязки, выражаемый формулой:

$$R = \frac{\sum_{i=1}^N \left[(I_{exp}(s_i) - \xi I_{mod}(s_i)) W(s_i) \right]^2}{\sum_{i=1}^N [I_{exp}^2(s_i) W^2(s_i)]} \quad (2)$$

где $\xi = (I_{exp} I_{mod}) / \|I_{exp}\|^2$ – шкалирующий множитель, I_{exp} , I_{mod} – экспериментальная и модельная интенсивности рассеяния, $W(s)$ – весовая функция, применяемая к интенсивности рассеяния:

том, что их мономерные единицы в составе полимерной цепи образуют наночастицы с высоко упорядоченной структурой [7]. Получение образцов α -каррагинанов подробно описано в [7]. Максимальный размер наночастиц (40 нм) и кривые рассеяния от этих образцов были также взяты из этой работы с разрешения авторов. При этом для построения моделей использовалась только начальная часть кривой рассеяния, характеризующая общую форму рассеивающих объектов в интервале s от 0 до $0.1 \text{ \AA}^{-1}$ (при общем диапазоне от 0 до $0.55 \text{ \AA}^{-1}$), поскольку для данной работы неважна внутренняя структура наночастиц. Для оценки стабильности решений начальные значения весов w_L и w_D были взяты разными. Именно веса штрафов за разрывность и «рыхлость» модели среди других штрафов имеют наибольшее влияние на работу алгоритма. Каждый запуск программы выдавал 7 или 9 моделей. Поскольку модели каррагинанов ожидаемо должны иметь червеобразную структуру, рассматривались только чётные решения (имеющие наилучшие значения штрафов). Среди них выбиралась модель с наилучшим значением R -фактора. В данной работе степень весовой функции принималась равной 1.5 и 2. Начальное значение веса штрафа за разрывность варьировалось от 10^{-3} до $2 \cdot 10^{-2}$, веса штрафа за «рыхлость» – от $1.8 \cdot 10^{-2}$ до $9 \cdot 10^{-2}$. Начальное значение веса невязки $w_R = 1$. Всего было использовано 30 различных комбинаций значений параметров. На рис. 1 показаны три типичные модели из полученных решений.

Как видно из рис. 1, каждая из моделей каррагинанов уникальна, что говорит о неоднозначности данной задачи реконструкции трёхмерной формы. С другой стороны, модели получены при разных значениях параметров (Таблица 1). Однако несмотря на сложность и разнообразие структуры комплекса α -каррагинана с СРС, у разных моделей есть некоторые общие свойства. Модели состоят из червеобразных фрагментов.

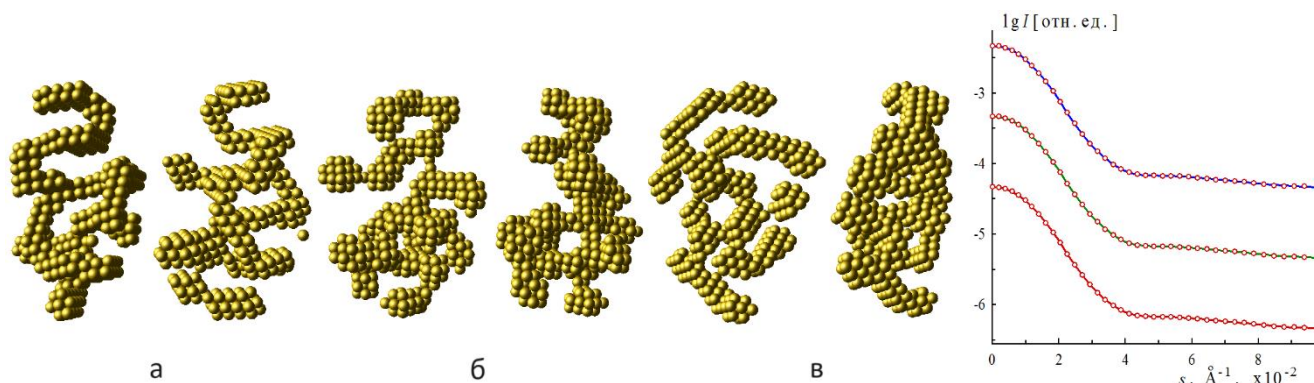


Рис.1. Модели частиц комплекса κ -каррагинана с СРС, полученных при разных значениях весов штрафов (см. табл. 1). Для каждой модели указано два вида, второй из которых получен из первого поворотом на 90° вокруг вертикальной оси, лежащей в плоскости рисунка. Справа – экспериментальные (линии) и модельные (кружки) кривые рассеяния для трёх моделей частиц.

Для таких сложных структур численная оценка стабильности решений, которую можно привести с помощью программ DAMAVER и DAMCLUST, является достаточно сложной задачей. Так, например, кластеризация 54-х отобранных решений с помощью DAMCLUST выявила 10 классов моделей. В то же время, программа AMBIMETER [8] для оценки уникальности решений показывает, что число категорий форм, которые можно получить из данной кривой рассеяния, $m = 2$, что говорит о высокой

степени уникальности. Из вышесказанного следует, что для оценки стабильности необходимо рассматривать общую структуру моделей, которая является достаточно предсказуемой. Более того, установка различных значений начальных значений параметров приводит к похожим результатам. Таким образом, программа DAMMINV даже в случае сложных комплексов каррагинанов позволяет получать с большой степенью стабильные решения.

Таблица 1. Параметры алгоритма и R-фактор для каждой модели

Модель из рис. 1	Степень весовой функции	Вес штрафа за разрывность модели	Вес штрафа за «рыхлость» модели	R-фактор
а	1.5	$4 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-2}$	$3.2 \cdot 10^{-2}$
б	2	$4 \cdot 10^{-3}$	$6.3 \cdot 10^{-2}$	$2.6 \cdot 10^{-2}$
в	2	$2 \cdot 10^{-2}$	$6.3 \cdot 10^{-2}$	$3.5 \cdot 10^{-2}$

Заключение

Модифицированный алгоритм «имитации отжига», заложенный в программе DAMMINV, позволяет найти более глубокий минимум целевой функции, состоящей из невязки между экспериментальной и теоретической кривыми и штрафных членов, накладывающих ограничения на трёхмерную форму наночастиц. Кроме того, модифицированный алгоритм потенциально способен выдавать стабильные решения. Его работа была продемонстрирована на примере наночастиц, представляющих собой комплекс κ -каррагинана с СРС. Результаты реконструкции трёхмерной формы показали, что у моделей, полученных при разных начальных значениях весов штрафных коэффициентов, наблюдается одинаковая структурная особенность, это вытянутые частицы с наличием червеобразных фрагментов.

Работа проведена в рамках выполнения государственного задания НИЦ «Курчатовский институт».

Список литературы

1. Свергун Д. И., Фейгин Л. А. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. М.: Наука, 1986.

2. Svergun D. I. Restoring low resolution structure of biological macromolecules from solution scattering using simulated annealing // Biophys J. 1999. V. 78. P. 2879-2886.

3. Petoukhov M.V. et al. New developments in the ATSAS program package for small-angle scattering data analysis // J. Appl. Cryst. 2012. V. 45. P. 342-350.

4. Volkov V. V., Svergun D. I. Uniqueness of ab-initio shape determination in small-angle scattering // J. Appl. Cryst. 2003. V. 36. P. 860-864.

5. Волков В. В. О тактике *ab initio*-поиска формы белковых частиц по данным малоуглового рентгеновского рассеяния // Кристаллография. 2021. Т. 66. С. 793.

6. Rees D.A. Polysaccharides Shapes. London: Chapman and Hall, 1977.

7. Shtykova E.V. et al. Small-angle X-ray scattering reveals hollow nanostructures in κ - and κ -carrageenan/surfactant complexes // J. Appl. Cryst. 2003 V. 36. P. 669-673.

8. Petoukhov M. V., Svergun D. I. Ambiguity assessment of small-angle scattering curves from monodisperse systems // Acta Cryst. 2015. V. D71. P. 1051-1058.

УДК 548.55, 548.73, 543.421

Гудыменко А.В., Коморников В.А., Тимаков И.С., Матвеева Д.С., Сорокина Н.И., Сорокин Т.А.

Получение и изучение свойств хлорида-нитрата рубидия-кобальта $Rb_3CoCl_4NO_3$ Гудыменко Алексей Викторович – инженер-исследователь лаборатории процессов кристаллизации; alex-gudym@bk.ru.

Коморников Владимир Андреевич – к.х.н старший научный сотрудник лаборатории процессов кристаллизации;

Тимаков Иван Сергеевич – к.ф.-м.н., младший научный сотрудник лаборатории процессов кристаллизации;

Матвеева Диана Сергеевна – младший научный сотрудник лаборатории процессов кристаллизации;

Сорокина Наталья Ивановна – д.х.н., ведущий научный сотрудник лаборатории рентгеновских методов анализов и синхротронного излучения;

Сорокин Тимофей Андреевич – научный сотрудник;

Курчатовский комплекс кристаллографии и фотоники НИЦ «Курчатовский институт», Россия, 123182, Москва, пл. Академика Курчатова, д.1.

В данной работе впервые были изучены условия воспроизводимого получения хлорида-нитрата рубидия-кобальта $Rb_3CoCl_4NO_3$. Получены монокристаллы $Rb_3CoCl_4NO_3$, размеры и качество которых позволило впервые изучить огранку кристалла и впервые оценить спектральные характеристики в интервале $\lambda = 200-800$ нм. Проведённый термический анализ методом ДСК/ТГ позволил установить, что кристалл $Rb_3CoCl_4NO_3$ является термически устойчивым, плавится без разложения и претерпевает два обратимых фазовых перехода. Методом температурного рентгеноструктурного анализа исследовано изменение кристаллической структуры соединения при фазовом переходе.

Ключевые слова: фазовый анализ, спектры пропускания, термическая устойчивость, кристаллическая структура, анизотропия.

Preparation and study of properties of rubidium-cobalt chloride-nitrate $Rb_3CoCl_4NO_3$

Gudymenko A.V., Komornikov V.A., Timakov I.S., Matveeva D.S., Sorokina N.I., Sorokin T.A.

National Research Centre "Kurchatov Institute", Moscow, Russian Federation

In this work, the conditions of reproducible preparation of rubidium-cobalt chloride-nitrate $Rb_3CoCl_4NO_3$ were studied for the first time. Single crystals of $Rb_3CoCl_4NO_3$ were obtained, the size and quality of which allowed us to study the crystal faceting for the first time and to evaluate the spectral characteristics in the range $\lambda = 200 - 800$ nm for the first time. The thermal analysis by DSC/TG method allowed to establish that the $Rb_3CoCl_4NO_3$ crystal is thermally stable, melts without decomposition and undergoes two reversible phase transitions. The change in the crystal structure of the compound during the phase transition was investigated by the method of temperature X-ray diffraction analysis.

Keywords: phase analysis, transmission spectra, thermal stability, crystal structure, anisotropy.

Введение

Экспериментально наблюдаемые оптические спектры пропускания для комплексных соединений хорошо интерпретируются в рамках теории кристаллического поля [1]. Хорошо изученными объектами являются кристаллы солей Туттона и сульфатов переходных элементов [2]. При этом в структурах упомянутой группы кристаллов атомы переходных элементов существуют в виде октаэдрических гексааквакомплексов. В значительно меньшей степени изучены спектральные характеристики для кристаллов, в структурах которых атом переходного элемента находится в тетраэдрическом окружении. Эти обстоятельства обуславливают проведение исследований именно на монокристаллических объектах.

Объектом исследования является кристалл хлорида-нитрата рубидия-кобальта $Rb_3CoCl_4NO_3$. Данное соединение относится к орторомбической сингонии $Pnma$ с параметрами $a = 9.3183(7)$ Å, $b = 10.0730(9)$ Å, $c = 12.4423(9)$ Å, $V = 1167.87(16)$ Å³, $Z = 4$ [3]. Соединение было впервые получено в 2005 году как побочный компонент, однако дальнейших

исследований его свойств и методов получения проведено не было.

Таким образом, настоящая работа посвящена получению кристалла $Rb_3CoCl_4NO_3$ и исследованию его строения, спектральных характеристик и термической устойчивости.

Экспериментальная часть

Рост монокристаллов соединения $Rb_3CoCl_4NO_3$ проводили методом программируемого снижения температуры насыщенного водного раствора.

Рентгенофазовый анализ (РФА) размолотых в порошок образцов проводили при комнатной температуре на рентгеновском порошковом Tongda TDM-20 (CuK α -излучение, пошаговый режим съёмки, величина шага 0,0095°, время выдержки 0,4 сек., в интервале углов 2θ 10-60°, без вращения образца и в атмосфере окружающей среды).

Индицирование граней кристалла проводили на том же рентгеновском дифрактометре в аналогичных условиях в полый кювете.

Оптические спектры пропускания кристаллов и растворов исследовали с помощью спектрофотометра Cary 300 UV-Vis-NIR в диапазоне длин волн 200 – 800 нм.

Исследования ДСК/ТГ проводили в потоке сухого азота на приборе синхронного термического анализа STA 449 F1 Jupiter (NETZSCH, Германия) в интервале температур 28–350 °С на монокристаллическом образце. Скорость изменения температуры составляла 2 град/мин.

Особенности строения монокристаллов $\text{Rb}_3\text{CoCl}_4\text{NO}_3$ в интервале температур от 20 °С до 352 °С изучали с помощью монокристалльного рентгеновского дифрактометра 'XtaLAB Synergy R, DW system, HyPix-Arc 150' (Rigaku Oxford Diffraction). Координаты атомов рубидия, кобальта, хлора, азота и кислорода найдены методом charge flipping по программе Superflip [4].

Результаты и обсуждения

Температурная зависимость растворимости $\text{Rb}_3\text{CoCl}_4\text{NO}_3$ изучена путем снижения температуры насыщенного раствора от 65 до 25 °С. Результаты измерений представлены на рис. 1. На кривой растворимости выявлено два участка. На первом участке, в интервале от 25 до 45 °С температурная зависимость растворимости описывается уравнением $c = 0,2894t + 84,105$. На втором участке, в интервале от 40 до 50 °С температурная зависимость растворимости соответствует уравнению $c = 0,4709t + 75,502$.

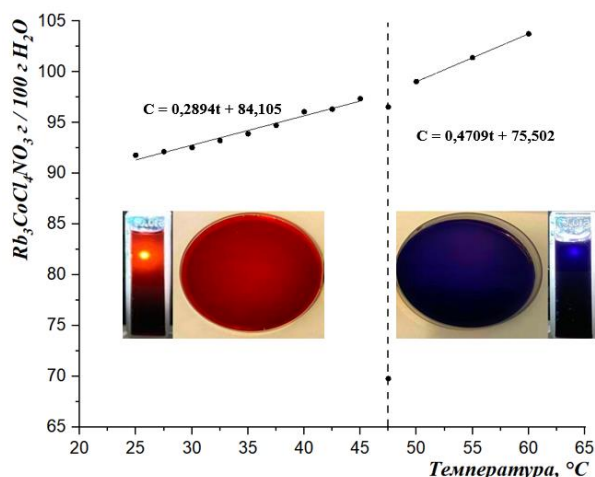


Рис. 1. Кривая растворимости $\text{Rb}_3\text{CoCl}_4\text{NO}_3$ в воде.

Переход между различными уравнениями температурной зависимости на практике сопровождается заметной сменой окраски насыщенного раствора. При температурах выше 48 °С раствор имеет насыщенный синий цвет, при температурах ниже 45 °С цвет растворов постепенно изменяется на красный (который более характерен для разбавленных кобальтовых растворов).

С использованием полученных данных провели рост монокристалла методом контролируемого снижения температуры в температурном диапазоне от 35 до 25 °С из раствора объемом 200 мл. В результате был получен монокристалл размером ~13X13X13 мм и весом в 3,42 г. Данный рост проводился на затравочном кристалле, верхняя грань которого имела индекс (100). Размер и качество кристалла позволили впервые провести определение индексов граней методом рентгеновского дифракционного исследования от одной грани (рис. 2

в) и провести оценку равновесной огранки кристалла (рис. 3).

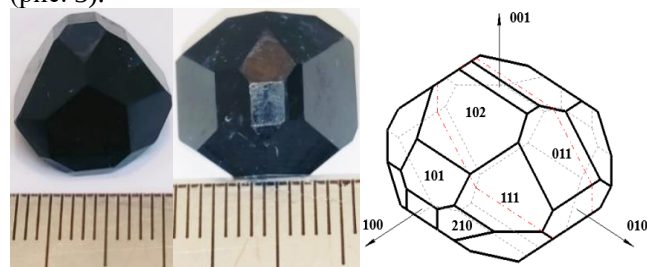


Рис. 2. Монокристалл $\text{Rb}_3\text{CoCl}_4\text{NO}_3$ и его внешняя огранка с символами граней

Соединение $\text{Rb}_3\text{CoCl}_4\text{NO}_3$ относится к ромбической сингонии, поэтому естественная огранка получаемых кристаллов образована комбинацией пинокоидов {100}, {010}, {001}, ромбических призм {110} и {011} и ромбической бипирамидой {111}. Примечательно в данном случае то, что грани пинокоидов по площади заметно меньше граней призм и бипирамиды. По-видимому, при более длительном росте данные грани будут вырождаться в соответствующие ребра, а в данных направлениях обеспечиваются наибольшие скорости роста.

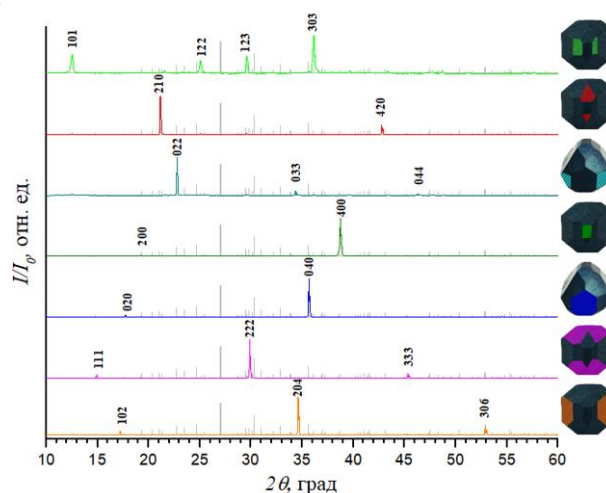


Рис. 3. Проецированные грани кристалла.

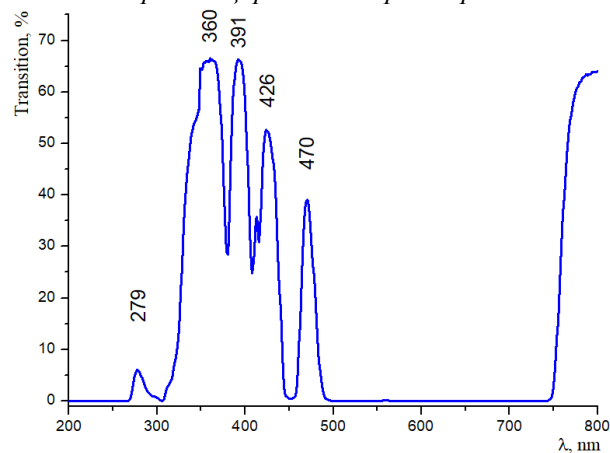


Рис. 4. Спектр пропускания раствора $\text{Rb}_3\text{CoCl}_4\text{NO}_3$ на полированной пластине толщиной 5 мм.

В интервале λ от 200 до 800 нм кристалл $\text{Rb}_3\text{CoCl}_4\text{NO}_3$ проявляет несколько максимумов пропускания. Самой коротковолновой является низкоинтенсивная полоса пропускания при ~279 нм. Данная полоса является мультиплетной с

максимумами пропускания при $\lambda=360, 391$ и 426 нм. В видимой части спектра также выявлена полоса пропускания средней интенсивности с максимумом при ~ 470 нм. Ещё одна полоса пропускания, лежит в ближней ИК области. Она берет свое начало на границе видимого и ИК-излучения при $\lambda \sim 750$ нм. Такие спектральные характеристики обусловлены прежде всего тем, что атомы кобальта находятся в тетраэдрическом хлорном окружении $[\text{CoCl}_4]^{2-}$.

Методом ДСК/ТГ были исследованы термические свойства $\text{Rb}_3\text{CoCl}_4\text{NO}_3$ вплоть до 350°C (рис. 5 а).

При нагревании наблюдается два эндотермических тепловых эффекта с максимумами при температурах $\sim 268^\circ\text{C}$ и $\sim 322^\circ\text{C}$. Потери массы выявлено не было, что указывает на принадлежность наблюдаемых тепловых эффектов к фазовым

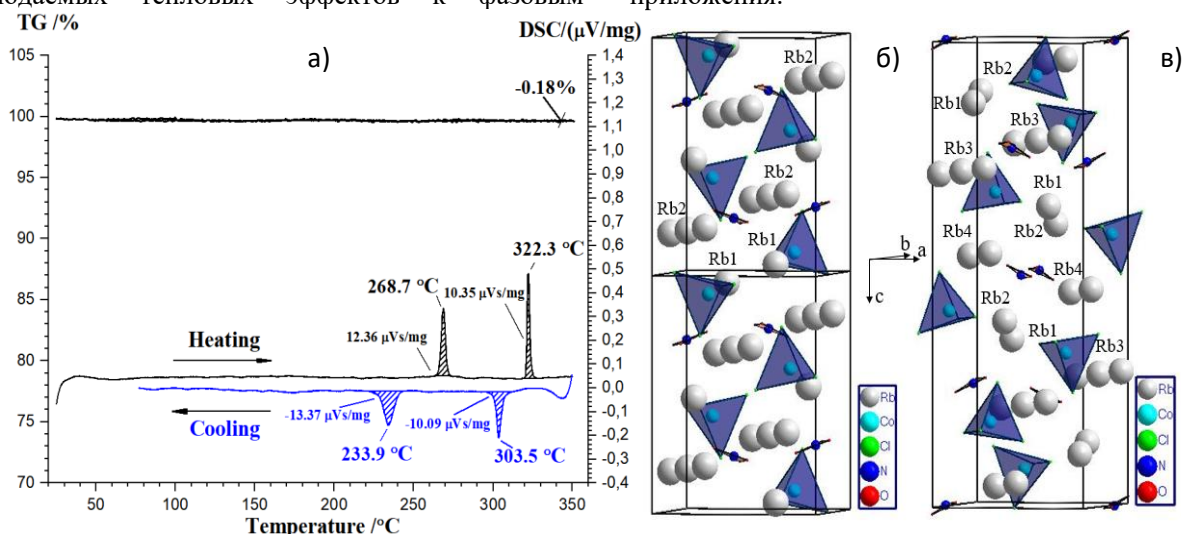


Рис. 5. Результаты термического анализа $\text{Rb}_3\text{CoCl}_4\text{NO}_3$: а) ДСК/ТГ монокристаллов; Структура $\text{Rb}_3\text{CoCl}_4\text{NO}_3$, (б) - при 252°C , (в) - при 302°C

Выводы

Проведенный эксперимент по выращиванию кристаллов $\text{Rb}_3\text{CoCl}_4\text{NO}_3$ позволил оценить температурную зависимость растворимости. Она является положительной (растворимость возрастает с ростом температуры), что значительно упрощает получение кристаллов $\text{Rb}_3\text{CoCl}_4\text{NO}_3$.

Результаты исследования термической устойчивости и фазовых переходов выявили термическую стабильность свойств кристалла, по крайней мере, до 250°C .

Кристалл $\text{Rb}_3\text{CoCl}_4\text{NO}_3$ претерпевает обратимые фазовые переходы при температурах $\sim 268^\circ\text{C}$ и $\sim 322^\circ\text{C}$ без изменения элементного состава. Причем при первом фазовом переходе ближнее координационное окружение кобальта в структуре кристалла не изменяется, а изменение структуры кристалла обусловлено увеличением параметра у кристаллической решётки почти в два раза за счёт смещения атомов рубидия из частного положения в общем.

Полученный и исследованный кристалл $\text{Rb}_3\text{CoCl}_4\text{NO}_3$ проявляет основную прозрачность в интервале $\lambda = 300\div 450$ (ближний УФ – видимый свет), что может найти применение в гиперспектральных

приборах. При охлаждении образец также проявляет два экзотермических эффекта, что свидетельствует об обратимости данных фазовых переходов в кристалле.

Были проведены структурные исследования вблизи температуры первого фазового перехода. Данный фазовый переход сопровождается увеличением параметра с элементарной ячейки. Это приводит к увеличению элементарной ячейки примерно в 2 раза (рис. 5 б и в). Данный переход обусловлен смещением атома рубидия 2 из общего положения в частное с параметром $y=1/2$. Оценить структуру при втором фазовом переходе в данном эксперименте установить не удалось, так как экспериментальный образец пришёл в негодность. Более полные данные приведены в табл. 1, 2 и 3 приложения.

приборах. При этом, сочетание высокой термической устойчивости (в сравнении с кристаллогидратами переходных элементов, например, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Rb}_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) с возможностью получения простым методом снижения температуры насыщенного раствора обуславливает перспективность его применения в качестве материала оптических фильтров.

Список литературы

- Гринберг А.А. Введение в химию комплексных соединений. – Л.: "Химия", 1966. – С. 319-320.
- Маноменова В. Л., Руднева Е. Б., Волошин А. Э. Кристаллы простых и сложных сульфатов никеля и кобальта как оптические фильтры для приборов солнечно-слепой технологии // Успехи химии. 2016. 85:6 585–609.
- Rachid O., Mohammed L., Michael B., Brahim E. B. // Trirubidium cobalt tetrachloride nitrate(V), $\text{Rb}_3\text{CoCl}_4\text{NO}_3$ // Acta Cryst. 2005. E61, p. 44 – p. 45
- Palatinus, L. Ab Initio Determination of Incommensurately Modulated Structures by Charge Flipping in Superspace // Acta Crystallogr. A. 2004, 60, 604–610.

УДК 548.55:539.1.074.3

Ермоченков И.М., Заварцев Ю.Д., Данилов В.П., Аркадов Н.М., Юрасова О.В., Иванова А.В., Блитман Д.М.

Технология изготовления детектора на основе йодида цезия для ОФЭКТ

Данилов Владислав Павлович – аспирант кафедры химии и технологии кристаллов; danilov2299@yandex.ru.

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,

Россия, 125047, г. Москва, Миусская площадь, 9;

Ермоченков Иван Максимович – к.х.н., руководитель направления;

АО “Гиредмет”, Россия, 111524, г. Москва, Электродная ул., 2, стр.1;

Заварцев Юрий Дмитриевич – к.физ-мат.н., ведущий научный сотрудник

Институт общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук,

Россия, 119991, г. Москва, ул. Вавилова, 38;

Аркадов Николай Максимович – студент, младший научный сотрудник

Национальный исследовательский университет МЭИ,

Россия, г. Москва, Красноказарменная улица, дом 14, стр. 1;

Юрасова Ольга Викторовна – к.т.н., начальник лаборатории ТПВОЧ;

Иванова Антонина Владимировна – младший научный сотрудник;

Блитман Дмитрий Михайлович – ведущий инженер-технолог;

АО “Гиредмет”, Россия, 111524, г. Москва, Электродная ул., 2, стр. 1;

В статье рассмотрены сцинтилляционные галогенидные материалы для использования в качестве матрицы детектора для однофотонной эмиссионной компьютерной томографии. Предложена технология роста поликристаллов йодида цезия. Продемонстрированы результаты роста и дальнейшей обработки.

Ключевые слова: йодид цезия, сцинтилляция, ОФЭКТ, сцинтилляционный детектор, ядерная медицина.

Manufacturing technology of a detector based on cesium iodide for SPECT

Ermochenkova I. M.², Zavartsev Yu. D.³, Danilov V. P.^{1,2}, Arkadov N. M.^{2,4}, Yurasova O. V.², Ivanova A. V.², Blythman D. M.²

¹ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

² JSC “Giredmet”, Moscow, Russian Federation

³ Institute of General Physics named after. A. M. Prokhorov Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

⁴ National Research University MPEI, Moscow, Russian Federation

The article discusses scintillation halide materials for use as a detector matrix for single-photon emission computed tomography. A technology for the growth of cesium iodide polycrystals has been proposed. The results of growth and further processing are demonstrated.

Key words: cesium iodide, scintillation, SPECT, scintillation detector, nuclear medicine.

Введение

Радионуклидная визуализация известна с середины 20-го века, однако и по сегодняшний день она является важным неинвазивным методом исследования. Сцинтиграфия, первая получившая популярность как один из методов радионуклидной визуализации, может предоставить врачам следующие изображения: статические — в результате получается плоское (двумерное) изображение костей, щитовидной железы и т.д.; динамические — результат сложения нескольких статических, получения динамических кривых функций почек, печени, желчного пузыря; ЭКГ-синхронизированное исследование — позволяет визуализировать сократительную функцию сердца. Но с 1980-х сцинтиграфия получает свое развитие, которое заключается в открытии однофотонной эмиссионной компьютерной томографии (ОФЭКТ). Ядра радиофармпрепаратов в ОФЭКТ, меченных радиоизотопами, испускают только один гамма-квант (фотон) при каждом акте радиоактивного распада. Данный метод позволяет получать 3D-изображения, в отличие от сцинтиграфии, использующей тот же принцип создания гамма-фотонов, но создающей лишь 2D-проекцию. ОФЭКТ нашел применение

в кардиологии, неврологии, урологии, в пульмонологии, для диагностики опухолей головного мозга, при сцинтиграфии рака молочной железы, заболеваний печени и сцинтиграфии скелета [1,2]. Однако не смотря на столь явно широкое применение ОФЭКТ в медицине, Россия отстает по нужному количеству томографов на миллион человек — 1,9 против 33 в США и 23 в Японии, имея исключительно импортные модели. Целью настоящей работы является разработка технологии изготовления детектора для будущего Российского ОФЭКТ [3].

Экспериментальная часть

Материалом для детектора был выбран йодид цезия. Такой выбор обусловлен наилучшим энергетическим разрешением, который достигает ~6% для γ - 662кэВ Cs^{137} при уровне светового выхода 40 000-60 000 фотонов на 1 МэВ. Еще одним плюсом является отсутствие гигроскопичности, что обуславливает удобство в обработке материала и его применении. Также CsI имеет малую температуру плавления в 650 °С. Для сравнения в табл.1 указаны характеристики наиболее исследованных и популярных галогенидных сцинтилляторов [4-6].

Таблица 1. Характеристики некоторых галогенидных сцинтилляторов [5,6].

Материал	Плотность, г/см	Zэфф	Время спада сцинтилляции, мкс	Световыход, фотон/МэВ	Гигроскопичность
NaI	3,7	50	0,06	$8 \cdot 10^4$	Да
NaI(Tl)	3,7	50,5	0,25	$4 \cdot 10^4$	Да
CsI(Tl)	4,5	54	1,0	$5,6 \cdot 10^4$	Нет
CeF ₃	6,2	53	0,028	$0,45 \cdot 10^4$	Нет
CeBr ₃	5,2	46	0,065	$5,7 \cdot 10^4$	Да

В качестве исходного реактива был использован CsI кристаллический (Lanhit), чистотой 99,99% (по металлическим примесям). Поликристаллы были выращены методом гарнисажа. Использование такого метода выращивания обусловлено тем, что расплав йодида цезия легко реагирует со стенками тиглей и загрязняется. Также полученные поликристаллы обладают высокой пластичностью и при нужном давлении и температуре могут подвергаться пластичной деформации формируя крупные пластины, необходимые для панельных детекторов. Ростовая установка представляет собой нержавеющую стальную водоохлаждаемую камеру с возможностью откачки воздуха и напуска инертной атмосферы аргона. Внутри камеры располагается никелевый тигель, никелевая крышка и нагреватель, которые находятся в изоляции. Нагревателем выступают нихромовые спирали. Теплоизолятором служит каолиновая вата, в которую обернут шамотный кирпич. В шамотном кирпиче сделаны соответствующие выемки под размеры тигля и нагревателя, также сделаны отверстия для подводки 3-х термопар. Полную конструкцию ростовой установки можно рассмотреть на рис.1.

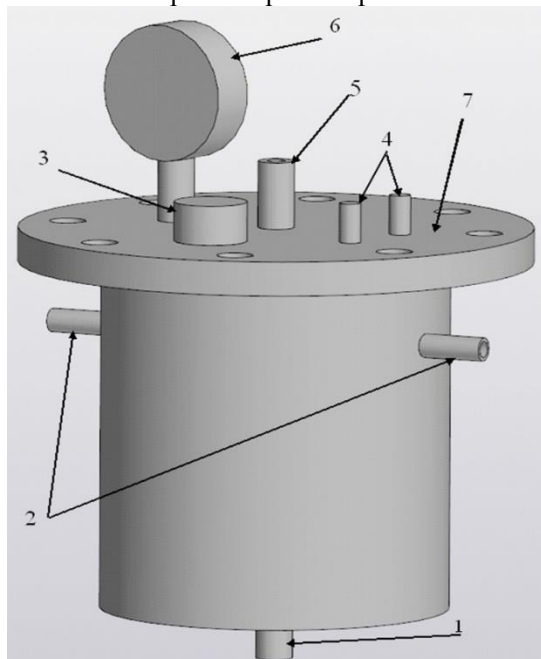


Рис. 1. Конструкция ростовой камеры: 1 — ввод воды, 2 — вывод воды, 3 — вывод для термопар, 4 — клеммы для подключения нагревателя к силовому блоку, 5 — вакуумный вывод, 6 — манометр, 7 — крышка фланцевого типа.

Исходное сырье массой в 230 грамм, предварительно высушенное в сушильном шкафу, насыпалось в никелевый тигель. Далее помещалось в кожух из шамотного кирпича, в котором были сделаны три отверстия: снизу для измерений температур на дне тигля, сбоку для измерений боковой стенки тигля и сверху для измерения под нагревателем. После укутывания в вату, все помещалось в ростовую камеру. Из ростовой камеры выкачивался воздух до 7,4 мм рт. ст. и нагнетался аргон с избытком в 1103 мм рт. ст. Нагрев осуществлялся при помощи понижающего трансформатора с 220 до 110 вольт и подключенного к нему силового блока на 16 ампер. От быстрой коррозии из-за паров йода нагреватель стоит на никелевой крышке. Процесс роста проходил в несколько стадий. В первой достигалось пятно расплава и формирование толщины гарнисажного слоя. После 7 попыток роста оптимальной температурой для этого стало 540 °С на боковой стенке тигля. При данной температуре формируется гарнисажный слой толщиной в 5-10 мм. Второй этап заключался в подборе нужной температуры на нагревателе для поддержания постоянной температуры на боку тигля. Так как расплав прозрачен в ИК-спектре, то излучение от нагрева никелевой крышки проникает сквозь расплав и прогревает последующие слои шихты. Время выдержки на этом этапе составляет 8 часов. Заключительным этапом является охлаждение полученного расплава для получения поликристалла. Охлаждение занимает 5 дней. Первые три дня поликристалл охлаждается со скоростью 5 °С/ч. На четвертый и пятый день — 10 °С/ч. Очень важно, чтобы был градиент температур между дном тигля и боковиной 10-20 °С для вертикально направленной кристаллизации.

На рис.2 продемонстрировано сравнение поликристаллов первого роста и последнего. Результаты первого роста обусловлены отсутствием достаточного утепления, малой температурой на боковине тигля и большим градиентом температур между дном и боковиной тигля за счет большого теплопереноса от дна тигля к дну ростовой камеры. Поликристаллический слой составил 2-3 мм в толщину. Иная картина получилась в 7 росте. При правильно подобранных условиях толщину поликристаллического слоя удалось увеличить до 12-13,5 мм.

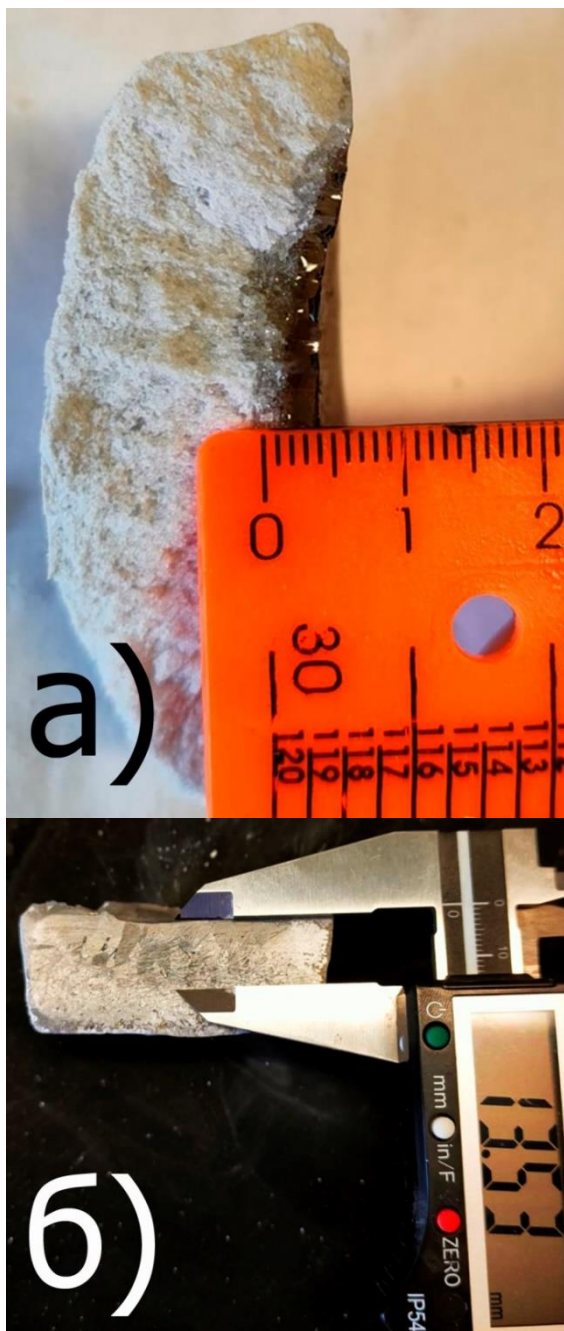


Рис. 2. Фотографии полученных поликристаллов первого роста (а) и седьмого роста (б).

После извлечения не менее интересным стал вопрос о том, как обрабатывать данный поликристалл. Полученный материал легко пилится, шлифуется и полируется, но намазывается. Распиливание кристалла было произведено на пиле с алмазной внутренней кромкой. Шлифовка производилась на карбид кремниевых кругах с зернистостью от f20 до f400. Полировка осуществлялась на полировочном сукне МТРЛ26 с добавлением полировочной пасты из оксида алюминия с зернистостью 6,5 мкм. Однако после обработки стали видны структурные дефекты такие как пустоты, трещины и пузыри, но от них можно будет избавиться благодаря тому, что йодид цезия пластичный и способен под давлением и температурой прессоваться в монокристалл, заполняя

все структурные дефекты собой. На рис. 3 продемонстрированы результаты обработки поликристаллов.



Рис. 3. Поликристалл после пилки, шлифовки и полировки.

Заключение

Была спроектирована ростовая установка для выращивания поликристаллического йодида цезия. Установлены режимы роста, при которых достигается максимальный выход поликристалла. Выращен поликристалл йодида цезия. Произведена механическая обработка поверхности поликристалла. Измерены и интерпретированы структурные дефекты и пути решения от их избавления. В дальнейших исследованиях необходимо будет вырастить йодид цезия, легированный таллием и исследовать его сцинтилляционные свойства.

Список литературы

1. Аншелес А. А. Особенности интерпретации перфузионной однофотонной эмиссионной компьютерной томографии миокарда с компьютерно-томографической коррекцией поглощения // Вестник рентгенологии и радиологии. – 2014. – №. 2. – С. 5-20.
2. Арсвольд Д., Верник М. Эмиссионная томография. Основы ПЭТ и ОФЭКТ/Emission Tomography: The Fundamentals of PET and SPECT // М.: Техносфера, 2009.—612 с.
3. Кумар А., Киреев В.С. Обзор российского рынка ядерной медицины // Журнал Фундаментальные исследования. – 2018. – № 2 – С. 134-138.
4. Макиевская И.Р. Получение сцинтилляторов на основе CsI с новыми активаторами – 2013 – <https://core.ac.uk/download/pdf/46593955.pdf> (дата обращения 31.05.2024).
5. Коржик М. В. и др. Сцинтилляционные материалы для ядерной медицины // Фундаментальные и прикладные физические исследования. 1986–2001 гг.: Сб. тр. – Минск : БГУ, 2001. С. 432–441.
6. Харжеев Ю. Н. Сцинтилляционные счетчики в современных экспериментах по физике высоких энергий // Физика элементарных частиц и атомного ядра. – 2015. – Т. 46. – №. 4. – С. 1241-1248.

УДК 549.67:54.02:548.3

Доморощина Е.Н., Кравченко Г.В., Кузьмичева Г.М., Павлов И.С.

Дизайн изовалентного и гетеровалентного изоморфизма в цеолитах типа MFI

Доморощина Елена Николаевна - к.х.н., заведующая специализированной учебно-научной лабораторией «Функциональные материалы и наноструктуры» научно-образовательного центра «Многомасштабное конструирование материалов»;

Кравченко Галина Валерьевна - м.н.с., специализированная учебно-научная лаборатория «Функциональные материалы и наноструктуры» научно-образовательного центра «Многомасштабное конструирование материалов»;

Кузьмичева Галина Михайловна - д.х.н., профессор, кафедра материаловедения Института перспективных технологий и индустриального программирования;

Павлов Иван Сергеевич - м.н.с., специализированная учебно-научная лаборатория «Функциональные материалы и наноструктуры» научно-образовательного центра «Многомасштабное конструирование материалов»

РТУ МИРЭА

Россия, 119454, Москва, пр-кт Вернадского, д. 78

Представлены результаты определения дифракционными и комплиментарными методами реального состава (элементный состав, состав основных фаз, состав поверхности) твердых растворов цеолитов типа MFI с Si/T (T=Al, Ti). В работе использовано синхротронное (рентгеновское) излучение и излучение электронов.

Ключевые слова: цеолиты типа MFI, твердые растворы, реальный состав

Design of isovalent and heterovalent isomorphism in MFI-type zeolites

Domoroshchina E.N., Kravchenko G.V., Kuz'micheva G.M., Pavlov I.S.

MIREA-Russian Technological University, Moscow, Russian Federation

The results of determining the real composition (elemental composition, composition of the main phases, surface composition) of solid solutions of MFI type zeolites with Si/T (T=Al, Ti) by diffraction and complementary methods are presented. Synchrotron (X-ray) and electron radiations were used in the work.

Keywords: MFI type zeolites, solid solutions, real composition

Введение

Цеолиты типа MFI применяются в качестве гетерогенных катализаторов в основных промышленных процессах [1], адсорбентов и молекулярных сит [2]. Характеристики свойств зависят от всех уровней состава (элементный и фазовый состав, состав основной фазы, состав поверхности). При этом важно отметить, что реальный состав цеолитов может отличаться от исходного и зависеть от метода и условий получения [3].

При изовалентном замещении атомов Si^{4+} на атомы Ti^{4+} в бездефектных $[\text{Si}_{12}\text{O}_{24}]$ [4] или дефектных $[\text{Si}_{12-x}\text{O}_{24-4x}(\text{OH})_{4x}]$ [5] силикалитах формируются титансиликалиты (TS, $[(\text{Ti}^{4+}_x\text{Si}^{4+}_{12-x})\text{O}_{24}]\times n\text{H}_2\text{O}$ (A – атомные образования, включая H_2O), а при гетеровалентном замещении атомов Si^{4+} атомами Al^{3+} – алюмосиликалиты (AS, $[\text{H}_x(\text{Al}^{3+}_x\text{Si}^{4+}_{12-x})\text{O}_{24}]\times n\text{H}_2\text{O}$). Двойное изоморфное замещение атомов Si^{4+} в составе силикалитов приводит к образованию твердых растворов в системе $[\text{H}_x(\text{Al}^{3+}_x\text{Si}^{4+}_{12-x})\text{O}_{24}]\times n\text{H}_2\text{O}-[(\text{Ti}^{4+}_y\text{Si}^{4+}_{12-y})\text{O}_{24}]\times n\text{H}_2\text{O}$ (ATS), которые могут иметь преимущества как алюмосиликалитов, так и титансиликалитов, а также

демонстрировать новые характеристики. Единственные сведения об исследовании влияния двойного изоморфного замещения на состав и строение ATS представлены в [6], где было установлено отличие составов исходных образцов от полученных и показана необходимость их дальнейшего изучения. Цель работы – определить комплексом методов реальные составы твердых растворов ATS с минимальным содержанием Ti и Al (0.05-0.06 мол.%) в исходных составах.

Методика эксперимента

Девять образцов общего состава $[\text{H}_x(\text{Al}^{3+}_x\text{Ti}^{4+}_y\text{Si}^{4+}_{12-x-y})\text{O}_{24}]\times n\text{H}_2\text{O}$ (ATS-1 – ATS-9) (пр. гр. Rnma, Z=8, тип MFI) с различным исходным содержанием титана и алюминия (таблица 1) получены гидротермальным методом по методике, описанной в [6].

Для изучения состава образцов и основных фаз, элементного состава применены методы рентгенографии (100 мг) [6], просвечивающей растровой электронной микроскопии (ПРЭМ) с микроанализом (EDX), ИК-Фурье спектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) [6].

Таблица 1. Элементный состав исходных образцов ATS (расчетное значение, согласно синтезу)

Содержание	ATS-1	ATS-2*	ATS-3**	ATS-4*	ATS-5	ATS-6**	ATS-7	ATS-8	ATS-9**
Ti, мол. %	0.05	1.13	3.63	0.05	1.34	4.28	0.05	1.21	4.28
Al, мол. %	1.52	1.44	1.20	1.00	1.07	0.88	0.06	0.06	0.09

Обсуждение результатов и выводы

По данным рентгеновского исследования [6], образцы ATS-1, ATS-5, ATS-7, ATS-8 однофазные; ATS-2* и ATS-4* содержат большую долю аморфной составляющей, вероятно, кислородсодержащих алюминий(титановых) фаз, в большей степени ATS-2*. В образцах ATS-3**, ATS-6**, ATS-9** присутствует примесная фаза TiO_2 со структурой анатаза (~5% в ATS-3** и ATS-6**; <2% в ATS-9**).

В связи с тем, что параметры элементарной ячейки являются индикатором составов фаз цеолита в составе образцов ATS, но по-разному на него реагируют, проанализированы объемы элементарной ячейки (величина V , $\text{\AA}^3$). Величина V , $\text{\AA}^3$ фаз цеолита в составе ATS (рис. 1) уменьшаются в ряду **ATS-9**>ATS-8>ATS-6**>ATS-4*>ATS-3**~ATS-7>ATS-5>ATS-2*>ATS-1** (ряд 1), который может быть разделен на 6 групп с учетом близости V , $\text{\AA}^3$ ряда образцов: (ATS-9**, ATS-8)>(ATS-6**, ATS-4*)

>(ATS-3**, ATS-7)>ATS-5>ATS-2*>ATS-1 (ряд 2) (рис.1).

При этом ряд 1 несколько ближе к ряду уменьшения содержания титана в ATS: **ATS-9**=ATS-6**>ATS-3**>ATS-5>ATS-8>ATS-2*>ATS-1=ATS-4*=ATS-7** (ряд 3) (табл. 1), чем к ряду уменьшения содержания алюминия: **ATS-1>ATS-2*>ATS-3**>ATS-5>ATS-4*>ATS-6**>ATS-9**>ATS-7~ATS-8** (ряд 4) (табл. 1).

По результатам ИК-Фурье спектроскопии (рис. 2а) интенсивность полосы пропускания при ~970-980 см^{-1} , соответствующая валентным колебаниям Si-O-Ti, уменьшается в ряду **ATS-9**>ATS-3**>ATS-6**~ATS-8>ATS-5~ATS-2*** (ряд 5), что соотносится с уменьшением общего содержания ионов титана. Наличие ионов титана в ATS-1 и в ATS-7 не установлено в пределах чувствительности данного метода, а в **ATS-4*** его содержание весьма мало, но чуть выше уровня чувствительности метода.

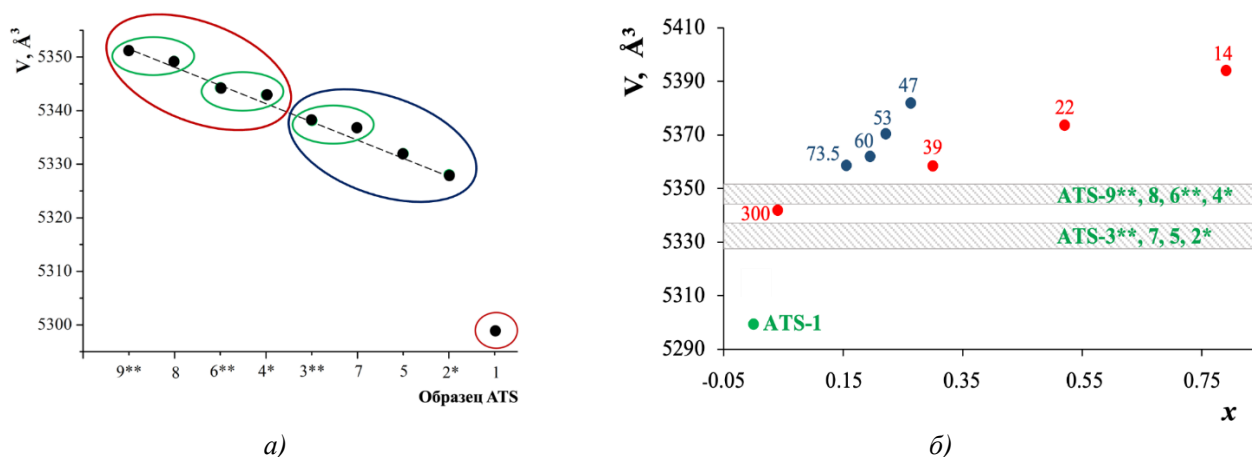


Рис. 1. Объемы элементарной ячейки образцов ATS (а) и связь объема элементарной ячейки (V , $\text{\AA}^3$) с величиной x в уточненных (метод Ритвельда) составах фаз $[\text{H}_x(\text{Al}^{3+}_x\text{Si}^{4+}_{12-x}\text{O}_{24})]$ (красный) и $(\text{Ti}^{4+}_x\text{S}^{4+}_{12-x})$ (синий) [6], цифры на графике - силикатный модуль (б)

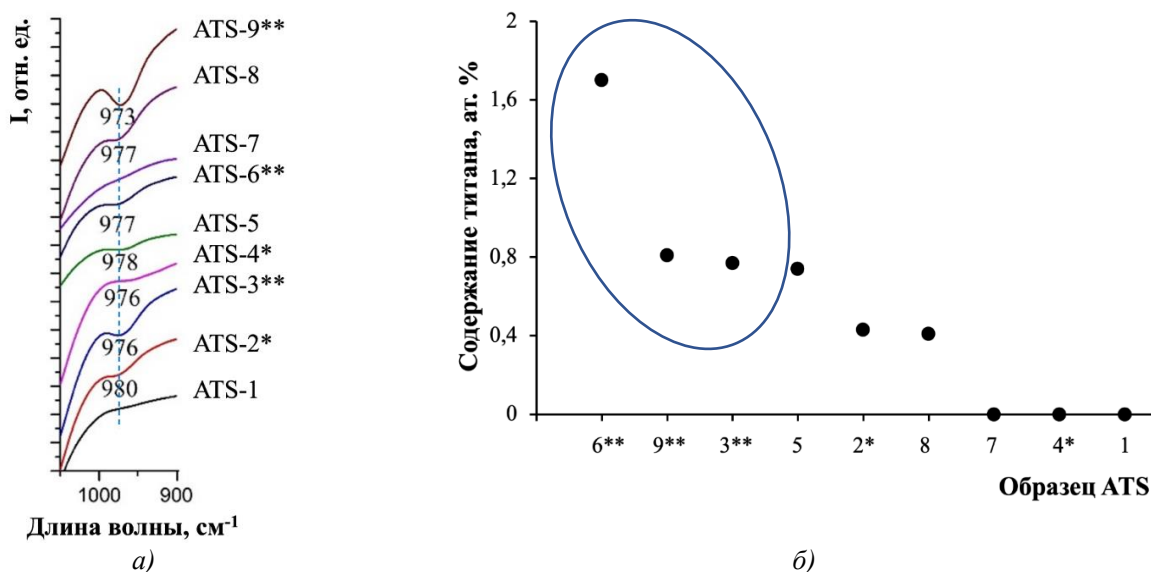


Рис. 2. Фрагмент ИК-Фурье спектров образцов ATS (а), расположение образцов ATS в порядке убывания содержания титана (ат.%) по данным РФЭС (б)

Сравнивая ряды 1, 2 и 5 между собой можно сделать вывод, что в фазе цеолита образца **ATS-9**** больше всего ионов титана. Если сравнить $V=5351.3(4)\text{\AA}^3$ у цеолита **ATS-9****, с $V=5342(1)\text{\AA}^3$ алюмосиликата с $\text{Si}/\text{Al}=300$ (0.3 моль.% Al) [6] и $V=5358.7(1)\text{\AA}^3$ титаносиликата с $\text{Si}/\text{Ti}=73.5$ (1.24 моль.% Ti) [6], то можно ожидать в фазе цеолита образца **ATS-9**** и большее содержание алюминия ($r_{\text{Si(IV)}} = 0.26\text{\AA}$, $r_{\text{Al(IV)}} = 0.39\text{\AA}$, $r_{\text{Ti(IV)}} = 0.42\text{\AA}$ – ионные радиусы с координационным числом 4 [7]), чем у алюмосиликата с $\text{Si}/\text{Al}=300$.

Образец **ATS-4***, содержащий рентгеноаморфную фазу [6], по данным ПРЭМ состоит из ограненных частиц со структурой MFI и сферических частиц, не относящиеся к структуре MFI. Содержание Ti в ограненных частицах **ATS-4*** составляет 0.03-0.06 ат.% (выходит за пределы чувствительности метода). В зависимости от исследуемой области образца **ATS-4***, содержание кислорода, кремния и калия в частицах со структурой MFI меняется в диапазонах 60.44-64.64 ат.%, 31.88-37.58 ат.%, 0.14-1.03 ат.%, соответственно. Оценить содержание Al методом EDX в ограненных частицах не удалось: согласно проведенным экспериментам с фоновым спектром Al, завышение его концентрации достигает >2 ат.%. Сферические частицы содержат увеличенную концентрацию Al (10.62 ат.%) и уменьшенную Si (12.79 ат.%), т.е. аморфный компонент в **ATS-4*** представляет собой кислородсодержащую алюминиевую фазу.

Объемы элементарной ячейки фаз цеолита в образцах ряда 2 (рис. 1а, красный овал) находятся в интервале $\sim 5350 - \sim 5343\text{\AA}^3$ (рис. 1б), т.е. с объемами ячейки и Si/Al соответственно больше и меньше, чем у алюмосиликата с $\text{Si}/\text{Al}=300$ ($V=5342(1)\text{\AA}^3$) [6], и с объемами ячейки и Si/Ti соответственно меньше и больше, чем у титаносиликата $\text{Si}/\text{Ti}=73.5$ ($V=5358.7(1)\text{\AA}^3$) [6]. Этот анализ результатов рентгенографии и ИК-спектроскопии свидетельствует о самом малом содержании алюминия в **ATS-4*** в этой группе образцов (рис. 1а, красный овал).

На рис. 1а выделяется образец **ATS-1** с самым малым значением V , $\text{\AA}^3$, которое сопоставимо с дефектным силикалитом $[\text{Si}_{12-x}\text{O}_{(24-4x)}(\text{OH})_{4x}]$ [5], если учесть используемые разные дифракционные методы (нейтронография – силикалит [5], рентгенография с применением синхротронного излучения – **ATS-1**). Это указывает на отсутствие ионов Al и Ti в фазе образца **ATS-1** (аналогичный результат получен по ИК-спектроскопии) (рис. 2а). По результатам EDX атомы титана, если и есть в **ATS-1**, то на уровне чувствительности метода (0.02-0.03 ат.%), но в этом образце выявлен калий в довольно большом количестве (0.25-1.35 ат.%), присутствие которого обусловлено чистотой исходных компонентов и не учитывалось при расчете исходного состава (табл. 1). В зависимости от исследуемой области образца **ATS-1** содержание кислорода и кремния в них меняется в диапазонах 60.84-65.82 ат.% и 32.44-36.23 ат.%, соответственно. Оценить содержание Al методом EDX не удалось.

Объемы элементарных ячеек фаз **ATS-2***, **ATS-3****, **ATS-5**, **ATS-7** (рис. 1) значительно меньше, чем $V=5342(1)\text{\AA}^3$ у алюмосиликата с $\text{Si}/\text{Al}=300$ [6], но больше, чем у **ATS-1** (рис. 1а). Если основываться на результатах рентгенографии (рис. 1) и ИК-спектроскопии (рис. 2а), то в фазе цеолита образца **ATS-7** нет ионов титана (с учетом точности метода), а в фазе образца **ATS-3**** они содержатся в большом количестве, но несколько меньше, чем в **ATS-9**** (рис. 2а). Это может означать только одно, что в цеолите **ATS-3**** повышенное количество атомов кремния. В фазах образцов **ATS-2*** и **ATS-5** содержание титана несколько меньше, чем в фазе цеолита образца **ATS-8** (рис. 2а), а количество атомов кремния больше.

Отсюда следует, что исходные составы ATS (таблица 1, рис. 3а) существенно отличаются от реальных составов твердых растворов цеолитов типа MFI ($[\text{H}_x(\text{Al}^{3+}_x\text{Ti}^{4+}_y\text{Si}^{4+}_{12-x-y}\text{O}_{24})\times\text{wA}]$ (рис. 3б), определенных (оцененных) комплексом методов.

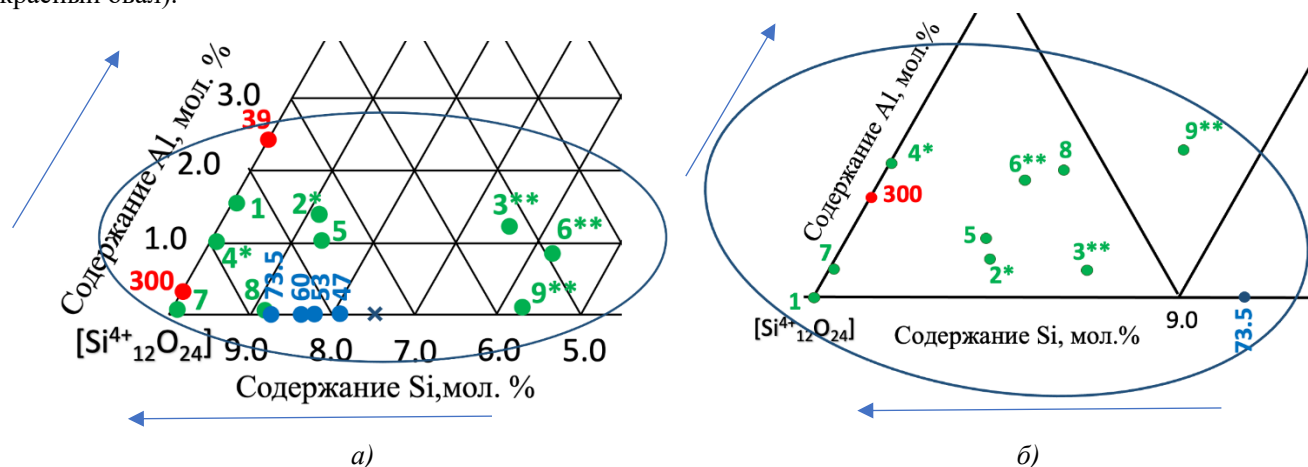


Рис. 3. Фрагменты тройной диаграммы с исходным (а) и наиболее вероятным (б) содержанием Al и Ti в фазах цеолита образцов **ATS-1 – ATS-9** (зеленые точки). Красные точки – содержание Al в алюмосиликатах с $\text{Si}/\text{Al}=39$ и 300; синие точки – содержание Ti в титаносиликатах с $\text{Si}/\text{Ti}=73.5$, 60, 53, 47. Крестик на рис. (а) – предельное содержание Ti в титаносиликате [8]

На поверхности образцов (РФЭС) (рис. 2б) количество титана уменьшается в ряду **ATS-6** > ATS-9** ≈ ATS-3** ≈ ATS-5 > ATS-2* ≈ ATS-8** (ряд 6). В ATS-7, ATS-4*, ATS-1 ионы титана не детектируются (в пределах чувствительности метода РФЭС). Установлено, что в образцах ATS-6**, ATS-9**, ATS-3**, ATS-2*, ATS-8 есть ионы Ti^{3+} , содержание которых уменьшается в ряду **ATS-9** > ATS-8 > ATS-3** > ATS-6** ≈ ATS-2***. На поверхности ATS-4* ионы титана не найдены [6] (рис. 2б) (в пределах чувствительности РФЭС ≥ 0.05 ат. %).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта на выполнение проектов Министерства науки и высшего образования РФ № 075-15-2021-1362 (продолжение).

Список литературы

1. Lane B. S., Burgess K. // Chemical Reviews. – 2003. – V. 103(7). – P. 2457–2474.
2. Tariq F., Rafique U., Yaqoob K. // J. of Silicalitee and Composite Materials. – 2017. – V. 69(3). – P. 94–97.
3. Korobitsyna L., Velichkina L., Vosmerikov A., Radomskaya V., Astapova E., Ryabova N., Agapaytova O. // J. Inorg. Chem. – 2008. – V. 53. – P. 169–173.
4. Lamberti C., Bordiga S., Zecchina A., Carati A., Fitch A., Artioli G., Petrini G., Salvalaggio M., Marra G. // J. Catal. – 1999. – V. 183(2). – P. 222–231.
5. Artioli G., Lamberti C., Marra G. // Acta Cryst. – 2000. – V. 56. – P. 2–10.
6. Кравченко Г.В., Кузьмичева Г.М., Пирютко Л.Г., Чернышев В.В., Храмов Е.В., Чумаков Р.Г., Доморошина Е.Н. // Успехи в химии и химической технологии. – 2023. – С. 33–37.
7. Shannon R.D. // Acta Crystallographica Section A. – 1976. – V. 32(5). – P. 751–767.
8. Bellussi G., Millini R. // Structure and Bonding. – 2017. – V. 178. – P. 1–52.

УДК 548.73

Жернова В.А., Волковский Ю.А., Фоломешкин М.С., Серегин А. Ю., Просеков П.А.,
Муслимов А.Э., Буташи́н А.В., Писаревский Ю.В., Каневский В.М., Благов А.Е.,
Ковальчук М.В.

Методика рентгенодифракционных исследований структуры тонкой пленки ZnO на подложке LaMgAl₁₁O₁₉

Жернова Владислава Александровна, инженер-исследователь, jernova.v@yandex.ru.

Волковский Юрий Андреевич, младший научный сотрудник;

Фоломешкин Максим Сергеевич, младший научный сотрудник;

Серегин Алексей Юрьевич, научный сотрудник;

Просеков Павел Андреевич, к.ф.-м.н., ведущий научный сотрудник;

Муслимов Арсен Эмирбе́гович, д.ф.-м.н., ведущий научный сотрудник;

Буташи́н Андрей Викторович, к.ф.-м.н., ведущий научный сотрудник;

Писаревский Юрий Владимирович, д.ф.-м.н., главный научный сотрудник;

Каневский Владимир Михайлович, д.ф.-м.н., главный научный сотрудник;

Благов Александр Евге́ньевич, д.ф.-м.н., член-корреспондент РАН, ведущий научный сотрудник;

Ковальчук Михаил Валентинович, д.ф.-м.н., профессор, член-корреспондент РАН, руководитель научного направления;

Курчатовский комплекс «Кристаллография и фотоника» НИЦ "Курчатовский институт",

Россия, 119333, Москва, Ленинский проспект, 59.

Представлена методика рентгенодифракционных исследований структуры пленки (0001) ZnO на подложке (0001) гексаалюмината лантана-магния, полученной методом магнетронного осаждения. В основе развитой методики лежит метод высокоразрешающей рентгеновской дифрактометрии. Определены микронапряжения кристаллической решетки слоя и получены оценки размера областей когерентного рассеяния (ОКР) по нормали к поверхности подложки для исследуемого образца пленки ZnO.

Ключевые слова: рентгеновская дифракция, кристаллическая структура, тонкие пленки ZnO, микроструктура.

X-ray diffraction studies of the structure of a thin ZnO film on a LaMgAl₁₁O₁₉ substrate

Zhernova V.A., Volkovsky Yu.A., Folomeshkin M.S., Seregin A.Yu., Prosekov P.A., Muslimov A.E., Butashin A.V.,
Pisarevsky Yu.V., Kanevsky V.M., Blagov A.E., Kovalchuk M.V.

Kurchatov Complex "Crystallography and Photonics" of the National Research Center "Kurchatov Institute", Moscow, Russian Federation.

The article presents a technique for X-ray diffraction studies of the structure of the (0001) ZnO film on the (0001) lanthanum magnesium hexaaluminate substrate obtained by magnetron deposition. The developed technique is based on the high-resolution X-ray diffractometry method. The crystal lattice microstrains of the layer are determined and the size of the coherent scattering regions (CSR) along the normal to the substrate surface for the studied ZnO film sample is estimated.

Keywords: X-ray diffraction, crystal structure, ZnO thin films, microstructure.

Введение

В последнее время возрос интерес к пленкам ZnO в связи с возможностью изготовления ультрафиолетовых светоизлучающих и лазерных устройств на их основе [1, 2]. УФ-излучение вызвано рекомбинацией свободного экситона и наблюдается в ZnO при комнатной и даже более высоких температурах [3, 4].

Эффективность световых выходов напрямую зависит от структурного совершенства пленок ZnO. Традиционно используемые в светоизлучающих устройствах сапфировые подложки базисной ориентации не полностью удовлетворяют требованиям в связи со значительным рассогласованием решеток пленки и подложки более 18%. Кроме того, азимутально кристаллиты ZnO в базисной плоскости подложки сапфира ориентируются в двух направлениях, образуя

ростовые домены, развернутые на 30°. Для повышения кристаллического качества пленок применяются различные методы: подбор подложек, нанесение буферных слоев, подбор параметров синтеза, управление потоками отдельных компонент в процессе роста пленки. В условиях необходимости массового изготовления устройств требуется масштабирование и удешевление процесса синтеза ZnO. С этой точки зрения оптимальным представляется использование буферных слоев, в связи с этим предлагается использовать подложки гексаалюмината лантана-магния LaMgAl₁₁O₁₉. Монокристалл LaMgAl₁₁O₁₉ имеет совершенную спайность по (0001), что обеспечивает малую шероховатость поверхности скола. При эпитаксии ZnO на сколах LaMgAl₁₁O₁₉ по плоскости (0001) решетка ZnO развернута вокруг общего с LaMgAl₁₁O₁₉ направления [0001] на 30° и

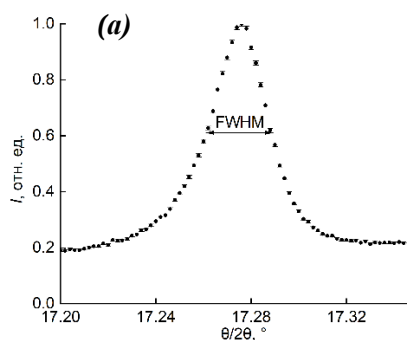
рассогласование гексагональных решеток пленки и подложки минимально и составляет ~0.7%.

Подготовка образцов

Пленку ZnO осаждали в камере магнетронного распыления на подложку LaMgAl₁₁O₁₉ с ориентацией (0001) с буферным подслоем золота [5]. Подложку нагревали до температуры 650°C в атмосфере кислорода при давлении 1.33 Па и постоянном токе (плотность тока $j = 10\text{--}60$ мА см⁻²), скорость роста пленки составляла ~2 нм с⁻¹.

Рентгенодифракционные исследования

Синхротронные дифракционные исследования проводили на станции РКФМ «КИСИ-Курчатов» на энергии 16 кэВ. Монохроматизацию излучения осуществляли с использованием двухкристального монохроматора Si [111]. Кривые дифракционного отражения (КДО) регистрировали в двухкристальной схеме. Регистрацию дифрагированного излучения осуществляли интегральным сцинтилляционным детектором. Размер пучка перед образцом определялся щелями и составлял 0.1×0.1 мм². Подробная информация об оптической схеме и параметрах синхротронной станции приведена в [6]. Стандартные методики регистрации КДО в режиме $\theta/2\theta$ -сканирования и кривых качания путем ω сканирования описаны в [7, 8].



Расчет кристаллографических параметров структуры

Расчет кристаллографических параметров структуры проводили в нормальном направлении – вдоль оси qz с помощью метода Вильямсона–Холла, позволяющего разделить вклад микронапряжений в структуре и размера областей когерентного рассеяния (ОКР) в уширение дифракционных пиков исследуемых пленок ZnO [9]:

$$(\text{FWHM}(2\theta) \cdot \cos(\theta))^2 = (\varepsilon \cdot 4 \sin(\theta))^2 + (\lambda/L)^2,$$

где $\text{FWHM}(2\theta)$ – полуширина i-го дифракционного пика пленки на КДО, построенной в двойных углах, $\theta_{\text{эксп}}$ – экспериментальный угол Брэгга, λ – длина волны используемого излучения, ε – микронапряжения в структуре пленки, L – размер ОКР.

Зависимость величины $\text{FWHM}(2\theta) \cdot \cos(\theta)$ от $4 \sin \theta$ для отражений 002, 004, 006 была аппроксимирована линейной функцией и определены L и ε .

Обсуждение результатов

На рис. 1 (а) приведена кривая дифракционного отражения 0004 образца. В эксперименте наблюдается уширение пиков слоя в сравнении с теорией, что связано с наличием дефектов кристаллической структуры пленок.

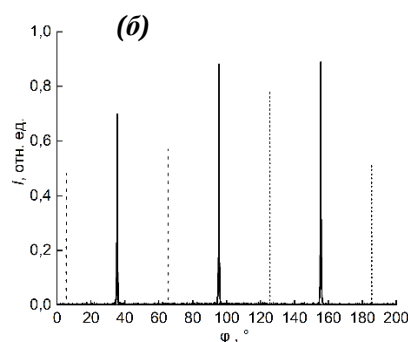


Рисунок 1. Экспериментальные зависимости дифракционного отражения образца: а) – $\theta/2\theta$ -сканирование отражения 0004, б) – сканирование по азимутальному углу φ вращения образца, где пунктирная линия – отражение от подложки LaMgAl₁₁O₁₉, сплошная линия – от пленки ZnO.

Для отражения 0004 пленки ZnO максимум интенсивности достигается при $\theta_{\text{бр}} = 17.275^\circ$. По полуширине дифракционного пика и его положению был определен средний размер ОКР и микронапряжения в структуре пленки по формуле, которые составили: $L = 170 \pm 12$ нм, $\varepsilon_{\text{эксп}} = 0.054 \pm 0.023\%$ (см. табл. 1). Также по экспериментальным синхротронным данным была определена величина разброса по углам наклона кристаллитов δ в структуре пленки ZnO (табл. 1). Величина δ соответствует полуширине кривой отражения, полученной в режиме ω сканирования.

Таблица 1. Величины структурных параметров пленок, полученные в результате исследований.

$\varepsilon_{\text{эксп}}, \%$	$L, \text{нм}$	$\delta, \text{град}$
0.054 ± 0.023	170 ± 12	0.23 ± 0.02

В таблице приведены значения полных напряжений (ε), размера ОКР (L) по нормали к поверхности подложки и разброс по углам наклона кристаллитов (δ)

Сканирование по азимутальному углу φ показало, что в направлении $[11\bar{2}0]$ ячейки пленки ZnO образца присутствует разориентация слоя относительно подложки LaMgAl₁₁O₁₉.

Выводы

Проведены рентгенодифракционные исследования структурных и морфологических особенностей образца пленки оксида цинка, полученной методом магнетронного осаждения на поверхности подложки гексаалюмината лантана-магния. Анализ структуры пленки был проведен на источнике синхротронного излучения «КИСИ-Курчатов». Реализованы рентгенодифракционные методы исследования, такие как высокоразрешающая

двухкристальная рентгеновская дифрактометрия с использованием СИ.

Рентгенодифракционными методами получены данные как о микроструктуре (строении) образца пленки ZnO, так и совершенстве ее кристаллической структуры. Определены значения микронапряжений в кристаллической структуре, средний размер ОКР по нормали к поверхности подложки, угловой разброс кристаллитов относительно заданной ориентации, дана оценка структурного совершенства полученной пленки. При этом применение СИ позволило получить параметры структуры дефектной кристаллической пленки ZnO/LaMgAl₁₁O₁₉ по методу Вильямсона–Холла.

Показано, что при использовании в качестве подложки свежих сколов LaMgAl₁₁O₁₉ формируется эпитаксиальная пленка ZnO без признаков ростовых поворотных доменов, в отличие от результатов, полученных в [7].

Работа выполнена в рамках Соглашения с Минобрнауки РФ от «12» октября 2021 г. № 075-15-2021-1362 (продолжение) в части роста пленок ZnO и проведения рентгеновских и синхротронных экспериментов.

Список литературы

1. Xu L., Kuang W., Liu Z., Xian F. Improvement of UV emission in ZnO thin film caused by a transition from polycrystalline to monocrystalline // *Physica B*. 2020. V. 583. P. 412010. DOI: 10.1016/j.physb.2020.412010
2. Tashiro A., Adachi Y., Uchino T. Excitonic processes and lasing in ZnO thin films and micro/nanostructures // *J. Appl. Phys.* 2023. V. 133. № 22. P. 221101. DOI: 10.1063/5.0142719
3. Li Z., Lu Q., Qi C. et al. Enhanced electroluminescence from n-ZnO NCs/n-Si isotype heterojunctions by using i-NiO as electron blocking layer // *J. Lumin.* 2018. V. 204. P. 5. DOI: 10.1016/j.jlumin.2018.07.020
4. Lu T.C., Ke M.Y., Yang S.C. et al. Characterizations of low-temperature electroluminescence from ZnO nanowire light-emitting arrays on the p-GaN layer // *Opt. Lett.* 2010. V. 35. № 24. P. 4109. DOI: 10.1364/OL.35.004109
5. Muslimov A.E. et. al. Real structure of the ZnO epitaxial films on (0001) leucosapphire substrates coated by ultrathin gold layers // *Crystallography Reports*. 2015. V. 61. № 1. P. 63. DOI: 10.1134/s1063774516010156
6. Благоев А.Е. и др. Рентгеновская диагностика многослойных НЕМТ-гетероструктур InAlAs/InGaAs/InAlAs с наноразмерной вставкой InAs в квантовую яму // *Кристаллография*. 2017. Т. 62. № 3. С. 355. DOI: 10.7868/S002347611703002X
7. Волковский Ю.А. и др. Сравнительная рентгеновская дифрактометрия дефектной структуры пленок ZnO, выращенных методом магнетронного осаждения на подложках Al₂O₃ ориентации (0001) в неоднородном электрическом поле // *Кристаллография*. 2023. Т. 68. № 2. С. 180. DOI: 10.31857/S0023476123020212
8. Bowen D.K., Tanner B.K. High resolution x-ray diffractometry and topography // CRC press, 1998.
9. Mote V., Purushotham Y., Dole B. Williamson-Hall analysis in estimation of lattice strain in nanometer-sized ZnO particles // *J. Theor. Appl. Phys.* 2012. V. 6. P. 1. DOI: 10.1186/2251-7235-6-6

УДК 548.3

Каурова И.А., Кузьмичева Г.М., Ивлева Л.И., Храмов Е.В., Лазаренко В.А., Антипин А.М.

Методологические особенности определения состава и строения монокристаллических твердых растворов со сверхстехиометрическим допированием на примере $(\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x})_3(\text{VO}_4)_2\text{Tm}$. Дифракционные и комплементарные методыКаурова Ирина Александровна – к.х.н., ведущий научный сотрудник; kaurchik@yandex.ru.

Кузьмичева Галина Михайловна – д.х.н., профессор;

ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет»,
Россия, Москва, 119454, Проспект Вернадского, дом 78.

Ивлева Людмила Ивановна – д.т.н., заведующий лабораторией;

ФГБУН ФИЦ «Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук»,
Россия, Москва, 119991, ул. Вавилова, дом 38.

Храмов Евгений Владимирович – к.х.н., инженер-исследователь;

Лазаренко Владимир Александрович – инженер-исследователь;

НИЦ «Курчатовский институт», Россия, Москва, 123182, пл. Академика Курчатова, дом 1.

Антипин Александр Максимович – к.ф.-м.н., научный сотрудник;

Институт кристаллографии им А.В. Шубникова, Курчатовский комплекс кристаллографии и фотоники НИЦ
«Курчатовский институт», Россия, Москва, 119333, Ленинский проспект, дом 59.*В статье обсуждены методологические особенности определения реального состава и строения выращенных методом Чохральского кристаллических твердых растворов $(\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x})_3(\text{VO}_4)_2$, активированных 0.5 и 1.0 вес.% Tm_2O_3 сверх стехиометрии, с использованием дифракционных методов исследования (синхротрон и лабораторные дифрактометры) и рентгеновской абсорбционной спектроскопии.**Ключевые слова: твердый раствор, ионы-допанты Tm^{3+} , рентгеноструктурный анализ, EXAFS/XANES, синхротрон.***Methodological features of determining the composition and structure of single-crystal solid solutions with superstoichiometric doping using the example of $(\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x})_3(\text{VO}_4)_2\text{Tm}$. Diffraction and complementary methods.**Kaurova I.A.¹, Kuz'micheva G.M.¹, Ivleva L.I.², Khramov E.V.³, Lazarenko V.A.³, Antipin A.M.⁴¹ MIREA - Russian Technological University, Moscow, Russian Federation² Prokhorov General Physics Institute, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation³ National Research Center "Kurchatov Institute", Moscow, Russian Federation⁴ Shubnikov Institute of Crystallography, Kurchatov Complex of Crystallography and Photonics, National Research Center "Kurchatov Institute", Moscow, Russian Federation*The article discusses methodological features of determining the real composition and structure of Czochralski-grown crystalline solid solutions $(\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x})_3(\text{VO}_4)_2$ activated with 0.5 and 1.0 wt.% Tm_2O_3 over stoichiometry using diffraction techniques (synchrotron and laboratory diffractometers) and X-ray absorption spectroscopy.**Keywords: solid solution, Tm^{3+} dopant ions, X-ray diffraction analysis, EXAFS/XANES, synchrotron.***Введение**

Ортованадат кальция $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ (CVO) – нелинейно-оптический материал, применяющийся в лазерах с диодной накачкой и вынужденным комбинационным рассеянием света (ВКР) со сверхкороткими импульсами излучения [1]. Стремление к укорочению импульсов ВКР-излучения до фемтосекундного диапазона, а также к смещению и изменению спектральных характеристик CVO с целью расширения областей использования привело к поиску структурных решений, способствующих достижению необходимых оптических рабочих параметров.

Особенности кристаллической витлокитоподобной структуры CVO – многокомпонентность и дефектность: пять позиций Ca (Ca1 и Ca3 – искаженная двухшاپочная тригональная призма, КЧ = 8 – координационное число; Ca2 – одношاپочная тригональная призма, КЧ = 7; Ca4 – октаэдр, КЧ = 6; Ca5 с координатами $x y z$ –

тетраэдр и Ca5A с координатами $0 0 z$ – октаэдр, совместно образующие сильно искаженный октаэдр, КЧ = 6), три позиции V (V1 и V2 – тетраэдры, КЧ = 4; V3 – тригональная пирамида, КЧ = 3 + 1) и десять позиций O [2] (рис. 1).

Согласно [3], частичное замещение ионов Ca^{2+} в структуре CVO на ионы Sr^{2+} в виде $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$ (SVO; структура пальмиерита, пр. гр. $R\bar{3}m$, $Z = 1$) позволит снизить степень структурного беспорядка, что может обеспечить широкое однородное уширение линий комбинационного рассеяния света и, следовательно, укорочение импульсов ВКР-излучения. Дополнительная активация кристалла ионами редкоземельных металлов, в частности, ионами Tm^{3+} , даст возможность получить новые эффективные лазерно-нелинейные активные среды, перестраиваемые в широком спектральном диапазоне [4].

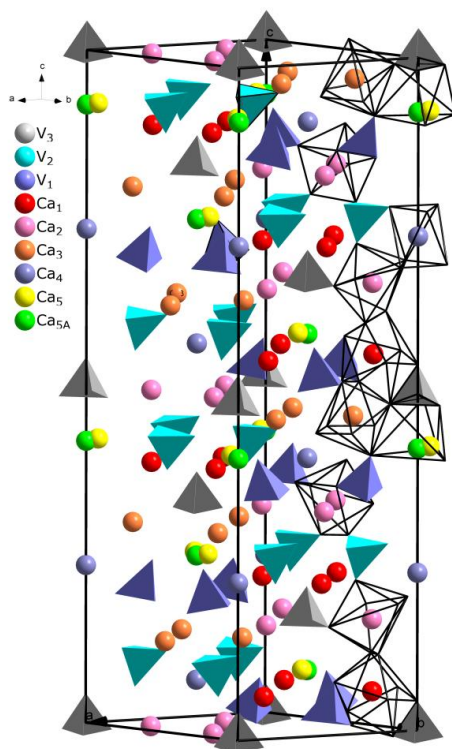


Рис. 1. Кристаллическая структура $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$.

Естественно, что введение дополнительных ионов (Sr^{2+} , Tm^{3+}) в структуру CVO будет инициировать образование точечных дефектов различного вида (вакансии, внедренные и замещенные атомы), оказывающие влияние на состав базовой матрицы, локальную структуру отдельных атомов, а в конечном счете, на структурно-зависимые функциональные рабочие характеристики материала. Принимая во внимание сложную организацию исходной структуры CVO, а также изовалентный (Ca^{2+} на Sr^{2+}) и гетеровалентный (Ca^{2+} на Tm^{3+}) изоморфизм с возможностью нахождения трех катионов в одной позиции, установление реального состава и строения монокристаллического твердого раствора $(\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x})_3(\text{VO}_4)_2 \cdot \text{Tm}$ становится нетривиальной задачей. Причем основными методами для ее решения представляются два: рентгеноструктурный анализ (РСА) и рентгеновская абсорбционная спектроскопия (РАС).

РСА позволяет установить структурное положение и содержание, как основных ионов, так и примесных ионов-допантов различной природы, в том числе, малой концентрации (< 3 вес. %), а также оценить их формальные заряды. При этом, получение надежных и корректных структурных данных с необходимостью оценки вероятности нахождения сразу нескольких ионов разного типа в одном кристаллографическом положении требует разработки обоснованной стратегии и тактики уточнения, прежде всего, заселенностей кристаллографических позиций и атомных смещений, коррелирующих друг с другом.

РАС дает возможность определить координационное окружение отдельных ионов и их формальный заряд с концентрацией не менее 0.01

вес.%, в ряде случаев, не совпадающее с данными РСА, но согласующееся с кристаллохимическими свойствами ионов в конкретном кристаллическом поле матрицы и (или) в соединении (состав, строение) - источнике ионов-допантов.

В результате применения синхротронного (СИ) излучения (станции «Белок/РСА» и СТМ, "КИСИ-Курчатов", Москва) для определения (программы SHELXT [5], OLEX2 [6]) и уточнения (программа SHELXL [7]) полноматричным МНК структуры микрочастей (РСА: размеры $\sim 0.05 \times 0.05 \times 0.05 \text{ мм}^3$) и нахождения локальной структуры ионов Tm^{3+} (РАС: объем образца $\sim 100 \text{ мг}$), взятых из одних и тех же дисков монокристаллических твердых растворов $(\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{1.2})(\text{VO}_4)_2$ (CSVO) и $(\text{Ca}_{2.4}\text{Sr}_{0.6})(\text{VO}_4)_2$, легированных 0.5 (CSVO:0.5Tm) и 1.0 (CSVO:1.0Tm) вес. % Tm_2O_3 сверх стехиометрии, которые выращены из расплава методом Чохральского, установлено [8]:

1. частичное замещение ионов Ca^{2+} ионами Sr^{2+} в позициях Ca2 и Ca3 и присутствие ионов Ca^{2+} в позициях Ca5 и Ca5A с образованием двух независимых сильно искаженных тетраэдрических Ca_5O_4 и октаэдрических Ca_5AO_6 кислородных окружений в структуре CSVO с уточненным составом $(\text{Ca}_{2.982(11)}\text{Sr}_{0.031})(\text{VO}_4)_2$;

2. отсутствие ионов Ca^{2+} в позиции Ca5A и вхождение ионов Sr^{2+} в позиции Ca2 и Ca3 и дополнительно в октаэдрическую позицию Ca4 вместе с ионами Tm^{3+} в структурах CSVO:0.5Tm и CSVO:1.0Tm с уточненными составами $(\text{Ca}_{2.776(7)}\text{Sr}_{0.210(4)}\text{Tm}_{0.008(1)})(\text{VO}_4)_2$ и $(\text{Ca}_{2.855(7)}\text{Sr}_{0.140(7)}\text{Tm}_{0.009(1)}\square_{0.022(7)})(\text{VO}_4)_2$ с вакансиями ($\square$) в позиции Ca1 в CSVO:1.0Tm, не исключающие вакансии в этой же позиции в структуре CSVO:0.5Tm;

3. 8-координированное кислородное окружение катионов Tm^{3+} в структурах CSVO:Tm, реализующееся с дополнительными межузельными атомами кислорода O_i с последующим преобразованием октаэдра (КЧ Tm = 6) в восьмивершинник (КЧ Tm = 8) и локальным увеличением симметрии позиции Ca4 от C_3 до $\text{C}_{3i}(\bar{3})$, что указывает на частичное упорядочение полиэдров TmO_8 в CSVO:Tm, вызванное кинетическим (ростовым) эффектом и ранние стадии распада твердого раствора.

Несмотря на полученную новую информацию о реальных составах CSVO и CSVO:Tm [8], остались нерешенные проблемы, связанные с объяснением отличий исходных и уточненных составов CSVO и CSVO:Tm, на которые можно ответить проведением нового независимого эксперимента, выполненного на нескольких лабораторных дифрактометрах с одной и той же микрочасти большего размера ($\sim 0.25 \times 0.20 \times 0.05 \text{ мм}^3$) из тех же дисков, но в других областях, нежели на СИ, с иными условиями эксперимента (температура, массив отражений, и т.д.) и программным обеспечением с другими возможностями.

Цель настоящей работы – сравнение результатов структурного анализа, полученных с использованием синхротрона и лабораторных дифрактометров, с

формулировкой рекомендаций по методическим особенностям определения структурных параметров многокомпонентных разупорядоченных твердых растворов $(\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x})_3(\text{VO}_4)_2$ с малыми концентрациями ионов Tm^{3+} .

Экспериментальная часть

Определение и уточнение структуры микрочастей кристаллов по данным съемки на монокристалльных дифрактометрах Xcalibur Eos S2 (**X**) при $T = 293 \text{ K}$ (CSVO/293X, CSVO:0.5Tm/293X, CSVO:1.0Tm/293X) и XtaLAB Synergy-DW (**S**) при $T = 293 \text{ K}$ (CSVO/293S, CSVO:0.5Tm/293S, CSVO:1.0Tm/293S) и при $T = 30 \text{ K}$ (CSVO/30S, CSVO:0.5Tm/30S, CSVO:1.0Tm/30S) выполнено в несколько этапов:

1. нахождение модели кристаллической структуры (решение фазовой проблемы с помощью прямых методов или метода Паттерсона);

2. уточнение структурных характеристик (параметры и объем ячейки, координаты атомов, атомные смещения, заселенности позиций Ca) в структуре CSVO (снята полная сфера Эвальда с последующим усреднением отражений в независимой части и с $I > 3\sigma$ в уточнении) с анализом результатов расчета структурных характеристик и остаточной электронной плотности ($\Delta\rho_{\text{макс}}$, $\text{e}/\text{\AA}^3$) при разных значениях $\sin\theta/\lambda$ от 0.5 до 1.2;

3. установление постоянства структурных характеристик при $\sin\theta/\lambda$ от 0.5 до 1.2, существенное уменьшение $\Delta\rho_{\text{макс}}$, $\text{e}/\text{\AA}^3$ (от ~ 9 до ~ 1.5) соответственно при $\sin\theta/\lambda = 1.2$ и 0.8 при сохранении в последнем случае необходимого количества дифракционных пиков для получения корректных значений.

4. Последовательность этапов уточнения для твердого раствора исходного состава $(\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{1.2})(\text{VO}_4)_2$ (CSVO):

- 4.1. уточнение всех позиционных параметров, атомных смещений (изотропное и анизотропное приближения) и заселенностей (величина p) позиций Ca1 – Ca5 и/или Ca5A при фиксированных полных заселенностях позиций ванадия и кислорода ($p = 1$);

- 4.2. анализ полученных для всех позиций Ca значений p для нахождения возможного присутствия ионов Sr^{2+} в каждой из позиций Ca; критерий отсутствия Sr^{2+} в позиции Ca - значения заселенности кальцием в пределах 3σ ;

- 4.3. уточнение заселенностей всех позиций Ca с учетом одновременного присутствия Ca^{2+} и Sr^{2+} в найденных кристаллографических позициях (определить присутствие ионов стронция в позиции Ca5 и/или Ca5A не представляется возможным) с $p = 1$ для позиций ванадия и кислорода;

- 4.4. сопоставление и анализ составов, полученных с использованием разных типов лабораторных дифрактометров, объяснение причин их отличий (если они есть) друг от друга и от исходного состава; сравнение с результатами при съемке образцов на синхротроне [8]; формулировка выводов.

5. Последовательность этапов уточнения для твердых растворов исходного состава

$(\text{Ca}_{2.4}\text{Sr}_{0.6})(\text{VO}_4)_2$, легированных 0.5 (CSVO:0.5Tm) и 1.0 (CSVO:1.0Tm) вес. % Tm_2O_3 сверх стехиометрии:

- 5.1. проведение этапов п. 4.1 – 4.3;

- 5.2. сравнение и анализ отклонений значений p позиций Ca1 – Ca4 структур CSVO:Tm по сравнению с CSVO; выбор позиций с возможным нахождением ионов Tm^{3+} совместно с ионами Ca^{2+} и Sr^{2+} в соответствующих кристаллографических позициях и уточнение заселенности каждым атомом;

- 5.3. сопоставление и анализ уточненных составов с учетом электронейтральности системы и исходных составов, полученных с использованием разных типов лабораторных дифрактометров, объяснение причин отличий друг от друга (если они есть) и от исходного состава;

- 5.4. выбор и обоснование реальных (уточненных) составов CSVO:0.5Tm и CSVO:1.0Tm, найденных при съемке образцов на лабораторных дифрактометрах; сравнение с результатами при съемке на синхротроне [8]; формулировка выводов.

В результате проведения всех этапов работы для CSVO с исходным составом $(\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{1.2})(\text{VO}_4)_2$ получены уточненные составы:

CSVO/293X: $(\text{Ca}_{2.906(3)}\text{Sr}_{0.090})\text{V}_2\text{O}_8$ (JANA [9]) – J и $(\text{Ca}_{2.937(3)}\text{Sr}_{0.057})\text{V}_2\text{O}_8$ – SHELXL [7]);

CSVO/293S: $(\text{Ca}_{2.921(3)}\text{Sr}_{0.074})\text{V}_2\text{O}_8$ (JANA [9]) – J и $(\text{Ca}_{2.943(3)}\text{Sr}_{0.051})\text{V}_2\text{O}_8$ – SHELXL [7]);

CSVO/30S: $(\text{Ca}_{2.901(5)}\text{Sr}_{0.085})\text{V}_2\text{O}_8$ (JANA [9]) – J и $(\text{Ca}_{2.943(3)}\text{Sr}_{0.051})\text{V}_2\text{O}_8$ – SHELXL [7]).

Составы по SHELXL примерно одинаковые (с учетом стандартных отклонений) с нахождением ионов Sr^{2+} в позициях Ca3 и Ca4 и заполнением кальцием позиции Ca5.

Рассчитанные составы отличаются как от исходного состава $(\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{1.2})(\text{VO}_4)_2$, так и от состава $(\text{Ca}_{2.982(11)}\text{Sr}_{0.031})(\text{VO}_4)_2$, определенного по данным съемки 1/2 сферы Эвальда с $I > 3\sigma$ в уточнении на синхротроне [8] с существенно меньшим массивом отражений ($\sin\theta/\lambda = 1.2$), большим содержанием ионов Sr^{2+} . Несоответствие исходного и уточненного состава CSVO объясняется положениями теории изоморфной смесимости компонентов [10]: соотношением ионных радиусов замещаемого ($r^{\text{VIII}}\text{Ca} = 1.12 \text{ \AA}$) и замещающего ($r^{\text{VIII}}\text{Sr} = 1.26 \text{ \AA}$) компонентов и правил полярности.

Установлено распределение ионов Sr^{2+} совместно с ионами Ca^{2+} и Tm^{3+} по кристаллографическим позициям структур CSVO/293X, CSVO/293S, CSVO/30S в зависимости от концентрации ионов-допантов в исходных образцах. Локальное кислородное окружение ионов Tm^{3+} по данным рентгеновской абсорбционной спектроскопии не противоречит ни PCA, ни кристаллохимии ионов Tm^{3+} .

Заключение

Рентгеноструктурный анализ кристаллических твердых растворов сложных составов CSVO и CSVO:Tm с малыми концентрациями сверх стехиометрии ионов Tm^{3+} со съемкой образцов на лабораторных дифрактометрах с применением

разных программ уточнения кристаллических структур позволил установить отличие составов кристаллографических позиций по сравнению с аналогичными составами, найденными в результате изучения другой меньшей области тех же образцов с использованием синхротронного излучения [8].

Полученные новые структурные данные кристаллов CSVO и CSVO:Tm вместе с кристаллохимическими положениями способствуют корректной трактовке процессов (механизмов) образования сложных твердых растворов с малой концентрацией введенных сверх стехиометрии ионов-допантов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта на выполнение проектов Министерства науки и высшего образования РФ № 075-15-2021-1362 (продолжение).

Список литературы

1. Kinyaevskiy I.O., Kovalev V.I., Semin N.S., Danilov P.A., Kudryashov S.I., Koribut A.V., Dunaeva, E.E. Two-photon absorption in $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ and $\text{Ca}_{2.7}\text{Sr}_{0.3}(\text{VO}_4)_2$ crystals // *Photonics*. – 2023. – V. 10. – P. 466.
2. Kuz'micheva G.M., Ivleva L.I., Kaurova I.A., Khramov E.V., Rybakov V.B., Doroshenko M.E. Pure and Tm^{3+} -doped $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ crystals: Growth, statistical and local structure, and luminescent properties // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2021. – V. 854. – P. 155918.
3. Voronina I.S., Dunaeva E.E., Voronov V.V., Shukshin V.E., Smetanin S.N., Ivleva L.I. Growth and characterization of $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_3(\text{VO}_4)_2$ solid solutions: A search for the new materials for ultrafast Raman lasers // *Optical Materials*. – 2021. – V. 111. – P. 110642.
4. Ivleva L.I., Dunaeva E.E., Voronina I.S., Doroshenko M.E., Papashvili A.G., Sulc J., Kratochvíl J., Jelinkova H. Impact of $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ co-doping on spectroscopic and laser properties of $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ single crystal // *Journal of Crystal Growth*. – 2019. – V. 513. – P. 10.
5. Sheldrick G. M. *SHELXT*–Integrated space-group and crystal-structure determination // *Acta Crystallographica A*. – 2015. – V. 71. – P. 3.
6. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A., Puschmann H. *OLEX2*: a complete structure solution, refinement and analysis program // *Journal of Applied Crystallography*. – 2009. – V. 42. – P. 339.
7. Sheldrick G.M. Crystal structure refinement with *SHELXL* // *Acta Crystallographica C*. – 2015. – V. 71. – P. 3.
8. Kuz'micheva G.M., Ivleva L.I., Voronina I.S., Kaurova I.A., Svetogorov R.D., Lazarenko V.A., Khramov E.V., Toward an understanding of the role of structural organization and point defects in the formation of functional pure and Tm^{3+} -doped $(\text{Ca}_{3-x}\text{Sr}_x)(\text{VO}_4)_2$ for diode-pumped and SRS lasers // *Solid State Ionics*. – 2024. – V. 411. – P. 116579.
9. Petricek V., Dusek M. *JANA2000*. Czech Republic: Institute of Physics, Czech Academy of Sciences, Prague, 2000.
10. Урусов В.С. Теория изоморфной смесимости. М.: Наука, 1977.

УДК 548.545, 538.911

Козлова Н.Н., Маноменова В.Л., Коморников В.А., Колдаева М.В., Руднева Е.Б., Волошин А.Э.

Нелинейно оптический кристалл GUHP: рост и механические свойства

Козлова Наталья Николаевна – младший научный сотрудник; e-mail: kozlova.n@crys.ras.ru.

Маноменова Вера Львовна – к.х.н., старший научный сотрудник;

Коморников Владимир Андреевич – к.х.н., старший научный сотрудник;

Колдаева Марина Викторовна – к.ф.-м.н., старший научный сотрудник;

Руднева Елена Борисовна – к.ф.-м.н., ведущий научный сотрудник;

Волошин Алексей Эдуардович – д.ф.-м.н., главный научный сотрудник;

Курчатовский комплекс кристаллографии и фотоники, НИЦ «Курчатовский институт», Россия, Москва, 123182, пл. Академика Курчатова, 1.

В работе представлены исследования водных растворов гидрофосфитгуанилмочевины (GUHP), в частности фазообразование в системе исходных реактивов для синтеза соли GUHP при 25 и 50 °C, влияние водородного показателя на габитус кристалла, а также зависимость растворимости GUHP в воде от pH. Помимо этого, приведены результаты многочисленных ростовых экспериментов и данные о реальной структуре кристаллов выращенных при различных значениях pH, которые были получены методом проекционной рентгеновской топографии по Лангу. Также в работе представлены полученные впервые результаты исследования микротвердости плоскостей (100), (001) и плоскости спайности (010) кристалла GUHP. Исследование проводилось методом Викерса на цифровом твердоме KB 10S SA (KB Prueftechnik, Германия).

Ключевые слова: рост кристаллов, реальная структура кристаллов, гидрофосфитгуанилмочевина, микротвердость, GUHP.

Nonlinear optical crystal GUHP: growth and mechanical properties

Kozlova N.N., Manomenova V.L., Komornikov V.A., Koldaeva M.V., Rudneva E.B., Voloshin A.E.

Kurchatov crystallography and photonics center, NRC "Kurchatov Institute", Moscow, Russian Federation.

The work presents studies of aqueous solutions of hydrophosphiteguanylmurea (GUHP), in particular, the phase formation in the system of initial reagents for the synthesis of GUHP salt at 25 and 50 °C, the influence of hydrogen index on the crystal habitus, as well as the dependence of GUHP solubility in water on pH. In addition, the results of numerous growth experiments and data on the real structure of crystals grown at different pH values, which were obtained by the Lang projection X-ray topography method, are presented. The paper also presents the results of microhardness of (100), (001) and cleavage plane (010) of GUHP crystal, which were obtained for the first time. The study was carried out by the Vickers method on a digital hardness tester KB 10S SA (KB Prueftechnik, Germany).

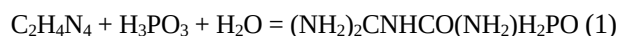
Key words: crystal growth, real crystal structure, hydrophosphiteguanylmurea, microhardness, GUHP.

В последние годы сильно продвинулись в диагностике материалов с помощью терагерцовых (ТГц) систем, поскольку источники более высокой мощности и более чувствительные детекторы открывают целый ряд потенциальных применений. Такие приложения, как определение характеристик полупроводников, томографическая визуализация, генетический анализ без меток, визуализация клеточного уровня, а также химическое и биологическое зондирование, выдвинули терагерцовые исследования из относительной безвестности в центр внимания [1]. Наиболее часто используемый и простой метод генерации ТГц излучения основан на возбуждении нелинейно оптических (НЛО) кристаллов ультракороткими лазерными импульсами. Такие кристаллы должны обладать следующими характеристиками: высокими коэффициентами нелинейности, прозрачностью как в видимой и ИК, так и в терагерцовой частотных областях, возможностью достижения фазового синхронизма, низким порогом лазерного разрушения. Но кроме того важны и размеры кристаллов из-за необходимости изготовления оптических элементов с правильной кристаллографической ориентацией. Таким образом, оптимизация условий роста таких

кристаллов по-прежнему остается важной задачей для ТГц исследований.

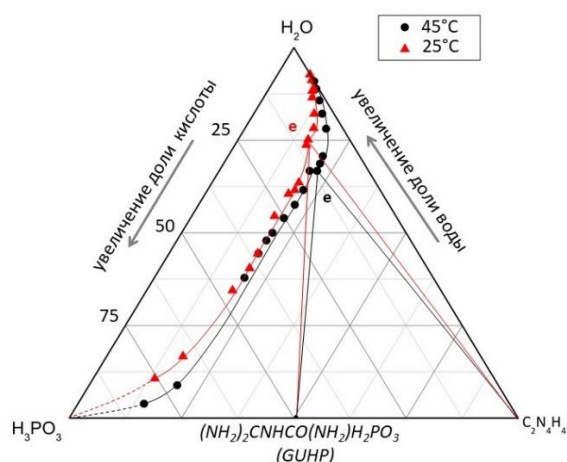
Относительно недавние работы, посвященные исследованию полуорганического кристалла гидрофосфитгуанилмочевины $(\text{NH}_2)_2\text{CNHCO}(\text{NH}_2)\text{H}_2\text{PO}_3$ (GUHP), показали, что этот нецентросимметричный кристалл обладает НЛО свойствами и может использоваться для генерации второй гармоники [2]. Спектроскопия вынужденного комбинационного рассеяния (ВКР) выявила высокую активность когерентных фотон - фононных взаимодействий в данном кристалле [3]. Дальнейшее изучение НЛО свойств GUHP было затруднено в связи с крайне низкой скоростью роста грани (001), что приводило к получению кристаллов только в виде тонких пластин, не позволяющих изготавливать образцы необходимых кристаллографических ориентаций.

В данной работе синтез растворов GUHP проводили кислотным гидролизом путем растворения в тридистиллированной воде дициандиамида ($\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4$) и фосфористой кислоты (H_3PO_3) по реакции (1).



Для определения концентрационных и температурных условий получения монокристаллов

GUHP было изучено фазообразование в системе $C_2H_4N_4 - H_3PO_3 - H_2O$ при 25 и 45 °С методом параллельных кристаллизаций (рис. 1 а). Определены ветви кристаллизации: исходного дициандиамида и GUHP. Определение граничных концентрационных условий со стороны фосфористой кислоты осложнено ее неограниченной растворимостью в воде при температурах исследования, поэтому в качестве надежно определенного граничного условия были приняты точки с максимальным содержанием фосфористой кислоты, для которой удалось определить фазовый состав равновесной твердой фазы. Результаты показали конгруэнтный характер растворимости GUHP, увеличение растворимости компонентов при совместном присутствии и положительный температурный коэффициент растворимости твердых фаз.



Исследование зависимости растворимости GUHP в воде от pH раствора выявило ее немонокотный характер: минимальная растворимость GUHP наблюдается при pH=3,6, что соответствует равновесному стехиометрическому значению (рис. 1 б). При отклонении pH от стехиометрического значения растворимости GUHP повышаются.

Также было установлено, что при отклонении pH от стехиометрического значения скорость роста грани (001) увеличивается, что приводит к существенному изменению габитуса кристаллов (рис. 2). Однако, из-за высокой устойчивости более кислых растворов к спонтанному зародышеобразованию, дальнейшие исследования роста кристаллов проводились при pH = 2,6 и ниже.

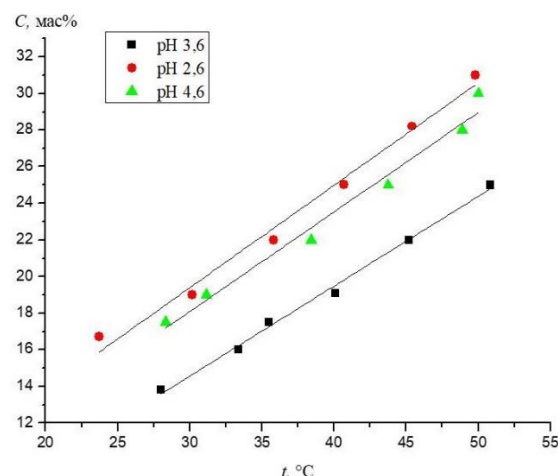


Рис.4. а) фазовая диаграмма системы $C_2H_4N_4 - H_3PO_3 - H_2O$ при 25 и 45 °С; б) температурные зависимости растворимости GUHP в воде при разных значениях pH раствора.

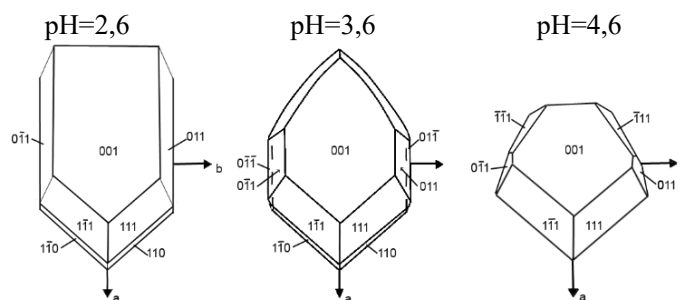


Рис. 5. Габитус кристаллов GUHP, выращенных при различных значениях pH раствора.

Рост кристаллов проводили методом контролируемого снижения температуры растворов в экспериментальных кристаллизаторах объемом до 2 л и интервале температур от 48 до 25 °С.

Многочисленные ростовые эксперименты с различными значениями pH и затравкой с верхней гранью (001) показали, что при pH=1,6 скорость роста грани (001) возрастает в 30 раз (Таблица 1), а также заметно сокращается количество включений в кристалле. Поэтому дальнейшие ростовые исследования были продолжены с этим значением pH.

После получения объемных кристаллов мы смогли изготовить затравочные кристаллы различной

ориентации. Оказалось, что ориентация затравочного кристалла (011) позволяет увеличить скорости роста остальных граней GUHP еще в 2 раза (Таблица 2). В результате были выращены монокристаллы GUHP размерами до $90 \times 35 \times 15 \text{ мм}^3$ (рис. 3).

Таблица 2. Скорости роста граней кристалла GUHP выращенных при различных значениях pH

pH	Нормальная скорость роста, мм/сут. ($\sigma \approx 0,3\%$)		
	$R_{(001)}$	$R_{(010)}$	$R_{(001)}$
1,6	3,85	0,85	0,32
2,6	2,10	0,25	0,22
3,6	0,80	1,00	0,01
4,6	0,30	0,88	0,05

Таблица 3. Скорости роста основных граней кристалла GUHP в зависимости от ориентации затравки

Верхняя грань затравки	Нормальная скорость роста, мм/сут. (pH=1,6 и $\sigma \approx 0,3\%$)		
	$R_{(100)}$	$R_{(010)}$	$R_{(001)}$
(001)	3,85	0,85	0,32
(011)	6,45	1,36	0,36
(111)	0,87	0,15	0,12



Рис.6. Внешний вид выращенного монокристалла GUHP.

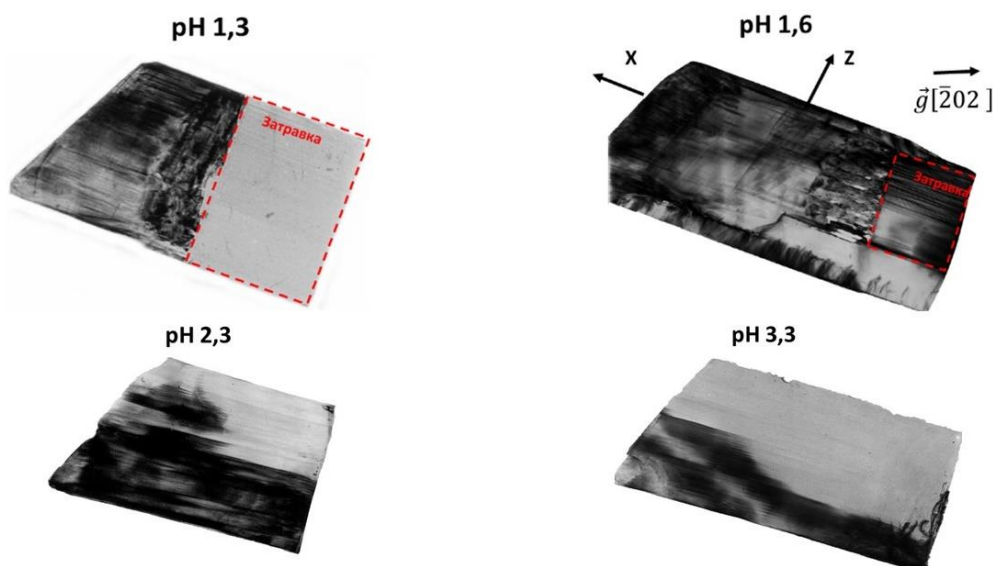


Рис.7. Рентгеновская топограмма (010)-срезы кристаллов GUHP выращенных при различных значениях pH раствора, $g[202]$.

Поскольку для изготовления оптических элементов необходимы данные о механических свойствах материала, нами впервые были выполнены измерения микротвердости основных кристаллографических плоскостей кристалла GUHP. Исследование проводилось методом Виккерса на цифровом твердоме KB 10S SA (KB Prueftechnik, Германия). На каждом образце набиралась статистика по нескольким локальным группам отпечатков, расстояние между которыми составляло 150- 250 мкм в зависимости от нагрузки (P). Микротвердость (H) рассчитывалась по стандартной формуле:

$$H = \frac{1,854 \cdot P}{d_m^2} (1)$$

где, $d_m = (d_1 + d_2)/2$, d_1 и d_2 – диагонали отпечатка.

Хорошо известно, что на свойства кристаллов, в том числе и нелинейно-оптические, существенное влияние оказывает их реальная структура. Поэтому для определения качества получаемых кристаллов впервые была проведена рентгеновская топография монокристаллов GUHP выращенных при различных значениях pH, которая проводилась по методу Ланга (рис. 4).

Оказалось, что кристаллы, выращенные из растворов с pH 1,3 и 1,6 менее напряженные, на топограммах различимы отдельные дислокации. При более высоких pH наблюдаются только напряженные области, что может быть вызвано различиями в параметрах решетки затравки и кристалла, поскольку все затравочные кристаллы были изготовлены из кристалла, выращенного из раствора с pH=1,6.

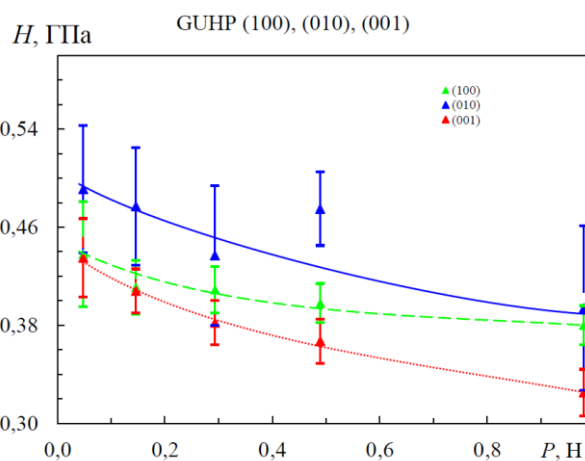


Рис.8. Микротвердость кристалла GUHP

Оказалось, что зависимость микротвердости от величины нагрузки имеет характерный вид для

кристаллических материалов и снижается с увеличением нагрузки (рис. 4). И хотя величина микротвердости GUHP невелика, она превосходит данную величину самого популярного органического кристалла для терагерцовых применений DAST (0,24 ГПа при 0,5 Н для плоскости (001)), и, например, сопоставима с таким кристаллом как OH1 (0,6 ГПа при 0,5 Н для плоскости (100)) [4-5]. При этом было обнаружено, что максимальные значения микротвердости характерны для плоскости спайности кристалла GUHP – (010).

Работа проведена в рамках выполнения государственного задания НИЦ «Курчатовский институт».

Список литературы

1. Beard, M.C. Terahertz spectroscopy / M. C. Beard, G. M. Turner, C. A. Schmuttenmaer // The Journal of Physical Chemistry B. – 2002. – Vol. 106. – № 29. – P. 7146-7159.
2. Fridrichová, M. Guanylurea (1+) hydrogen phosphite: a novel promising phase-matchable material for second harmonic generation / M. Fridrichová, I. Němec, I. Císařová, P. Němec // CrystEngComm. – 2010. – Vol. 12. – №. 7. – P. 2054-2056.
3. Kaminskii, A.A. et al. Stimulated Raman scattering in monoclinic non - centrosymmetric guanylurea (1+) hydrogen phosphite (GUHP) / A.A. Kaminskii, P. Becker, H. Rhee, O. Lux, A. Kaltenbach, H.J. Eichler, A. Shirakawa, H. Yoneda, I. Němec, M. Fridrichová, L. Bohatý // Physica status solidi (b). – 2013. – Vol. 250. – №. 9. – P. 1837 – 1856.
4. Gill, A.S. Thermal, optical, mechanical and dielectric properties of nonlinear optical crystal 4-methoxy benzaldehyde-N-methyl 4-stilbazolium tosylate / A.S.Gill, S.Kalainathan//Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2011. – Vol. 72. – №. 9. – P. 1002-1007.
5. Bharath, D. Dielectric, optical and mechanical studies of phenolic polyene OH1 organic electrooptic crystal / D.Bharath, S.Kalainathan//Optics & Laser Technology. – 2014. – Vol. 63. – P. 90-97.

УДК 541.6+544.1

Кордонская Ю.В., Тимофеев В.И., Марченкова М.А., Писаревский Ю.В., Дьякова Ю.А., Ковальчук М.В.

Установление кластера-прекурсора кристалла олигопептидазы В методом молекулярной динамики

Кордонская Юлия Владимировна – м.н.с.; yukord@mail.ru;

Дьякова Юлия Алексеевна – д.ф.-м.н., первый заместитель директора Центра по науке;

Ковальчук Михаил Валентинович – д.ф.-м.н., профессор, член-корр. РАН, директор Центра; НИЦ «Курчатовский институт», Россия, Москва, 123182, пл. академика Курчатова, д.1.

Тимофеев Владимир Игоревич – с.н.с.;

Марченкова Маргарита Александровна – к.ф.-м.н., с.н.с.;

Писаревский Юрий Владимирович – д.ф.-м.н., главный научный сотрудник, заведующий лабораторией;

Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Курчатова комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ "Курчатовский институт", Россия, Москва, 119333, ул. Ленинский пр., 59.

Известно, что перед белковой кристаллизацией в растворе образуются кластеры-прекурсора будущего кристалла. Анализ кристаллической структуры олигопептидазы В выявил четыре типа потенциальных кластеров-прекурсоров (димеров) ее кристалла. В настоящем исследовании с использованием молекулярно-динамического моделирования был определен наиболее стабильный тип димера. Таким образом, установлена форма димера, являющегося кластером-прекурсором кристалла олигопептидазы В.

Ключевые слова: молекулярная динамика, белковая кристаллизация, кластер-прекурсор

Identification of the precursor cluster of the oligopeptidase B crystal by molecular dynamics method

Kordonskaya Y.V.¹, Timofeev V.I.², Marchenkova M.A.², Pisarevsky Y.V.², Dyakova Y.A.¹, Kovalchuk M.V.¹

¹ National Research Centre "Kurchatov Institute", Moscow, Russian Federation

² Shubnikov Institute of Crystallography of Kurchatov Complex of Crystallography and Photonics of NRC "Kurchatov Institute", Moscow, Russian Federation

It is known that before protein crystallization, precursor clusters of the future crystal are formed in solution. Analysis of the crystal structure of oligopeptidase B revealed four types of potential precursor clusters (dimers) of its crystal. In the present study, the most stable type of dimer was determined using molecular dynamics simulations. Thus, the exact form of dimer that is the precursor cluster of the oligopeptidase B crystal has been determined.

Key words: molecular dynamics, protein crystallization, precursor cluster

Введение

Получение белковых кристаллов играет ключевую роль в понимании функций белков, а также в разработке новых лекарственных препаратов, поскольку структура белка, определяющая эти функции, чаще всего устанавливается с помощью рентгеноструктурного анализа, для применения которого требуются белковые кристаллы. Тем не менее, выращивание белковых кристаллов — сложный процесс, требующий значительных усилий и часто осуществляемый методом проб и ошибок. При создании методик определения оптимальных условий кристаллизации ключевую роль играют исследования механизмов кристаллизации белков и характеристик белковых кристаллов.

В работах [1–3] с использованием метода малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) было выявлено, что кристаллизационные растворы ряда белков содержат соответствующие белковые олигомеры (так называемые кластеры-прекурсоры), предположительно схожие или идентичные структурам в белковых кристаллах. В [4] доказано, что образование олигомеров лизоцима в растворе является необходимым (хотя и недостаточным) условием его кристаллизации, что указывает на первостепенное значение кластеров-прекурсоров в процессе кристаллизации белков. Таким образом,

изучение этих кластеров представляет особый интерес для понимания процесса кристаллизации белков, разработки методов оптимизации поиска условий кристаллизации и улучшения качества белковых кристаллов.

Метод МУРР позволяет определить размер кластера-прекурсора, то есть количество молекул белка в его составе (димер, тример, тетрамер и т. д.). В то же время, олигомеры, которыми можно покрыть весь кристалл путём только трансляции и поворотов, выделяются из кристаллической структуры различными способами. Это означает, что с помощью МУРР, как правило, возможно установить набор потенциальных единиц роста кристалла, из которого лишь один тип олигомера (конкретной формы) является кластером-прекурсором. Для выяснения формы кластера-прекурсора кристалла и изучения его характеристик неоднократно использовался метод молекулярной динамики (МД) [5–9].

Так, с помощью МУРР в кристаллизационном растворе лизоцима (для тетрагональной сингонии) были обнаружены димеры и октамеры, а тетрамеров и гексамеров не наблюдалось [1, 2]. После чего метод МД позволил установить форму октамера, образующегося в кристаллизационном растворе лизоцима [10]. Аналогично, с использованием МУРР для кристалла аминотрансферазы было показано, что

его кластеры-прекурсоры являются додекамерами [11]; для протеиназы К – димерами [12]; для термолизина – гексамерами [13]. Затем с помощью МД для протеиназы К и термолизина была установлена форма димера и гексамера соответственно [14,15].

В настоящей работе для того, чтобы определить форму кластера-прекурсора кристалла олигопептидазы В, в кристаллизационном растворе была смоделирована МД 4-х возможных структур единиц роста этого белка (рис. 1), на основе чего установлена наиболее стабильная.

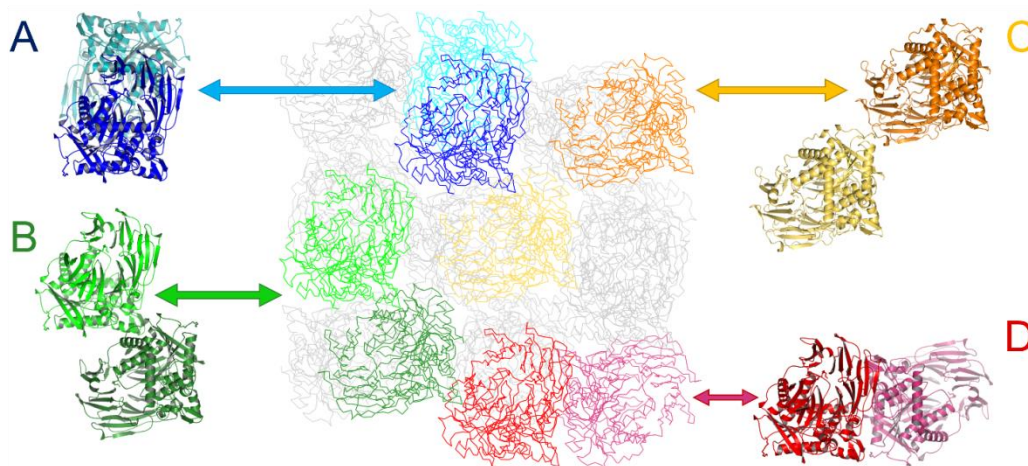


Рис.1. Фрагмент кристалла олигопептидазы В (в центре) и выделенные из него потенциальные кластеры-прекурсоры (димеры А-Д).

Экспериментальная часть

Используя кристаллическую структуру олигопептидазы В (PDB ID: 8ONO) ромбической сингонии с пр. гр. $P2_12_12_1$, мы построили атомистическую модель потенциальных кластеров-прекурсоров данного кристалла. Все существующие типы кристаллических контактов между молекулами белка (то есть между мономерами в составе димера) определили с помощью сервера PISA [16]. Используя программу PyMOL [17], воссоздали фрагмент кристаллической структуры олигопептидазы В и выделили из него димеры, найденными PISA. Из получившихся моделей димеров удалили молекулы воды, но оставили соединения спермина (5 молекул на мономер).

Состояния протонирования аминокислотных остатков при pH 5.5 (соответствующее pH буфера кристаллизационного раствора для кристалла с PDB ID: 8ONO) мы определяли с помощью сервера PROPKA версии 3.4.1 [18]. Все расчёты выполняли с использованием пакета GROMACS (выпуск 2021 [19]) в силовом поле Amber ff99SB-ILDN [20] с улучшенными по сравнению с полем Amber ff99SB параметрами торсионных потенциалов нескольких аминокислот.

Димеры помещали в центр кубических ячеек моделирования с периодическими граничными условиями, так чтобы расстояние между гранью ячейки и атомами белка не превышало 1 нм. Ячейки сольватировали 4-сайтовой моделью воды TIP4P-Ew, разработанной для применения методов суммирования по Эвальду [21]. Затем молекулы воды заменяли ионами осадителя (сульфата лития), так

чтобы его итоговая концентрация в растворе составляла 0.2 М, в соответствии с условиями кристаллизации. Пространственную структуру иона SO_4^{2-} получили из модуля PLMD (Peptide Ligand Molecular Dynamics) пакета MDAnalysis [22, 23], а его топологию сгенерировали с помощью алгоритма Antechamber [24]. Суммарный заряд каждой ячейки нейтрализовали путем добавления в ячейку незначительного количества ионов Cl^- для возможности использования метода PME [25].

Перед началом расчётов продуктивной МД проводили минимизацию энергии моделируемых систем методом наискорейшего спуска, пока максимальная сила на атом не становилась менее 1000 кДж/(М·нм). Затем ячейки в течение 100 пс термостатировали с применением термостата «V-rescale» [26] в NVT ансамбле и в течение 100 пс баростатировали с использованием баростата Парринелло–Рамана [27] в NPT ансамбле. Расчёты продуктивной МД проводили в NPT ансамбле, термостате «V-rescale» и баростате Парринелло–Рамана. Уравнения движения интегрировали с применением стандартного алгоритма leap-frog с шагом 2 фс [28]. Энергию нековалентных связей вычисляли только для атомов, находящихся на расстоянии не более 1 нм друг от друга. Для вычисления дальних электростатических взаимодействий применяли алгоритм PME [25] с кубической интерполяцией и шагом сетки в обратном пространстве 0.16 нм. Длины связей димеров поддерживали постоянными методом LINCS [29]. Моделирование продуктивной МД каждого типа

димера выполнялось в течение 100 нс при температуре 4 °С.

При анализе полученных результатов разрыв молекул олигопептидазы В, происходящий из-за периодичности ячейки, исключали с помощью команды *gmx trjconv* с опцией *-pbc nojump*. Затем траектории атомов выравнивали по их исходному

положению командой *gmx trjconv* с флагом *-fit rot + trans*. Значения RMSF (среднеквадратичные флуктуации), RMSD (среднеквадратичные отклонения от референсной структуры) и R_g (радиус гирации) вычисляли только для атомов C_α , выполняя команды *gmx rmsf*, *gmx rms* и *gmx gyrate* соответственно.

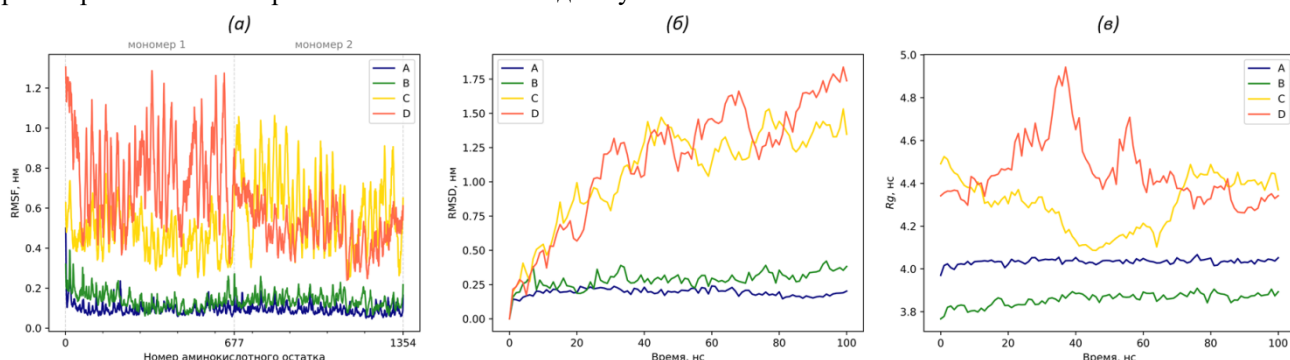


Рис. 2. Значения RMSF (а), RMSD (б) и R_g (в) атомов C_α потенциальных кластеров-прекурсоров (димеров А-Д) кристалла олигопептидазы В в кристаллизационном растворе. Наименьшие изменения структуры на всех графиках наблюдаются у димера А.

С помощью графика RMSF (рис. 2а) атомов C_α мы оценивали гибкость полипептидной цепи, поскольку они указывают на степень отклонения каждого атома C_α от его среднего положения в течение всего периода моделирования. Высокие значения RMSF и широкий диапазон этих значений свидетельствуют о нестабильности белка. График RMSD (рис. 2б) отражает изменения в структуре белка во время молекулярной динамики. Мерой компактности димера служил радиус гирации R_g (рис. 2в).

Из рис. 1а-б видно, что значения RMSF и RMSD для димера А заметно ниже, чем для остальных димеров. Это указывает на то, что атомы димера А имеют меньшие амплитуды колебаний вокруг средних и начальных положений по сравнению с димерами В-Д, структура которых с течением времени становилась менее стабильной и не успела достичь равновесия к концу моделирования (100 нс). Кроме того, из рис. 1в следует, что объём димера А оставался наиболее близким к своему первоначальному значению среди всех остальных типов димеров.

Таким образом, оценка стабильности димеров по результатам моделирования МД свидетельствует о том, что наиболее вероятной формой кластера-прекурсора олигопептидазы В является димер А, так как он имеет наиболее устойчивую структуру по сравнению с остальными димерами.

Заключение

В результате моделирования молекулярной динамики четырех типов димеров, выделенных из кристаллической структуры олигопептидазы В, установлено, что наименее изменчивую структуру и объём имеет димер типа «А». Следовательно, димер А является наиболее вероятной формой кластера-прекурсора кристалла олигопептидазы В.

Работа была выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования «Комплекс моделирования и обработки данных

исследовательских установок мега-класса» НИЦ «Курчатовский институт», <http://ckp.nrcki.ru/>.

Выполнено в рамках выполнения государственного задания НИЦ «Курчатовский институт» в части моделирования молекулярной динамики димеров олигопептидазы В и Соглашения с Минобрнауки РФ от “12” октября 2021 г. № 075-15-2021-1362 (продолжение) в части обработки и анализа результатов компьютерного моделирования.

Список литературы

1. Kovalchuk M. V., Blagov A.E., Dyakova Y.A., et al. // Cryst Growth Des. 2016. V. 16. № 4. P. 1792–1797. DOI: 10.1021/acs.cgd.5b01662.
2. Marchenkova M.A., Volkov V. V., Blagov A.E., et al. // Crystallography Reports. 2016. V. 61. № 1. P. 5–10. DOI: 10.1134/S1063774516010144.
3. Boikova A.S., D'yakova Y.A., Il'ina K.B., et al. // Crystallography Reports. 2017. V. 62. № 6. P. 876–881. DOI: 10.1134/S1063774517060074.
4. Marchenkova M.A., Boikova A.S., Ilina K.B., et al. // Acta Naturae. 2023. V. 15. № 1. P. 58. DOI: 10.32607/ACTANATURAE.11815.
5. Meinhold L., Smith J.C. // Proteins: Structure, Function, and Bioinformatics. 2007. V. 66. № 4. P. 941–953. DOI: 10.1002/PROT.21246.
6. Meinhold L., Merzel F., Smith J.C. // Phys Rev Lett. 2007. V. 99. № 13. P. 138101. DOI: 10.1103/PHYSREVLETT.99.138101.
7. Cerutti D.S., Freddolino P.L., Duke R.E., Case D.A. // J Phys Chem B. 2010. V. 114. № 40. P. 12811. DOI: 10.1021/JP105813J.
8. Cerutti D.S., Le Trong I., Stenkamp R.E., Lybrand T.P. // Biochemistry. 2008. V. 47. № 46. P. 12065–12077. DOI: 10.1021/BI800894U/SUPPL_FILE/BI800894U_SI_001.PDF.
9. Schnieders M.J., Fenn T.D., Pande V.S., Brunger A.T. // Acta Crystallogr D Biol Crystallogr. 2009. V. 65. №

9. P. 952–965. DOI: 10.1107/S0907444909022707/DZ5164SUP2.PDF.
10. Kordonskaya Y. V., Timofeev V.I., Dyakova Y.A., et al. // Crystallography Reports. 2018. V. 63. № 6. P. 947–950. DOI: 10.1134/S1063774518060196.
11. Marchenkova M.A., Konarev P. V., Rakitina T. V., et al. // J Biomol Struct Dyn. 2020. V. 38. № 10. P. 2939–2944. DOI: 10.1080/07391102.2019.1649195.
12. Boikova A.S., D'yakova Y.A., Il'ina K.B., et al. // Crystallography Reports. 2018. V. 63. № 6. P. 865–870. DOI: 10.1134/S1063774518060068.
13. Kovalchuk M. V., Boikova A.S., Dyakova Y.A., et al. 2019. V. 37. № 12. P. 3058–3064. DOI: 10.1080/07391102.2018.1507839.
14. Kordonskaya Y. V., Timofeev V.I., Marchenkova M.A., Konarev P. V. // Crystals (Basel). 2022. V. 12. № 4. P. 484. DOI: 10.3390/CRYST12040484.
15. Kordonskaya Y. V., Timofeev V.I., Dyakova Y.A., et al. // Mendelev Communications. 2023. V. 33. № 2. P. 225–227. DOI: 10.1016/J.MENCOM.2023.02.024.
16. Krissinel E., Henrick K. // J Mol Biol. 2007. V. 372. № 3. P. 774–797. DOI: 10.1016/J.JMB.2007.05.022.
17. Schrödinger L. 2015. DOI: 10.1007/s13398-014-0173-7.2.
18. Dolinsky T.J., Nielsen J.E., McCammon J.A., Baker N.A. // Nucleic Acids Res. 2004. DOI: 10.1093/nar/gkh381.
19. Van Der Spoel D., Lindahl E., Hess B., et al. 2005. V. 26. № 16. P. 1701–1718. DOI: 10.1002/jcc.20291.
20. Lindorff-Larsen K., Piana S., Palmo K., et al. // Proteins: Structure, Function and Bioinformatics. 2010. V. 78. № 8. P. 1950–1958. DOI: 10.1002/prot.22711.
21. Horn H.W., Swope W.C., Pitera J.W., et al. // Journal of Chemical Physics. 2004. V. 120. № 20. P. 9665–9678. DOI: 10.1063/1.1683075.
22. Michaud-Agrawal N., Denning E.J., Woolf T.B., Beckstein O. // J Comput Chem. 2011. V. 32. № 10. P. 2319–2327. DOI: 10.1002/JCC.21787.
23. Gowers R.J., Linke M., Barnoud J., et al. // PROC. OF THE 15th PYTHON IN SCIENCE CONF. 2016.
24. Sousa Da Silva A.W., Vranken W.F. // BMC Res Notes. 2012. V. 5. № 1. P. 1–8. DOI: 10.1186/1756-0500-5-367/FIGURES/3.
25. Essmann U., Perera L., Berkowitz M.L., et al. // J Chem Phys. 1995. V. 103. P. 8577–8592. DOI: 10.1063/1.470117.
26. Berendsen H.J.C., Postma J.P.M., Van Gunsteren W.F., et al. // J Chem Phys. 1984. V. 81. № 8. P. 3684–3690. DOI: 10.1063/1.448118.
27. Parrinello M., Rahman A. // J Chem Phys. 1982. V. 76. № 5. P. 2662–2666. DOI: 10.1063/1.443248.
28. Van Gunsteren W.F., Berendsen H.J.C. // Mol Simul. 1988. V. 1. № 3. P. 173–185. DOI: 10.1080/08927028808080941.
29. Hess B., Bekker H., Berendsen H.J.C., Fraaije J.G.E.M. // J Comput Chem. 1997. V. 18. P. 1463–1472. DOI: 10.1002/(SICI)1096-987X(199709)18:12<1463::AID-JCC4>3.0.CO;2-H.

УДК 543.4; 538.97

Крюкова А.Е., Конарев П.В., Волков В.В.

Моделирование распределений наночастиц от изотропных систем по данным малоуглового рентгеновского рассеянияКрюкова Алёна Евгеньевна - к.ф.-м.н., н.с., e-mail: KrukovaAE@yandex.ru.

Конарев Петр Валерьевич - к.ф.-м.н., с.н.с.,

Волков Владимир Владимирович - д.х.н., г.н.с.

Курчатовский комплекс кристаллографии и фотоники НИЦ «Курчатовский институт»,

Россия, 119333, Москва, Ленинский проспект, д. 59

Метод малоуглового рентгеновского рассеяния позволяет исследовать сложные многокомпонентные полидисперсные системы, в частности определять распределения частиц по размерам. В работе представлена оценка границ устойчивости восстановления решения задачи определения объемных распределений частиц по размерам от полидисперсной системы вытянутых цилиндрических частиц по данным малоуглового рассеяния. Показано, что диапазон области стартовых значений параметров, с которых возможно восстановление правильного решения становится шире при наличии пуассоновского шума и сужается при добавлении гауссовского шума.

Ключевые слова: малоугловое рентгеновское рассеяние, распределение частиц по размерам, изотропные системы

Modelling of nanoparticles distributions from isotropic systems using small-angle X-ray scattering data

Kryukova A.E., Konarev P.V., Volkov V.V.

Kurchatov complex of crystallography and photonics NRC “Kurchatov Institute”, Moscow, Russia

The X-ray small-angle scattering makes it possible to study complex multicomponent polydisperse systems, in particular, to determine the particle size distributions. The stability limits of the solution for the problem of restoring volume size distributions of particles from the polydisperse system of elongated cylindrical particles using small-angle scattering data were evaluated. It is shown that the range of starting parameter values, from which the recovery of the correct solution is still possible, becomes wider in the presence of Poisson noise and it is narrowed after addition of Gaussian noise.

Keywords: small-angle X-ray scattering, particle size distribution, isotropic systems

Введение

Метод малоуглового рассеяния (МУР) рентгеновских лучей и нейтронов является одним из самых востребованных структурных методов, позволяющих качественно и количественно исследовать упорядоченные, частично упорядоченные и неупорядоченные системы с размерами неоднородностей 1-200 нм, и это возможно без специальных требований к подготовке образцов. Метод МУР широко используется в физике, биологии, медицине, материаловедении, различных отраслях промышленности для анализа как моно-, так и полидисперсных систем. Основная задача МУР при исследовании таких систем состоит в определении функций распределений рассеивающих объектов по размерам. Несмотря на существующие методы анализа, интерпретация данных рассеяния от полидисперсных систем остается сложной задачей из-за неоднозначности получаемых результатов.

В настоящее время существует несколько методов определения функции распределения частиц по размерам, в частности, реализованных в программах GNOM [1] и MIXTURE [2], они входят в пакет программ ATSAS [3] и применяются во всем мире. Эти программы имеют определенные ограничения, поэтому использование каждой из них в отдельности не всегда позволяет получать устойчивые решения, свободные от артефактов.

В программе прямого поиска распределения методом регуляризации GNOM в качестве формфактора используются только один тип частиц, чаще всего – сферы. Но если изменить тип частиц, например, на цилиндры, то задача становится более неопределенной, так как увеличивается число параметров модели – к радиусу добавляется длина частицы. Кроме того, в области малых размеров возможны артефакты из-за ограничений на кривизну контура распределения. Также решению свойственны артефакты в виде паразитных осцилляций из-за эффектов обрыва как кривой рассеяния, так и ограничения на максимальный размер частиц. С другой стороны, в программе MIXTURE, которая аппроксимирует распределение суперпозицией априори гладких функций, есть возможность задавать до 10 различных компонент (форму частиц в которых описывают простыми геометрическими телами) и учитывать межчастичное взаимодействие. Однако неоднозначность решения при этом возрастает. И если об исследуемой системе заранее ничего не известно, для каждой компоненты приходится эмпирически подбирать коридоры значений параметров модели, что зачастую затрудняет поиск правильного решения.

В данной работе представлены результаты анализа данных малоуглового рассеяния от полидисперсной системы вытянутых цилиндрических частиц на устойчивость решения

обратной задачи. Построены контурные графики устойчивости при варьировании шести пар параметров (радиусов цилиндрических частиц, их полидисперсностей и объемных долей) для теоретической модельной системы, состоящих из двух типов вытянутых цилиндров с фиксированными длинами частиц.

Методы расчета интенсивности малоуглового рассеяния от многокомпонентной полидисперсной системы

В общем случае, интенсивность рассеяния многокомпонентной системы, если не учитывать межчастичную интерференцию, можно представить в следующем виде:

$$I(s) = \sum V_k I_k(s) \quad (1)$$

где суммирование проводится по разным компонентам (системам частиц одинаковой формы с заданным видом распределения), V_k – относительная объемная доля k -ого компонента, $I_k(s)$ – интенсивность k -ого компонента, $s = (4\pi/\lambda) \sin(\theta)$ – модуль вектора рассеяния, 2θ – угол рассеяния, λ – длина волны.

Для полидисперсной системы взаимодействующих частиц, интенсивность каждого компонента:

$$I_k(s) = \int D_k(R) v_k(R) [\Delta\rho_k(R)]^2 i_{0k}(s, R) S_k(s, R) dR \quad (2)$$

где R – размер частицы, k – индекс компонента, $D_k(R)$ – нормированное объемное распределение частиц по размеру для k -ого компонента (в работе использовали распределение Шульца), $v_k(R)$ – эффективный объем частицы в k -ом компоненте, $\Delta\rho_k(R)$ – контраст электронной плотности, $i_{0k}(s, R)$ – нормированная интенсивность рассеяния от частицы (формфактор), $S_k(s, R)$ – структурный фактор для данного компонента, ответственный за межчастичную интерференцию. В настоящей работе эффектом межчастичной интерференции пренебрегали в предположении низкой концентрации раствора, $S_k(s) = 1$.

Алгоритм, использующий формулы (1) – (2), реализован в программе MIXTURE [2]. Критерием качества решения системы служит значение невязки χ^2 , которое в результате поиска распределения частиц по размерам минимизируется:

$$\chi^2 = \frac{1}{N-1} \sum_{j=1}^N \left[\frac{I(s_j) - c I_{calc}(s_j)}{\sigma(s_j)} \right]^2 \quad (3)$$

где N – число экспериментальных точек, c – шкалирующий коэффициент, $I(s_j)$ и $I_{calc}(s_j)$ – экспериментальная и рассчитанная интенсивности соответственно, $\sigma(s_j)$ – экспериментальная ошибка, соответствующая модулю вектора рассеяния s_j .

В программе MIXTURE для поиска решения используется квазиньютоновский градиентный метод в варианте Бройдена–Флетчера–Гольдфарба–Шанно [4] с простыми ограничениями на параметры (от англ. Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno algorithm, далее – BFGS).

Анализ теоретических данных малоуглового рассеяния от системы вытянутых цилиндрических частиц

В ходе работы было проведено моделирование с помощью программы MIXTURE для теоретической модельной системы, состоящей из двух цилиндров с радиусами R_1 и R_2 , которые имеют полидисперсности dR_1 и dR_2 , объемные доли V_1 и V_2 , а также разные фиксированные длины L_1 и L_2 (табл. 1),

- без шума
- с добавлением 25% уровня относительного шума, отвечающего распределению Гаусса
- с добавлением 25% уровня относительного шума, отвечающего распределению Пуассона

Таблица 1. Параметры теоретической системы вытянутых цилиндрических наночастиц

	V , онос. ед.	L , нм	R , нм	dR , нм
Меньшие частицы	$V_1 = 0.75$	$L_1 = 150$	$R_1 = 30$	$dR_1 = 2$
Большие частицы	$V_2 = 0.25$	$L_2 = 300$	$R_2 = 60$	$dR_2 = 10$

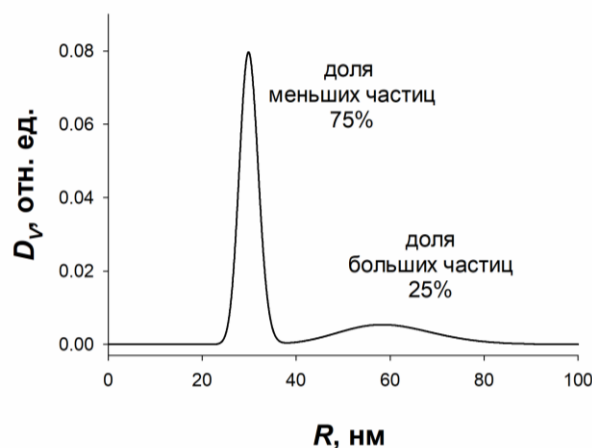
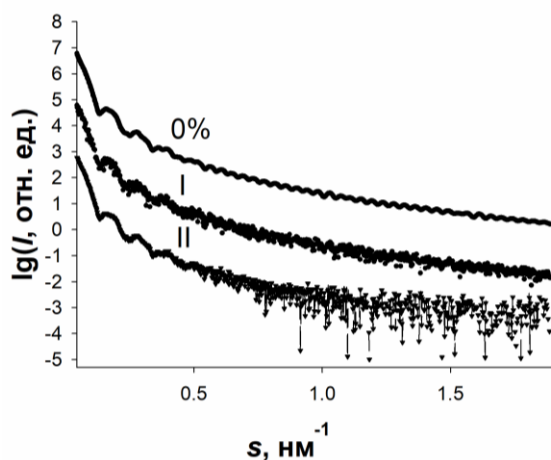


Рис. 1. (а) Кривые малоуглового рассеяния с относительным уровнем шума 0% и 25% (кривая типа I – гауссовское распределение шума, кривая типа II – пуассоновское распределение шума). (б) Объемное распределение по размерам цилиндрических частиц, восстановленное программой MIXTURE.

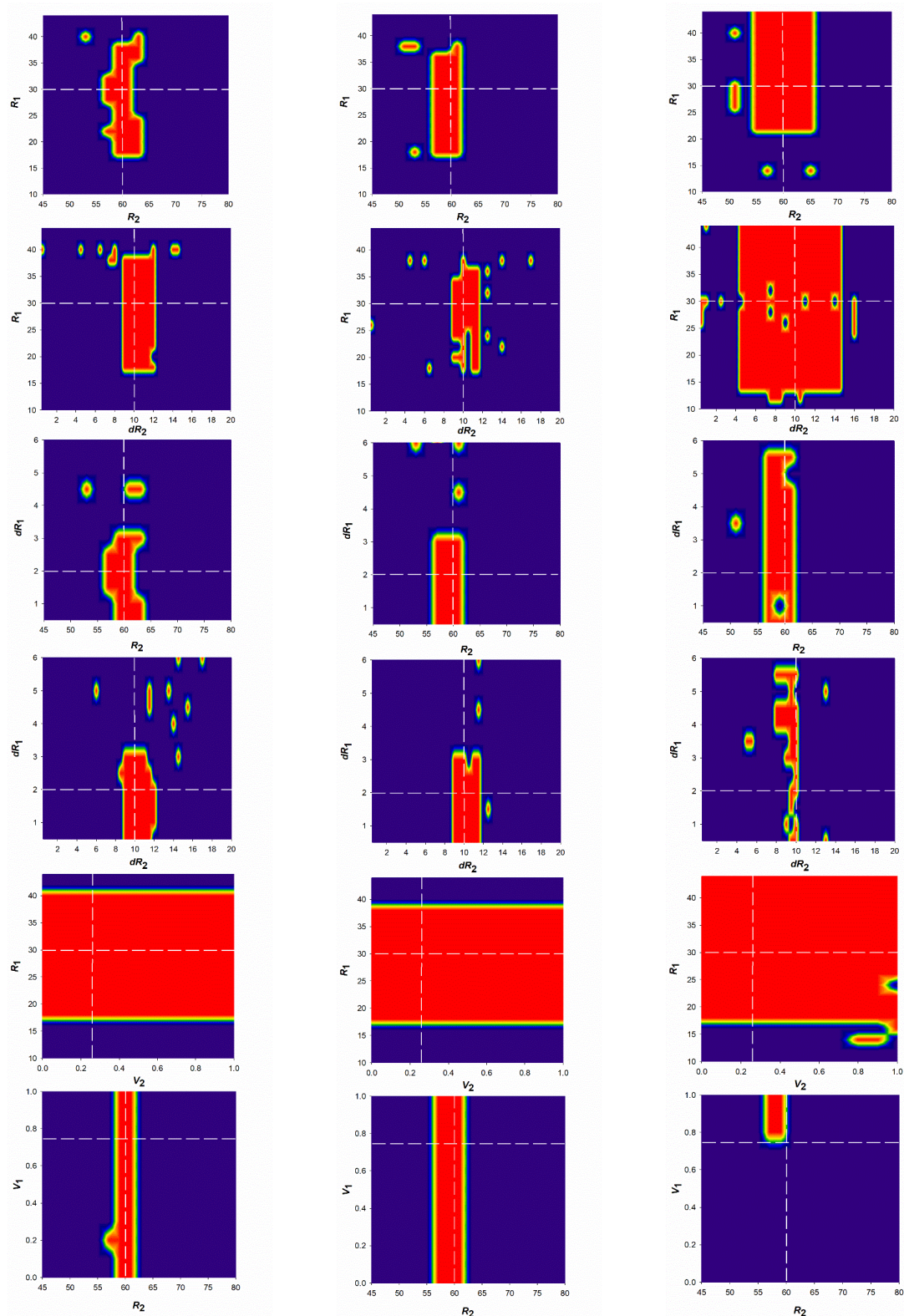


Рис. 2. Контурные графики устойчивости восстановлений решений для теоретических систем цилиндрических частиц. 1 колонка – для кривой без шума, 2 колонка – для кривой с 25% гауссовским шумом, 3 колонка – для кривой с 25% пуассоновским шумом. Для пар параметров: (R_1, R_2) , (R_1, dR_2) , (dR_1, R_2) , (dR_1, dR_2) , (R_1, V_2) , (V_1, R_2) . Пунктирной линией отмечены значения параметров, восстановленные программой MIXTURE. Область красного цвета соответствует нахождению «оптимального» решения, область синего цвета соответствует всем остальным решениям.

Параметры, описывающие систему, поочередно изменялись в широком диапазоне при фиксированных значениях остальных параметров, и при этом исследовалась возможность восстановления правильного решения программой MIXTURE. Кроме того, к наборам теоретических данных добавлялся шум

с относительным уровнем 25%, отвечающий распределениям Гаусса и Пуассона (рис.1).

Выбор шумовых распределений объясняется следующими факторами: случай пуассоновского распределения шума соответствует малоугловым измерениям с использованием детекторов – счетчиков квантов. Гауссово распределение иногда используют

как предельный случай для моделирования шумов детекторов с большим собственным шумом. Как видно из рис. 1, в случае пуассоновского распределения дисперсия шумов данных становится заметной только в области больших углов ($s > 0.5 \text{ nm}^{-1}$), тогда как в случае гауссовского распределения шумы на кривой МУР заметны во всем диапазоне углов. На практике случай I (распределение Гаусса) может соответствовать сильно разбавленным образцам (с концентрацией белка в растворе меньше 0.5–1.0 мг/мл), исследуемым, например, с использованием онлайн-хроматографии, случай II (распределение Пуассона) – умеренно разбавленным образцам (с концентрацией белка 3.0–5.0 мг/мл) и стандартной схеме измерений.

На основе полученных данных построены двумерные контурные графики границ стартовых значений параметров распределений, обеспечивающих сходимость к правильному решению (далее – контурные графики устойчивости) и представлены на рис.2.

Если в результате моделирования с помощью программы MIXTURE, найденные значения параметров отличались от исходных более, чем на 5%, то такому решению присваивался статус «неудача» (области синего цвета), если найденные параметры находились в пределах 5% от заданных, это соответствовало «успешному» нахождению решения (области красного цвета). Уровень отклонений выбран 5%, так как изменения в значениях χ^2 для найденных решений оказались незначительными и соответствовали хорошему приближению данных. Пунктирной линией отмечены теоретические значения параметров из табл.1.

Области нахождения правильных решений зависят как от конкретной пары варьируемых параметров, так и от наличия дополнительного шума в данных. Они образуют достаточно сложные границы фрактального вида, с отдельными «очагами» неустойчивости внутри данных диапазонов, что свидетельствует о разной чувствительности метода минимизации к определенным параметрам модели.

Заключение

По результатам теоретического моделирования были получены оценки диапазона для параметров, при которых восстановление распределения частиц по размерам возможно (для теоретических кривых без шума, и с добавлением 25% гауссовского и пуассоновского шумов). Показано, что диапазон области стартовых значений параметров, с которых возможно восстановление правильного решения становится шире при наличии пуассоновского шума и сужается при добавлении гауссовского шума. Полученные результаты дополняют информацию об устойчивости решений обратной задачи восстановления распределения частиц по размерам для полидисперсных систем сферических частиц [5].

В дальнейшем будут проведены исследования для теоретических полидисперсных систем сплюснутых цилиндрических частиц. Результаты моделирования будут проверены на реальных экспериментальных данных от растворов наночастиц (аэрогели, микроэмульсии). Кроме того, с целью поиска наиболее

эффективного алгоритма для исследования цилиндрических частиц, будут применены различные итерационные методы в алгоритме программы MIXTURE, такие как метод моделирования отжига [6] и поэтапное сочетание метода BFGS и метода моделирования отжига [7]. А также подходы и методы, используемые в настоящее время при исследовании полидисперсных систем: постулирование аналитического распределения методами нелинейных наименьших квадратов, реализованного в программах MIXTURE/POLYMIX (POLYMIX – это более быстрый вариант MIXTURE, имеет ту же целевую функцию, но работает по алгоритму Левенберга-Марквардта [8]), метод линейных наименьших квадратов (в том числе с регуляризацией по Тихонову) [9], реализованный в программе GNOM [1], а также прямой поиск распределения частиц по размерам в виде гистограммы методами нелинейных наименьших квадратов, реализованный в программе VOLDIS [10].

Работа проведена в рамках выполнения государственного задания НИЦ «Курчатовский институт».

Список литературы

1. Svergun D. I. Determination of the regularization parameter in indirect-transform methods using perceptual criteria // J. Appl. Cryst. – 1992. – Т. 25. – С. 495-503.
2. Konarev P. V., Volkov, V.V., Sokolova, A. V., Koch, M. H. J., Svergun, D.I. PRIMUS - a Windows-PC based system for small-angle scattering data analysis // J. Appl. Cryst. – 2003. – Т. 36. – С. 1277-1282.
3. Manalastas-Cantos K., Konarev, P. V., Hajizadeh, N. R., Kikhney, A.G., Petoukhov, M. V., Molodenskiy, D. S., Panjkovich, A., Mertens, H. D. T., Gruzinov, A., Borges, C., Jeffries, C. M., Svergun, D. I., Franke, D. ATSAS 3.0: expanded functionality and new tools for small-angle scattering data analysis // J. Appl. Cryst. – 2021. – Т. 54, № 1. – С. 343-355.
4. Practical Optimisation. / Gill P. E., Murray, W., Wright, M.H.: London:Academic Press, 1981.
5. Крюкова А. Е., Конарев, П. В., Волков, В. В. Исследование устойчивости решений при анализе полидисперсных систем методом малоуглового рассеяния // Кристаллография. – 2018. – Т. 63, № 1. – С. 32-37.
6. Kirkpatrick S., Gelatt, C. D., Jr., Vecchi, M. P. Optimization by simulated annealing // Science. – 1983. – Т. 220. – С. 671-680.
7. Крюкова А. Е., Конарев, П.В., Волков, В.В. Поиск эффективного алгоритма для восстановления решений при анализе данных малоуглового рассеяния от раствора кремнезоля // Кристаллография. – 2021. – Т. 66, № 5. – С. 730-737.
8. The Levenberg-Marquardt Algorithm, Implementation and Theory: Springer-Verlag G. A. W. – Berlin, 1978.
9. Solution of ill Posed Problems. / Tikhonov A. N., Arsenin, V. Ya. – New York: Wiley, 1977. – 258 с.
10. Volkov V. V. VOLDIS: A Direct Search for the Size Distribution of Nanoparticles from Small-Angle Scattering Data and Stability of the Solution // Crystals. – 2022. – Т. 12. – С. 1659.

УДК 532.6:544.2/7: 54-14/-16: 548.3/5

Кулишов А.А., Лясникова М.С., Каримов Д.Н., Постников В.А., Волошин А.Э.

Оптические и сцинтилляционные свойства кристалла пара-терфенилаКулишов Артем Андреевич - кандидат физико-математических наук, научный сотрудник,
kulishov.a@crys.ras.ru.

Лясникова Мария Сергеевна - младший научный сотрудник;

Каримов Денис Нуриманович - кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник;

Постников Валерий Анатольевич – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник;

Волошин Алексей Эдуардович – доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник;

Отделение Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ "Курчатовский институт",

Россия, 117342, г. Москва, ул. Бутлерова, 17а

*Кристаллы на основе коротких сопряженных молекул представляют огромный интерес как сцинтилляционные детекторы. В работе представлены результаты исследования оптико-люминесцентных и сцинтилляционных свойств выращенных из расплава монокристаллов пара-терфенила с целью использования их в качестве элемента сцинтилляционного детектора.**Ключевые слова: пара-терфенил, рост кристаллов, расплав, органические монокристаллы, органические сцинтилляторы.***Optical and scintillation properties of para-terphenyl crystal**

Kulishov A.A., Lysanikova M.S., Karimov D.N., Postnikov V.A., Voloshin A.E.

National Research Centre "Kurchatov Institute", Moscow, Russian Federation

*Crystals based on short conjugated molecules are of great interest as scintillation detectors. The work presents the results of a study on the optical-luminescent and scintillation properties of melt grown monocrystals para-terphenyl for their potential use as a component of a scintillation detector.**Keywords: para-terphenyl, crystal growth, melt, organic single crystals, organic scintillators.***Введение**

Кристаллы органических люминофоров являются эффективными сцинтилляционными материалами для детектирования α -, β -излучений и быстрых нейтронов на фоне γ -излучения в связи с их низким атомным номером ($Z_{\text{eff}} \sim 7$), а также могут представлять интерес для оценки биологического воздействия в дозиметрии. Их важным достоинством является малое время высвечивания (~ 1 нс) по сравнению с неорганическими сцинтилляторами (~ 10 и более нс) [1, 2]. Также органические сцинтилляторы обладают высокой прозрачностью к собственной люминесценции [2, 3]. Для получения монокристаллов органических люминофоров широко применяется метод Бриджмена, как один из наиболее простых. С помощью данного метода были получены монокристаллы многих известных органических люминофоров [4]. Среди органических люминофоров пара-терфенил известен как материал с высоким квантовым выходом люминесценции, малым временем высвечивания [2, 5] и высокой термической и химической стабильностью [6].

В настоящей работе представлены результаты исследования оптико-люминесцентных и сцинтилляционных свойств при воздействии гамма- и рентгеновского излучений выращенного из расплава методом Бриджмена монокристалла пара-терфенила.

Экспериментальная часть

Кристаллы пара-терфенила выращивали из расплава методом Бриджмена. Из полученного кристалла для исследований был изготовлен элемент размером (15×18×3 мм) (рис. 1.) Спектр пропускания

монокристаллических элементов измеряли на спектрофотометре Cary 300 UV-Vis. Спектры рентгенолюминесценции снимали в диапазоне от 200 до 650 нм при непрерывном облучении с использованием монохроматора МДР-2 с решеткой на 1200 штрихов/мм и счетной головкой Hamamatsu H8259-01 в качестве приемника излучения. Установка для измерения световыхода собрана по стандартной схеме сцинтилляционного гамма-спектрометра. Для облучения сцинтиллятора используются образцовые спектрометрические гамма-источники на изотопах Na-22, Cs-137 и Am-241. Установки для измерения рентгенолюминесценции и световыхода сцинтиллятора разработаны в ФГАОУ ВО СПбПУ.

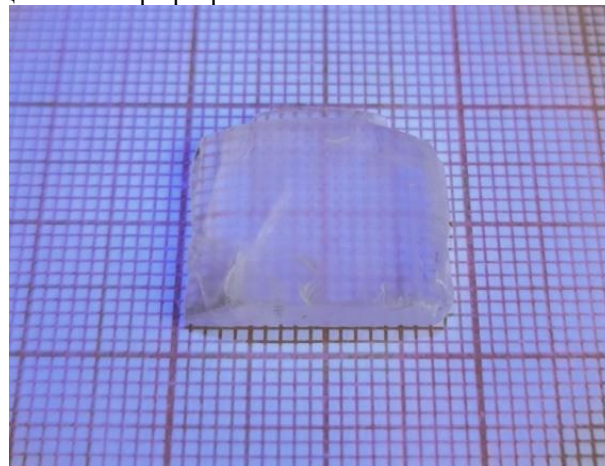


Рис. 1. Изображение монокристаллического элемента пара-терфенила.

Спектр пропускания монокристаллического элемента из *пара*-терфенила приведен на рис. 2. Спектр характерен ярко выраженным краем поглощения (351 нм).

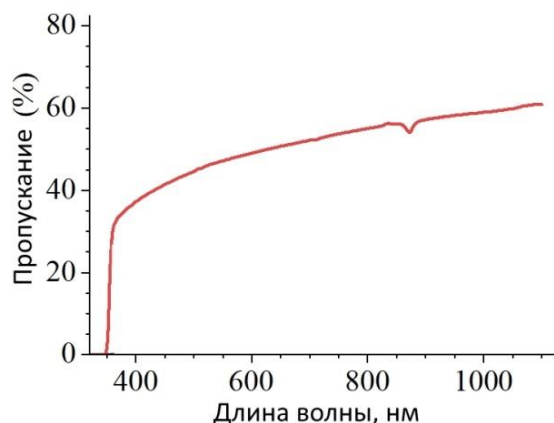


Рис. 2. Спектр пропускания монокристаллического элемента *пара*-терфенила

Спектр рентгенолюминесценции (рис. 3) имеет сложную структуру. В спектре при аппроксимации гауссовыми кривыми можно выделить три компонента с максимумами при 358, 372 и 389 нм. Наибольший максимум находится при 372 нм. Световой выход исследуемого образца составил 17000 фотон/МэВ, что хорошо согласуется с литературными данными [5].

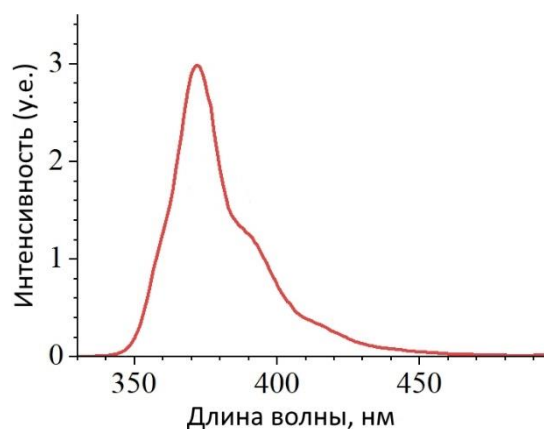


Рис. 3. Спектр рентгенолюминесценции монокристаллического элемента *пара*-терфенила.

Заключение

Разработана методика выращивания кристаллов *пара*-терфенила из расплава. Изготовленный оптический элемент на основе выращенного из расплава монокристалла *пара*-терфенила оптически прозрачен в видимом и ближнем ИК диапазонах. Максимум спектра рентгенолюминесценции находится при 372 нм, а длинноволновое плечо при 389 нм. Установленное значение абсолютного световыхода монокристалла (17000 фотон/МэВ) согласуется с литературными данными. Монокристаллический элемент *пара*-терфенила демонстрирует высокие спектрометрические характеристики, что представляет актуальность для разработки эффективных сцинтилляционных детекторов гамма - и рентгеновского излучений.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по гранту № 075-15-2021-1362 (продолжение).

Список литературы

- 1 Birks J.B. / The Theory and Practice of Scintillation Counting: International Series of Monographs on Electronics and Instrumentation // Pergamon Press. 1967.
2. Красовицкий Б.М., Болотин Б.М. Органические люминофоры. М.: Химия, 1984. 336 с.
- 3 Лясникова М.С. / Монокристалл транс-стильбена, выращенный из раствора и его сцинтилляционные свойства // Кристаллография. - 2023. - Т. 68. - №4. - С. 628-636.
- 4 Selvakumar S et. al. / J. Cryst. Growth 2005, 282(3–4), 370;
- 5 T. Yanagida, et al. / Comparative study of neutron and gamma-ray pulse shape discrimination of anthracene, stilbene, and p-terphenyl // Nuclear Instruments & Methods in Physics Research A (2015), V. 784, 1 June 2015, P. 111-114.
6. Ried W., Freitag D. Oligophenyle, Oligophenylene und Polyphenyle, eine Klasse thermisch sehr beständiger Verbindungen // Angew. Chemie. - 1968. - V. 80 - № 22 - P. 932–942.

УДК 548.55, 548.73, 544.228

Матвеева Д.С., Коморников В.А., Сорокина Н.И., Волошин А.Э.

Рост, структура и спектральные характеристики монокристалла $\text{Rb}_2\text{NiCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Матвеева Диана Сергеевна – аспирант, младший научный сотрудник; matveeva.d@crys.ras.ru.

Коморников Владимир Андреевич – к.х.н., старший научный сотрудник;

Сорокина Наталия Ивановна – д.х.н., ведущий научный сотрудник;

Волошин Алексей Эдуардович – д.ф.-м.н., главный научный сотрудник;

Курчатовский комплекс кристаллографии и фотоники, НИЦ «Курчатовский институт», 123182, Россия, Москва, пл. Академика Курчатова, д.1.

Работа посвящена изучению фазовых равновесий в системе $\text{RbCl} - \text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$, получению монокристаллов дигидрата двойного хлорида рубидий-никеля, исследованию его структуры и оптических свойств. Разграничены области кристаллизации соединений в исследуемой трехкомпонентной системе. Выращены кристаллы $\text{Rb}_2\text{NiCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ методом контролируемого снижения температуры насыщенного водного раствора. Методом рентгеноструктурного анализа получены параметры кристаллической решетки $\text{Rb}_2\text{NiCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и уточнено их строение. Изучены спектральные характеристики полученного кристалла в интервале $\lambda = 200 - 800$ нм. Экспериментально оценена связь координационного окружения иона Ni^{2+} с наблюдаемыми спектральными характеристиками.

Ключевые слова: фазовые равновесия, рост кристаллов, рентгеноструктурный анализ, комплексные соединения, оптический спектр.

Growth, structure and spectral characteristics of $\text{Rb}_2\text{NiCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ single crystal

Matveeva D.S., Komornikov V.A., Sorokina N.I., Voloshin A.E.

Kurchatov complex of crystallography and photonics, National Research Centre "Kurchatov Institute", Moscow, Russian Federation

The work is devoted to the study of phase equilibria in the system $\text{RbCl} - \text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$, the preparation of single crystals of rubidium-nikel double chloride dihydrate, and the investigation of its structure and optical properties. The crystallisation regions of compounds in the investigated three-component system were delimited. The crystals of $\text{Rb}_2\text{NiCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ were grown by the method of controlled temperature reduction of a saturated aqueous solution. The lattice parameters of $\text{Rb}_2\text{NiCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ were obtained by X-ray diffraction analysis, and the crystal structure was elucidated. The spectral characteristics of the obtained crystal in the wavelength range $\lambda = 200 - 800$ nm have been studied. The relationship between the coordination environment of the Ni^{2+} ion and the observed spectral characteristics has been experimentally evaluated.

Key words: phase equilibria, crystal growth, X-ray diffraction analysis, complex compounds, optical spectrum.

Введение

Существующая теория кристаллического поля, объясняющая спектральные характеристики комплексных соединений, в основе своей доказательной базы преимущественно опирается на растворы и аморфные тела. Это напрямую связано с простотой получения объектов исследования. Однако интерпретация экспериментальных данных с таких объектов значительно затруднена, поскольку необходимо четкое определение координационного состояния некоторых d-элементов [1]. Такое возможно только для упорядоченных кристаллических структур. При этом в литературе крайне скудно представлены экспериментальные данные, позволяющие надежно сопоставить спектральные характеристики и кристаллическую структуру соединения.

Наиболее изученными объектами с этой точки зрения являются семейства кристаллов солей Туттона и некоторых простых сульфатов [2-7]. Одним из примеров является кристалл $\text{K}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (KNSH). На участке спектра УФ-видимый свет данный кристалл обладает пропусканием на длинах волн $\lambda = 190 - 360$ нм и $420 - 610$ нм [8]. Такие спектральные характеристики кристалла KNSH прежде всего обусловлены наличием в его структуре октаэдрического комплекса $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ [9]. **Ошибка! Источник ссылки не найден.**

Формирующиеся спектры поглощения и пропускания кристаллов напрямую зависят от

величины параметра расщепления кристаллическим полем Δ [10]. Управление спектральными характеристиками кристаллов переходных элементов напрямую связано с изменением величины данного параметра Δ . Регулирование данного параметра доступно следующими способами: изменение заряда или периода центрального атома и изменения лигандного состава координационного окружения. Последний способ был опробован нами в работах [11-13] и продемонстрировал возможность смещения полос пропускания исследуемых кристаллов в длинноволновую область спектра относительно спектров пропускания кристаллов сульфатов переходных элементов. В настоящем исследовании мы продолжаем работу в выбранном направлении.

В этом контексте особый интерес вызывает кристалл дигидрата двойного хлорида рубидий-никеля $\text{Rb}_2\text{NiCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. В работе [14] в рамках исследования фазовых равновесий в многокомпонентных системах исследовали структуру данного кристалла. В этой работе установлено, что кристалл $\text{Rb}_2\text{NiCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ относится к триклинной сингонии, пр. гр. $P\bar{1}$, параметры элементарной ячейки: $a = 5.569(1)$ Å, $b = 6.448(1)$ Å, $c = 6.970(2)$ Å, $\alpha = 65.48(2)^\circ$, $\beta = 87.48(1)^\circ$, $\gamma = 84.13(1)^\circ$, $V = 226.5$ Å³, $Z = 1$. Структура кристалла состоит из октаэдров $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^{2-}$ и отдельных катионов Rb^+ . Следует, однако, отметить, что авторы работы [14] исследовали структуру $\text{Rb}_2\text{NiCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ не на монокристалле, а с поликристаллических осадков. В

работе нет данных экспериментов, результатов уточнения структурных параметров кристалла, точность полученных результатов не указана. Так же в литературе отсутствует информация о спектральных характеристиках кристалла $\text{Rb}_2\text{NiCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

В связи с вышесказанным, целью настоящей работы является получить кристалл $\text{Rb}_2\text{NiCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, изучить его строение и определить оптические свойства.

Экспериментальная часть

В настоящей работе были использованы следующие реактивы: хлорид рубидия RbCl марки «осч» (ТУ 6-09-4738-79) без дополнительной очистки и гексагидрат хлорида никеля $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ марки «ч» (ГОСТ 4038-79) с дополнительной очисткой методом перекристаллизации.

Исследования фазовых равновесий в системе $\text{RbCl} - \text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ проводилось методом одновременных параллельных кристаллизаций при температуре 25°C . Данное исследование проводилось в специальном лабораторном термостате-шейкере WSB-18 (Witeg Labortechnik, Германия) с подвижным кассетным держателем (для обеспечения перемешивания в термостатируемых сосудах) и программируемым ПИД-регулятором температуры. Готовилась серия маточных растворов в одинаковых герметичных сосудах с переменным соотношением исходных сухих компонентов (общая масса навески составляла 10 г) и минимальным содержанием дистиллированной воды (~2 мл). Затем добавляли по 1 мл воды в сутки до полного растворения навесок. Полученные таким образом растворы упаривали при постоянной температуре до выпадения первых кристаллов. Растворимость компонентов системы определяли весовым методом. Идентификация равновесных с маточным раствором твердых фаз проводилась методом порошкового рентгенофазового анализа (РФА). РФА размолотых в порошок монокристаллических образцов выполняли при комнатной температуре с помощью настольного рентгеновского дифрактометра Tongda TDM-20 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, пошаговый режим съемки, величина шага 0.0095° , время выдержки 0,3 сек., в интервале углов 2θ $10-60^\circ$, неподвижный образец, на воздухе).

Рост монокристаллов соединения $\text{Rb}_2\text{NiCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ проводили методом программируемого снижения температуры насыщенного водного раствора. Для приготовления маточного раствора исходные реактивы RbCl и $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в соотношении 42,2:57,8 % масс. соответственно растворяли в тридистиллированной воде. Для получения затравочных кристаллов отбирали ~5 мл раствора и упаривали до получения кристаллов. Процесс протекал в стеклянном кристаллизаторе на открытой неподвижной платформе с реверсивным перемешиванием. Контроль температуры осуществляли с помощью программируемого ПИД-регулятора с точностью $0,1^\circ\text{C}$. Для рентгеноструктурного анализа (РСА) были приготовлены кристаллические образцы соединения $\text{Rb}_2\text{NiCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ сферической формы диаметром 0,3 мм. Полученные образцы подвергались первичному рентгеноструктурному исследованию, в результате которого был выбран кристалл с

наилучшими профилями дифракционных отражений. Полный дифракционный эксперимент проведен при температуре 295 К на рентгеновском дифрактометре XtaLAB Synergy R, DW system, HyPix-Arc 150 (Rigaku Oxford Diffraction). Выбрана триклинная ячейка с параметрами: $a=5.5384(4) \text{ \AA}$, $b=6.4040(4) \text{ \AA}$, $c=6.8958(6) \text{ \AA}$, $\alpha=65.54(6)^\circ$, $\beta=87.40(11)^\circ$, $\gamma=83.84(11)^\circ$, $V=221.39(6) \text{ \AA}^3$. Полученные экспериментальные данные обрабатывались с помощью программы CrysAlisPro [15]. Кристаллографические расчеты (ввод поправки на аномальное рассеяние, учет поглощения, усреднение эквивалентных по симметрии отражений) осуществляли с использованием комплекса программ JANA2006 [16]. Координаты атомов рубидия, никеля, хлора и кислорода находились методом charge flipping с помощью программы Superflip [17]. Координаты атомов водорода найдены в результате анализа разностных синтезов электронной плотности, построенных на заключительном этапе уточнения структурных параметров атомов рубидия, никеля, хлора и кислорода.

Оптические спектры пропускания исследовали с помощью спектрофотометра Cary 300 UV-Vis в режиме на просвет в диапазоне длин волн 200–800 нм.

Результаты и обсуждения

Исследования фазовых равновесий в системе $\text{RbCl} - \text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ проводилось во всем интервале соотношений $\text{RbCl}:\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с шагом 5 мольных процентов при температуре 25°C . Было выявлено три ветви кристаллизации: хлорида рубидия (RbCl) и шестиводного хлорида никеля ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), а так же двойного хлорида рубидий-никеля состава $\text{Rb}_2\text{NiCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Двойной хлорид рубидий-никеля обладает довольно широкой областью кристаллизации и конгруэнтным характером растворимости.

Методом управляемого снижения температуры насыщенного водного раствора получен монокристалл $\text{Rb}_2\text{NiCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Рост кристалла проводили на неподвижной открытой платформе с точечной затравкой и реверсивным перемешиванием путем снижения температуры по ПИД-закону. Выращивание проводили в температурном интервале $45 - 42^\circ\text{C}$ в течении 12 суток, объем раствора составил 400 мл. В результате роста при указанных условиях был получен кристаллический образец с размерами $16 \times 7 \times 9 \text{ мм}$ (рис. 1).

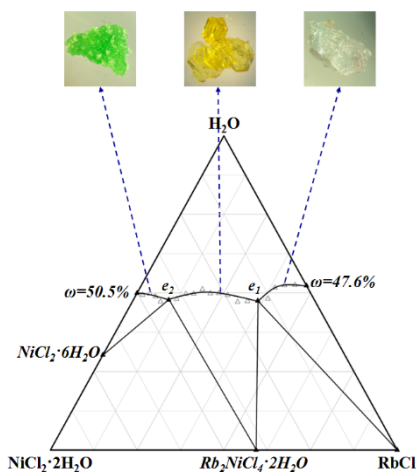


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы $\text{RbCl} - \text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ при температуре 25°C (в массовых %)

Методом рентгеноструктурного анализа уточнена кристаллическая структура монокристалла $\text{Rb}_2\text{NiCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Структура кристалла образована комплексными ионами $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^{2-}$ и катионами Rb^+ . Комплексные ионы не имеют обобщенных вершин или ребер, т.е. обособлены друг относительно друга. Координационный полиэдр ионов Ni^{2+} – октаэдр, образованный четырьмя ионами Cl^- и двумя молекулами воды, причем молекулы воды расположены друг относительно друга в трансположении. На рис. 2 представлена произвольная проекция полиэдров $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^{2-}$ в структуре $\text{Rb}_2\text{NiCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.



Рис 2. Полученный монокристалл $\text{Rb}_2\text{NiCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

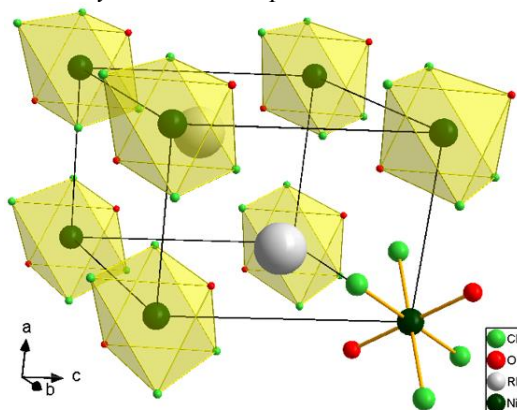


Рис 3. Произвольная проекция полиэдров $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^{2-}$ в структуре $\text{Rb}_2\text{NiCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Из полученного кристалла $\text{Rb}_2\text{NiCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ была вырезана пластина толщиной ~5 мм. Данная пластина после полировки была использована для изучения оптического спектра пропускания кристалла. На рис. 3 представлено сравнение спектров кристаллов $\text{Rb}_2\text{NiCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и KNSH.

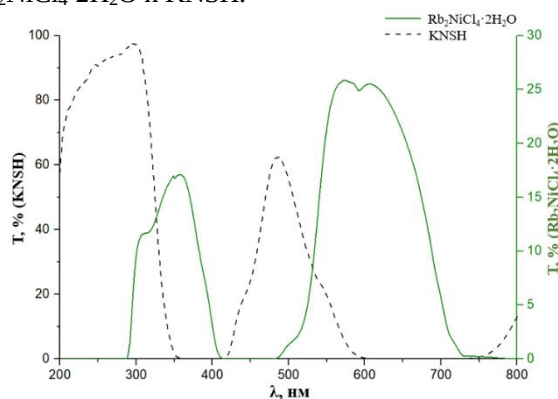


Рис. 4. Спектры пропускания кристаллов $\text{Rb}_2\text{NiCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и KNSH

Для кристалла $\text{Rb}_2\text{NiCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ наблюдаются полосы пропускания в диапазонах 290–400 нм и 515–710 нм. В сравнении с ранее изученным кристаллом $\text{K}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (KNSH), чьи спектральные характеристики обусловлены наличием в его структуре

октаэдрического комплекса $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, замена двух молекул H_2O на ионы Cl^- в ближнем координационном окружении Ni^{2+} в кристалле $\text{Rb}_2\text{NiCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ приводит к смещению полосы пропускания в ультрафиолетовой части спектра в сторону длинных волн на ~90 нм.

Заключение

Впервые получен кристалл двойного хлорида рубидий-никеля(II), размеры и качество которого позволили получить уточненные структурные данные и исследовать его спектральные характеристики. Кристалл $\text{Rb}_2\text{NiCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ относится к триклинной сингонии, пространственная группа $P\bar{1}$. Экспериментально исследована зависимость спектра пропускания кристаллов солей никеля от ближнего координационного окружения в структуре кристалла.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда № 24-23-00320.

Список литературы

1. Свиридов Д.Т., Свиридова Р.К., Смирнов Ю.Ф. Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах. – М.: «Наука», 1976. – С. 117.
2. Y. He, C. Jianrong et al. // J. Cryst. Growth. – 2001. – Vol. 233. – P. 809-812.
3. E.B. Rudneva, V.L. Manomenova et al. // Crystallogr. Rep. – 2006. – Vol. 51. – P. 344-347.
4. V.L. Manomenova, E.B. Rudneva et al. // Crystallogr. Rep. – 2007. – Vol. 52. – P. 918-922.
5. X. Wang, X. Zhuang et al. // Optical Materials. – 2008. – Vol. 31. – P. 233-236.
6. V. Masilamani, J. Shanthi, V. Sheelarani. // Crystallogr. Rep. – 2014. – Vol. 59. – P. 1114-1117.
7. N.A. Dyatlova, V.L. Manomenova et al. // Crystallogr. Rep. – 2013. – Vol. 58, No. 5. – P. 749 – 754.
8. V.L. Manomenova, E.B. Rudneva, A.E. Voloshin // Russ. Chem. Rev. – 2016. – Vol. 85, No. 6. – P. 585 – 609.
9. F. Bosi, G. Belardi, P. Ballirano // American Mineralogist. – 2009. – V. 94. – P. 74-82.
10. Берсукер И.Б. Электронное строение и свойства координационных соединений. Введение в теорию. – Л.: «Химия», 1976. – С. 257.
11. О.Б. Зайнуллин, А.Э. Волошин и др. // Физика твердого тела. – 2019. – Т. 61, №12. – С. 2408 – 2410.
12. Д.С. Матвеева, В.А. Коморников и др. // Успехи в химии и химической технологии. – 2022. – Т. 36, №7. – С. 104 – 106.
13. D.S. Matveeva, V.A. Komornikov et al. // Optical Materials. – 2023. – Vol. 144. – P. 114339.
14. Chr. Balarew, St. Tepavitcharova, J. Macicek // J. Solid State Chem. – 1989. – Vol. 82. – P. 225-229.
15. Rigaku Oxford Diffraction, (2018), CrysAlisPro Software System, Version 1.171.39.46, Rigaku Corporation, Oxford, UK.
16. Petricek, V.; Dusek, M.; Palatinus, L. Crystallographic Computing System JANA2006: General Features. Z. Kristallogr. – 2014. – P. 229, 345–352.
17. Palatinus, L. Ab Initio Determination of Incommensurately Modulated Structures by Charge Flipping in Superspace. Acta Crystallogr. A. – 2004. – P. 60, 604–610.

УДК 539.23, 539.266

Нуждин А.Д., Асадчиков В.Е., Волков Ю.О., Рошин Б.С., Майорова Л.А.

Структурная организация пленки гептабутилового эфира аквацианокобириновой кислоты на поверхности воды по данным рентгеновской рефлектометрии и рассеянияНуждин Александр Дмитриевич – аспирант, nuzhdin.a@crys.ras.ru;

Асадчиков Виктор Евгеньевич – д.ф.-м.н., г.н.с.;

Волков Юрий Олегович – к.ф.-м.н., с.н.с.;

Рошин Борис Сергеевич – к.ф.-м.н., с.н.с.;

Институт Кристаллографии им. А.В. Шубникова Курчатовского комплекса «Кристаллографии и фотоники»

НИЦ «Курчатовский институт»,

Россия, Москва, 119333, Ленинский пр-кт, 59.

Майорова Лариса Александровна – д.ф.-м.н., доцент, в.н.с.;

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет»,

Россия, Иваново, 153000, Шереметьевский пр-т, 7

В работе представлены полученные с помощью методов рентгеновской рефлектометрии и рассеяния в условиях полного внешнего отражения данные по исследованию тонкопленочных структур, сформированных путем нанесения на поверхность воды раствора синтезированных молекул, производных витамина В12 - гептабутилового эфира аквацианокобириновой кислоты. Представленные данные являются частью комплексного исследования, проводимого в рамках поиска и развития методов формирования новых перспективных наноматериалов.

Ключевые слова: рентгеновская рефлектометрия, рентгеновское рассеяние, тонкие пленки, надмолекулярные структуры, металлоорганические соединения.

Structural organization of aquacyanocobyrinic acid heptabutyl ester film on the water surface according to X-ray reflectometry and scattering data.Nuzhdin A.D.¹, Asadchikov V.E.¹, Volkov Yu.O.¹, Roshchin B.S.¹, Maiorova L.A.²¹National Research Centre «Kurchatov Institute», Moscow, Russian Federation²Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russian Federation

The work presents data obtained using X-ray reflectometry and scattering under conditions of total external reflection on the study of thin-film structures formed by applying a solution of synthesized molecules derivatives of vitamin B12 - heptabutyl ester of aquacyanocobyrinic acid - to the surface of water. The presented data are part of a comprehensive study carried out as part of the search and development of methods for the formation of new promising nanomaterials.

Key words: X-ray reflectometry, X-ray scattering, thin films, supramolecular structures, organometallic compounds.

Введение

Гептабутиловый эфир аквацианокобириновой кислоты – производное витамина В₁₂ (синтез Деревенькова И.А., рис. 1). Подобные металлоорганические соединения перспективны в разработке катализаторов, лекарственных препаратов, сенсорных устройств. Кроме этого, молекулы склонны к образованию надмолекулярных структур (стеков, наноагрегатов), что дает возможность их использования для исследования процессов самосборки наноструктур и формирования функциональных наноразмерных и наноструктурированных материалов [1, 2]. Создание тонкопленочных наноматериалов на их основе наиболее рационально производить методом Ленгмюра-Блоджетт ввиду специфики свойств границы раздела вода-воздух [3], доступности и возможности регулировки параметров нанесения [4]. Для изучения структурных особенностей формирования пленок данного соединения на поверхности воды в настоящей работе были использованы взаимодополняющие неразрушающие поверхностно-чувствительные методы – рентгеновской рефлектометрии и рассеяния в условиях полного внешнего отражения.

Экспериментальная часть

Метод рентгеновской рефлектометрии хорошо зарекомендовал себя в области изучения плоских границ раздела и тонкопленочных структур. Он основан на анализе угловой зависимости коэффициента отражения $R(\theta)$ и позволяет восстановить распределение плотности перпендикулярно поверхности образца с нанометровым разрешением. Обычно решение обратной задачи рефлектометрии происходит путем подгонки параметров модели структуры до соответствия модельной и экспериментальной зависимости $R(\theta)$ до пределов погрешности измерения [5]. Путем анализа угловой зависимости рассеянного излучения в условиях полного внешнего отражения можно получить функции спектральной плотности мощности высот шероховатостей [6], и тем самым уточнить модельные параметры структуры при решении обратной задачи. Так же для решения обратной задачи существует итерационный модельно-независимый подход [7], основанный на экстраполяции асимптотической компоненты коэффициента отражения в область больших углов, с учетом данных рентгеновского рассеяния. Он не требует предварительных

предположений о структуре образца, и позволяет непосредственно получить абсолютное распределение поляризуемости среды $\delta(z)$, пропорциональное электронной концентрации $\rho(z) \approx \pi\delta(z)/(\text{re } \lambda)$. Сравнение данных модельного и безмодельного подхода в ряде случаев способствует уточнению некоторых особенностей структуры. В данной работе представлены восстановленные данные по параметрам модели, уточненной модельно-независимым подходом.

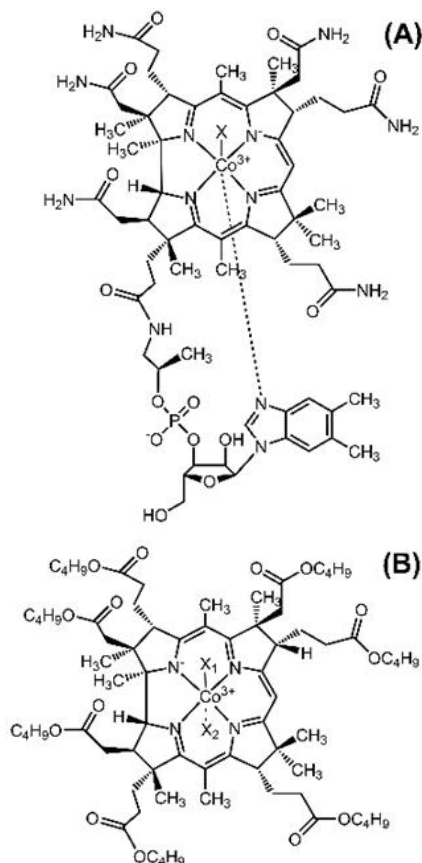


Рис. 1. Структурные формулы (А) Исходного соединения – витамин В₁₂ (цианокобаламин, X = CN⁻), (В) Синтезированного соединения – производного витамина В₁₂ – гептабутилового эфира аквацианокобириновой кислоты (X₁ = H₂O, X₂ = CN⁻).

Измерения проводились на лабораторном рентгеновском дифрактометре ДРШ с подвижной системой источник-детектор [8], оснащённым рентгеновской трубкой с медным анодом, монохроматором Si(111) (энергия излучения 8048 эВ, длина волны $\lambda = 1.5405 \pm 0.1$ Å), трёхцелевой системой коллимации, угловыми датчиками – индукционными редуктосинами, сцинтилляционным детектором SCSD-4 (Radicon) и линейным детектором Mythen2 (Dectris).

Образцы приготавливались в герметичной камере с рентгенопрозрачными окнами непосредственно на экспериментальной установке. В камере располагалась фторопластовая тарелка (D = 10 см) с водой, на которую с помощью микролитрового шприца (Hamilton) наносился раствор с концентрацией 1.04×10^{-4} моль/л данного вещества в хлороформе в количестве 60 мкл.

Результаты

Полученные угловые зависимости коэффициентов отражения для количества раствора 60 мкл представлены на рисунке 2а, а соответствующие этим данным восстановленное распределение плотности представлено на рисунке 2б.

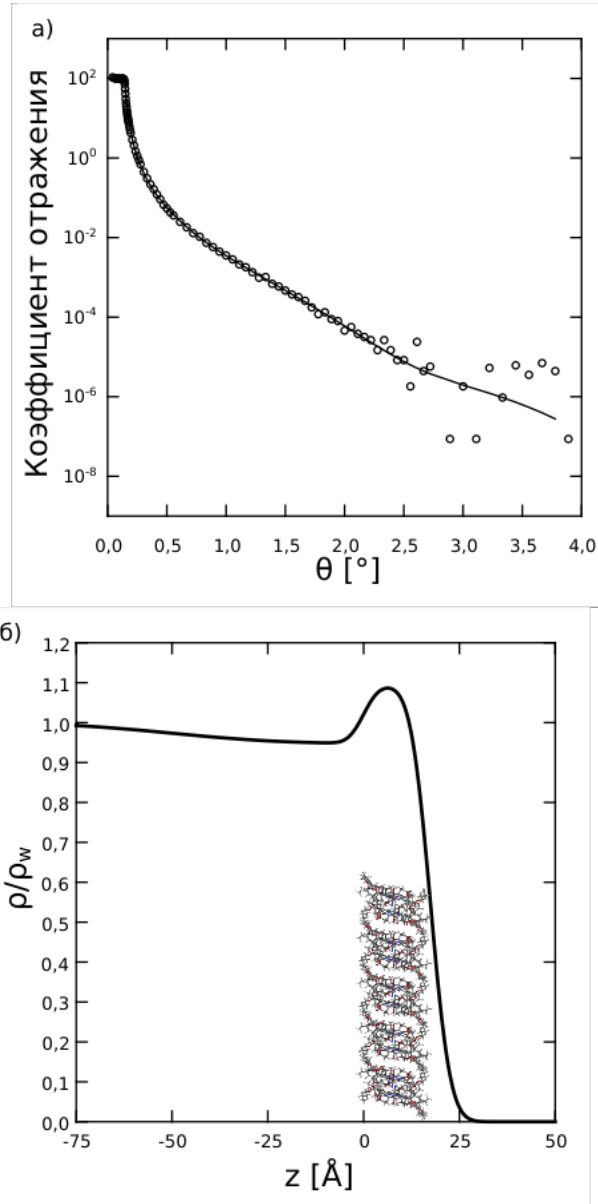


Рис. 2. а) Угловая зависимость коэффициента отражения от пленки, образованной при нанесении на воду раствора в хлороформе, полученная экспериментально (точки) и с помощью моделирования (линия).

б) Профиль плотности для пленки, полученной из раствора в хлороформе, восстановленный по данным рентгеновской рефлектометрии. На вставке представлена предполагаемая ориентация молекул, соответствующая образцу с 60 мкл раствора.

Получен слой, соответствующий плотности расположенных в стеках молекул, лежащих на поверхности воды, как это изображено на вставке Рис. 2б. Отметим, что на поверхности формируется подслой пониженной плотности толщиной до 15 Å.

Снижение плотности вблизи границы раздела между субфазой и нанесенным слоем вероятно связано с влиянием растворителя.

На рисунке 3а представлены данные рентгеновского рассеяния в условиях полного внешнего отражения, на рисунке 3б – соответствующие им функции спектральной плотности мощности высот шероховатостей (PSD). Так же на рисунке 3б приведены рассчитанные значения эффективных высот шероховатости, для воды значение соответствует расчетам согласно теории капиллярных волн, а при нанесении вещества, это значение увеличивается более чем вдвое.

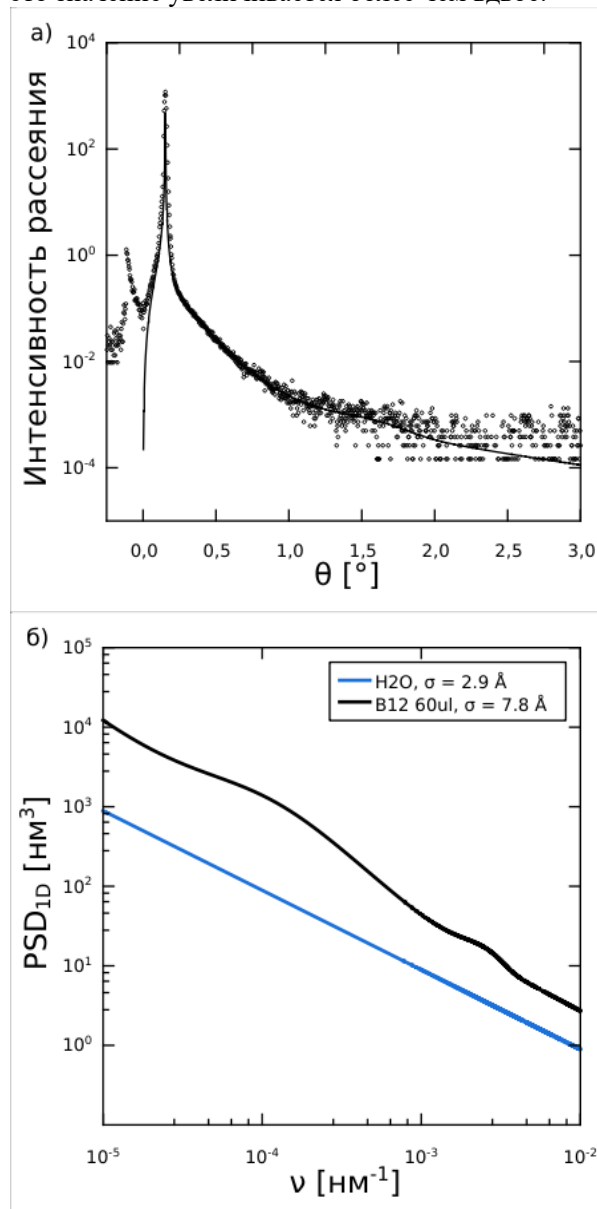


Рис. 3. а) Угловая зависимость рентгеновского рассеяния в условиях полного внешнего отражения, полученная экспериментально (точки), и расчетная (сплошная линия), б) Функции спектральной плотности мощности высот шероховатостей для поверхностей воды и пленки, полученной из раствора в хлороформе, рассчитанные по данным

рентгеновского рассеяния. Для каждого образца указаны значения эффективной высоты шероховатости.

Заключение

Впервые получены профили электронной плотности слоев по нормали к поверхности и функции спектральной плотности мощности высот шероховатостей поверхности пленки гептабутилового эфира аквацанокобириновой кислоты на поверхности воды. На основании данных рентгеновской рефлектометрии и рассеяния предложены модели структурной организации молекул в пленках.

Работа выполнена в рамках комплексной темы 3Ф-КИФ (настройка оборудования под исследуемые объекты) и при финансовой поддержке гранта РНФ (20-12-00175-п, исследования), ИГХТУ. Авторы выражают благодарность Деревенькову И.А. за синтез исследованного соединения.

Список литературы

1. J. Wojaczynski, L. Latos-Grazyhskil. Poly- and oligometalloporphyrins associated through coordination // Coord. Chem. Rev. –2000. – V. 204. – P. 113.
2. Maiorova, L.A.; Kobayashi, N.; Salnikov, D.S.; Kuzmin, S.M.; Basova, T.V., et al. Supramolecular nanoentities of vitamin B12 derivative as a link in the evolution of the parent molecules during self-assembly at the air-water interface. Langmuir, 2023, 39, 3246-3254.
3. K. Sakakibara, J. P. Hill, K. Ariga Thin-Film-Based Nanoarchitectures for Soft Matter: Controlled Assemblies into Two-Dimensional Worlds // Small. – 2011 – V. 7. – № 10. – P. 1288-1308.
4. S. A. Hussain, B. Dey, D. Bhattacharjee, N. Mehta. Unique supramolecular assembly through Langmuir-Blodgett (LB) technique // Heliyon. –2018 – V. 4. – № 12. – P.1-32.
5. А.В. Виноградов, И.А. Брытов, А.Я. Грудский и др. // Зеркальная рентгеновская оптика. – Л.: Машиностроение, 1989. – 463 с.
6. V.E. Asadchikov, I.V. Kozhevnikov, Yu.S. Krivonosov, R. Mercier, T.H. Metzger, C. Morawe, E. Ziegler. Application of X-ray scattering technique to the study of supersmooth surfaces // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A. 530, 575–595 (2004)
7. I. V. Kozhevnikov, L. Peverini, E. Ziegler. Development of a self-consistent free-form approach for studying the three-dimensional morphology of a thin film // Phys. Rev. B. – 2012. – V. 85. – No. 12. – 125439
8. V. E. Asadchikov, V. G. Babak, A. V. Buzmakov et al. An X-ray Diffractometer with a Mobile Emitter–Detector System // Instruments and Experimental Techniques. 48 (3), 364–372 (2005).

УДК 54.07

Петров И.И., Элиович Я.А., Аккуратов В.И., Коржов В.А., Писаревский Ю.В., Ковальчук М.В.

Адаптивная рентгеновская оптика: новые возможности для быстрой трехкристальной рентгеновской дифрактометрии при исследованиях кристаллов в условиях внешних воздействий

Петров Иван Игоревич – студент; инженер-исследователь лаборатории рентгеновских методов анализа и синхротронного излучения; ivan.petrov24@mail.ru;

Элиович Ян Александрович – кандидат физико-математических наук, научный сотрудник лаборатории рентгеновских методов анализа и синхротронного излучения;

Аккуратов Валентин Иванович – кандидат физико-математических наук, младший научный сотрудник лаборатории рентгеновских методов анализа и синхротронного излучения;

Коржов Виктор Александрович – инженер лаборатории рентгеновских методов анализа и синхротронного излучения;

Писаревский Юрий Владимирович – доктор физико-математических наук, зав. лаборатории акустооптики; Курчатовский комплекс кристаллографии и фотоники НИЦ «Курчатовский институт», Россия, Москва, 119333, Ленинский проспект, дом 59;

Ковальчук Михаил Валентинович – профессор, чл.-кор. РАН, президент НИЦ «Курчатовский институт»; НИЦ «Курчатовский институт», Россия, Москва, 123182, площадь Академика Курчатова, дом 1.

В статье рассмотрены возможности применения методики быстрого измерения карт обратного пространства (КОП) перспективных кристаллических кристаллов, основанной на одновременном применении в резонансном режиме двух адаптивных элементов рентгеновской оптики (АЭРО), расположенных на лабораторном рентгеновском дифрактометре в положениях монохроматора и анализатора. На примере эксперимента с кристаллом лангасита в условиях вибрационной нагрузки показано, что предложенная методика позволяет проводить быстрые и прецизионные измерения КОП, по анализу которых можно отслеживать деформации кристаллической структуры образца, разделяя вклады продольных и изгибных деформаций. Полученные результаты открывают возможности для исследования эволюции дефектной структуры различных перспективных кристаллических материалов в условиях внешних воздействий с временным разрешением.

Ключевые слова: адаптивные элементы рентгеновской оптики, рентгеновское излучение, карты обратного пространства, времяразрешающие методы исследования.

Adaptive X-ray optics: new possibilities for rapid triple-crystal X-ray diffractometry research of crystals under external influences

Petrov I.I.¹, Eliovich Ya.A.¹, Akkuratov V.I.¹, Korzhov V.A.¹, Pisarevsky Yu.V.¹, Kovalchuk M.V.²

¹Kurchatov Complex of Crystallography and Photonics, National Research Center “Kurchatov Institute”, Moscow, Russian Federation

²National Research Center “Kurchatov Institute”, Moscow, Russian Federation

The article considers the possibilities of using a new technique for rapid measurements of reciprocal space maps (RSM) without using mechanical systems. It is based on the simultaneous use of two Adaptive Bending X-ray Optics (ABXO) in resonant mode located on a laboratory X-ray diffractometer in the positions of the monochromator and analyzer. In the experiment with a langasite crystal under vibration loading, it was shown that the proposed technique allows for rapid and precision measurements of the RSM, the analysis of which can track deformations of the crystal structure of the sample, separating the contributions of longitudinal and bending deformations. The obtained results open up possibilities for studying the evolution of the defective structure of various promising crystalline materials under conditions of external influences with a time resolution.

Key words: adaptive elements of X-ray optics, X-ray radiation, reciprocal space maps, time-resolving research methods

Введение

Трехкристальная рентгеновская дифрактометрия является эффективным методом исследования структуры кристаллических материалов, позволяющим проводить измерение карт обратного пространства (КОП) образцов. Анализ КОП позволяет сделать выводы не только о качестве исследуемых образцов, но и о природе наблюдаемых в них дефектов, разделяя вклады продольных и изгибных деформаций [1]. Традиционно, КОП измеряются при помощи гониометра, использование которого ввиду высокой инертности и ограниченной

точности механических систем серьезно ограничивает проведение быстрых измерений, особенно актуальных при изучении динамики происходящих в образце процессов. Для возможности реализации экспериментов с временным разрешением ранее была предложена методика, основанная на использовании Адаптивных элементов рентгеновской оптики (АЭРО) [2], применение которых позволяет управлять пространственными характеристиками рентгеновского пучка и измерять КОП без использования гониометра в процессе эксперимента. В проведенных ранее работах было

предложено несколько вариантов использования АЭРО для реализации соответствующих экспериментальных схем – с одним АЭРО [3], с двумя АЭРО [4], в том числе функционирующих в резонансном режиме [5]. В настоящей работе предложена доработанная версия этой методики, а также приведены результаты исследования с ее помощью кристалла лангасита в условиях динамической УЗ нагрузки.

Методика проведения измерений

Методика быстрого картирования обратного пространства основана на применении двух АЭРО, используемых в качестве монохроматора и анализатора в трехкристальной рентгенодифракционной схеме, работающих в резонансных режимах на кратных резонансных частотах, таких, чтобы в один период колебаний монохроматора укладывалось целое четное число колебаний анализатора ($T_M = 2n \cdot T_A$). При таких параметрах накопление данных в обратном пространстве осуществляется по фигуре Лиссажу, при этом центр сканируемой области соответствует точному брэгговскому отражению от обоих кристаллов, а края – моментам максимального

отклонения монохроматора/анализатора. В частности, в данной работе для проведения измерений использовались кратные резонансные частоты АЭРО, отличающиеся друг от друга в 56 раз: для монохроматора $\nu_M = 94$ Гц ($T_M = 10640$ мкс), а для анализатора $\nu_A = 5.26$ кГц ($T_A = 190$ мкс).

Описанная экспериментальная схема была реализована на базе трехкристального дифрактометра ТРС в лаборатории Рентгеновских методов анализа и Синхротронного излучения КККиФ НИЦ «Курчатовский Институт» (рис. 1). Для изготовления АЭРО, размещаемых в экспериментальной схеме в положении монохроматора и анализатора, были использованы составные конструкции из кристаллов ниобата лития с бидоменной структурой и закрепленных на их поверхности одинаковых кристаллов кремния с рефлексом 400 ($\theta_{бр.} = 15.142^\circ$). Выбор данных рефлексов для кремния обусловлен их высокой отражательной способностью (более 50 %). Накопление данных в предложенной схеме осуществляется с помощью точечного сцинтилляционного детектора и многоканального анализатора, записывающего данные с детектора по каналам в зависимости от фазы колебаний АЭРО.

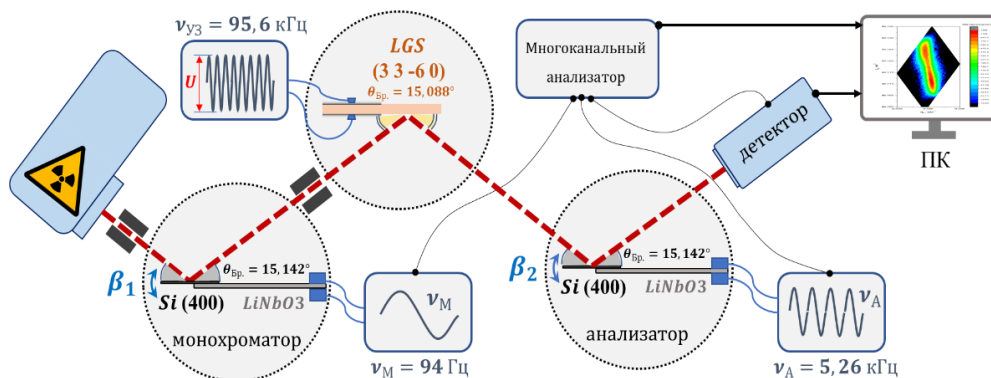


Рис. 1. Трехкристальная экспериментальная схема, реализованная на базе лабораторного дифрактометра ТРС, используемая для быстрого измерения КОП кристаллических материалов без использования гониометрических систем в процессе эксперимента. Схема оснащена двумя АЭРО в положении монохроматора и анализатора, работающими в резонансных режимах, в качестве образца в данном примере выступает кристалл LGS, исследуемый в условиях вибрационной нагрузки.

При описанном подходе, за один период колебаний изгибного монохроматора ($T_M = 10,64$ мс) необходимая для построения КОП область сканируется целиком, после чего происходит накопление данных по тем же самым каналам до значений интенсивности, достаточных для построения КОП. Таким образом, при проведении экспериментов с применением данной методики на высокоинтенсивных источниках рентгеновского излучения время эксперимента по измерению КОП может снизиться до долей секунд и ограничено только быстродействием АЭРО.

В данной работе описанная методика была применена для исследования пьезоэлектрического

монокристалла лангасита ($\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$, LGS), относительно недавно нашедшего широкое применение в акустоэлектронике и пьезотехнике [6]. Кристаллический образец представлял собой пластину из монокристалла LGS размером $42 \times 10 \times 1$ мм³ (рис. 2 в). Для возбуждения низкочастотных ультразвуковых продольных колебаний в данном образце (на частоте 95.6 кГц, являющейся резонансной частотой продольной моды колебаний) половины боковых поверхностей образца были покрыты токопроводящим слоем толщиной 200 мкм, через который с помощью специального держателя с генератора на кристалл подавался низкочастотный ультразвуковой сигнал (рис. 2 б).

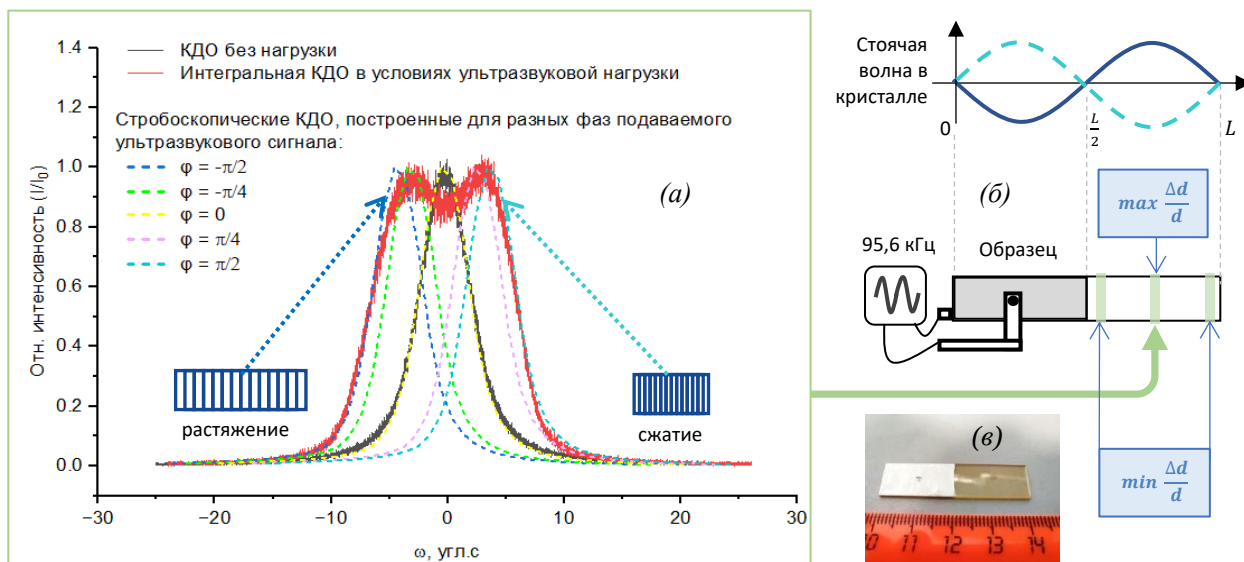


Рис. 2. (а) Сравнение КДО образца LGS (рефлекс 3360), измеренных в двухкристальной рентгенодифракционной схеме с помощью изгибаемого АЭРО монохроматора при отсутствии внешних воздействий на кристаллическую решетку и при воздействии низкочастотного ультразвука частотой 95,6 кГц; (б) Иллюстрация распределения деформаций в разных исследуемых точках поверхности кристалла; (в) Фото исследуемого образца LGS с нанесенными на боковые поверхности токопроводящими контактами.

При измерениях КДО в двухкристальной рентгенодифракционной схеме было показано, что при подаче на образец ультразвукового сигнала в нем устанавливаются продольные колебания растяжения-сжатия, о чем свидетельствует характерное двугорбое уширение полученной КДО (рис. 2а). При этом, наибольшая амплитуда деформаций наблюдается в середине области образца, свободной от контактов. Полученные результаты наглядно показывают, что в условиях приложения внешней вибрационной нагрузки наблюдаются деформации кристаллической структуры образца, однако при необходимости более детального изучения возникающих явлений и выделения вкладов продольной и изгибной деформации необходимо обратиться к методу трехкристальной рентгеновской дифрактометрии.

Измерения в трехкристальной схеме проходили в геометрии Брэгга, ввиду низкой пропускающей способности образца. Предложенная в настоящей работе методика быстрых трехкристальных измерений позволила получить КОП образца LGS всего за 10 минут, вместо стандартно требующихся нескольких часов при измерении КОП с помощью гониометра. При этом, КОП были зарегистрированы в условиях динамической ультразвуковой нагрузки ($\nu_{\text{уз}} = 96,5$ кГц) и без неё (рис. 3). По анализу полученных КОП можно сделать вывод, что в случае приложения к образцу LGS вибрационной нагрузки, узкое дифракционное пятно, наблюдаемое на КОП в отсутствие внешних воздействий, раздваивается и смещается относительно положения в

недеформированном состоянии на $|\Delta q| = 0.009 \text{ нм}^{-1}$ вверх и вниз по оси q_z (рис. 3 б). Данное смещение вызвано появлением толщинных деформаций в образце, представляющих собой периодическое изменение межплоскостного расстояния d в направлении, перпендикулярном кристаллическим плоскостям дифракции.

Для выбранного образца LGS (рефлекс 3360) $\theta_{\text{бр.}} = 15.088^\circ$, а $\lambda = 0.07093 \text{ нм}$ (в эксперименте использовалась характеристическая линия $\text{MoK}\alpha_1$), поэтому:

$$q = \frac{2\pi}{d} = \frac{4\pi \sin \theta_{\text{бр.}}}{\lambda} = 46.117 \text{ нм}^{-1},$$

$$|\Delta q| = \frac{2\pi \cdot \Delta d}{d^2} = q \cdot \frac{\Delta d}{d}.$$

По полученным значениям можно рассчитать относительную «толщинную» деформацию кристаллической решетки:

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{|\Delta q|}{q} = \frac{0.009 \text{ нм}^{-1}}{46.117 \text{ нм}^{-1}} \approx 2 \cdot 10^{-4}$$

Стоит отметить, что фактическое быстродействие предложенной методики ограничено лишь скоростью колебаний АЭРО и при используемой конфигурации составляет 10.64 мс. Было показано, что даже на маломощном источнике возможна регистрация КОП за минуту и менее (рис. 3 в), однако из-за ограниченной интенсивности пучка в единицу времени (яркости) точность таких результатов нельзя назвать достаточной. Именно поэтому перспективной задачей, запланированной к реализации, является применение предложенной методики на источнике СИ.

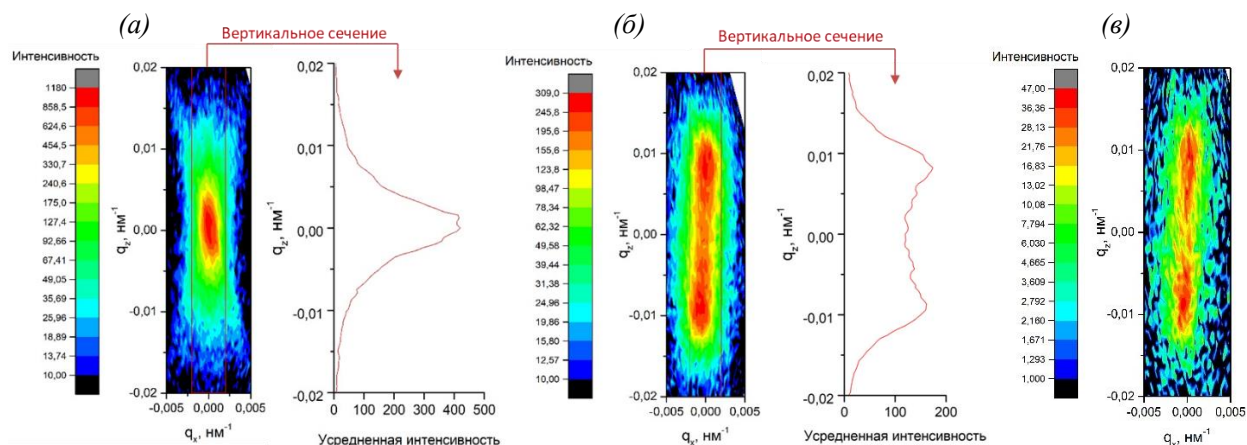


Рис. 3. КОП образца LGS, измеренные с помощью предложенной методики без внешнего воздействия (а) и в условиях ультразвуковой динамической нагрузки с частотой $\nu = 96,5$ кГц и амплитудой подаваемого с генератора сигнала 21,6 В (б, в); время измерения КОП составляет 10 минут в случаях (а, б) и 1 минута в случае (в).

Заключение

В ходе проделанных работ были показаны возможности новой методики быстрого измерения карт обратного пространства, основанной на одновременном применении в резонансном режиме двух АЭРО, расположенных на лабораторном рентгеновском дифрактометре в положениях монохроматора и анализатора. Так, с помощью описанного подхода были измерены КОП кристалла лангасита под действием внешней вибрационной нагрузки. Было показано, что в результате приложения к образцу переменного электрического поля, в нем возникают продольные колебания растяжения-сжатия, приводящие к появлению толщинных деформаций кристаллической решетки, наблюдаемых в эксперименте в геометрии Брэгга. По измеренным КОП была проведена численная оценка относительной толщинной деформации, которая составила $\Delta d/d \approx 2 \cdot 10^{-4}$.

В эксперименте также было показано, что с помощью применения методики быстрых трехкристальных рентгенодифракционных измерений с использованием АЭРО, измерения КОП можно проводить за время порядка 1 минуты даже на лабораторном источнике рентгеновского излучения. Таким образом, при масштабировании данной методики на более мощный Синхротронный источник открывается возможность проведения измерений КОП в режиме «реального времени», что позволит изучать динамику деформаций в кристаллах с миллисекундным временным разрешением.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках проведения исследований по Государственному заданию НИЦ «Курчатовский Институт» в части изготовления и

тестирования образцов, а также в рамках Соглашения с Минобрнауки РФ от “1” января 2024 г. № 075-15-2024-637 в части проведения рентгеновских измерений.

Список литературы

1. Аткин И. И. и др. Моделирование карт обратного пространства с использованием спектрально-угловых диаграмм в трехкристальной схеме рентгеновской дифракции // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2020. – Т. 157. – №. 1. – С. 12-19.
2. Благов А. Е. и др. Электромеханический рентгенооптический элемент на основе безгистерезисного монолитного биморфа // Приборы и техника эксперимента. – 2016. – №. 5. – С. 109-114.
3. Элиович Я. А. и др. Методика регистрации карт обратного пространства с временным разрешением с применением адаптивных элементов рентгеновской оптики // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2020. – №. 8. – С. 3-9.
4. Eliovich, Y. et al. Rapid non-mechanical reciprocal space mapping using LiNbO₃-based bimorph piezoactuator // Sensors and Actuators A: Physical. – 2022. – V. 343. – P. 113674.
5. Петров И.И. и др. Быстрые измерения карт обратного пространства с помощью адаптивных элементов рентгеновской оптики на основе LiNbO₃ в режиме резонансных колебаний // Успехи в химии и химической технологии. – 2023. – Т. 37. – №7. – С. 61-63.
6. Андреев, И. А. Монокристаллы семейства лангасита — необычное сочетание свойств для применений в акустоэлектронике // Журн. техн. физики. – 2006. – Т. 76, № 6. – С. 80—86.

УДК 66.021.3

Пытченко А.А., Можевитина Е.Н., Воронина Е.Н., Зыкова С.С., Стрекалов П.В., Чан Конг Кхань, Аветисов И.Х.

Высокоочищенный теллурид цинка: получение и структурные исследования

Пытченко Александр Алексеевич – студент бакалавриата 4 курса кафедры ХТК факультета ТНВиВМ;
pytchenkoa@mail.ru.

Можевитина Елена Николаевна – к.х.н., доцент кафедры ХТК факультета ТНВиВМ;

Воронина Елена Николаевна – аспирант кафедры ХТК факультета ТНВиВМ;

Зыкова Софья Сергеевна – студент магистратуры 2 курса кафедры ХТК факультета ТНВиВМ;

Стрекалов Павел Викторович – м.н.с., аспирант кафедры ХТК факультета ТНВиВМ;

Аветисов Игорь Христофорович – д.х.н., профессор, заведующий кафедрой ХТК факультета ТНВиВМ;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, 125047, Москва, Миусская площадь, дом 9

Кхань Чан Конг – к.х.н., лектор;

Научный Университет, Хошимин 700000, Вьетнам.

В статье показана возможность проведения очистки теллурида цинка методом сублимации в вакууме при динамической откачке в реакторе с оснасткой, изготовленном из кварцевого стекла. Изучено распределение примесных элементов между кубовым остатком и разными фрагментами сублимата.

Ключевые слова: высокоочищенный теллурид цинка, сублимация в вакууме

High purity zinc telluride: purification and structural research

Pytchenko A.A.¹, Mozhevitina E.N.¹, Voronina E.N.¹, Zykova S.S.¹, Strekalov P.V.¹, Tran Kong Khanh², Avetissov I.Ch.¹

¹D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

²University of Science, Ho Chi Minh City 700000, Viet Nam

The article shows the possibility of purification of zinc telluride by sublimation in vacuum during dynamic pumping in a reactor with equipment made of quartz glass. The allocation of impurity elements between the cube residue and different fragments of the sublimate has been studied.

Key words: high-purity zinc telluride, vacuum sublimation

Введение

История развития полупроводниковых технологий насчитывает уже не одно десятилетие. Одними из основных проблем, тормозящих дальнейшее развитие данных технологий, являются чистота используемых материалов и их дефектность, включая отклонение состава вещества от стехиометрического или нестехиометрию. Между тем, растворение собственных компонентов в сложных химических соединениях приводит к образованию точечных дефектов, влияние на электрофизические свойства которых достаточно велико. Именно поэтому исследования, направленные на изучение нестехиометрии сложных веществ, являются крайне перспективными. Однако проводить их можно только на веществах, концентрация примесных элементов в которых меньше концентрации сверхстехиометрических компонентов.

Теллурид цинка является полупроводниковым соединением, которое широко используется при создании солнечных панелей [0], фотодетекторов [2], а также терагерцевых излучателей [3]. Несмотря на то, что исследования растворимости собственных компонентов в теллуриде цинка проводятся с середины прошлого века, изучение нестехиометрии данного материала и его структурно чувствительных свойств остается актуальным и по сей день [4]. В связи с этим, возникает необходимость в получении

высокоочищенного теллурида цинка, пригодного для проведения дальнейших исследований.

Экспериментальная часть

Очистку теллурида цинка проводили методом сублимации в вакууме при динамической откачке. В качестве исходного реактива использовали поликристаллический порошкообразный препарат фирмы ОАО «ЭЛМА». Процесс осуществляли в реакторе с оснасткой, изготовленном из кварцевого стекла (рис. 1). Процесс проводили при давлении остаточных газов $1,3 \cdot 10^{-2}$ Па в течение 12 часов при температурах 963 К и 1136 К на приемнике (3) и кубе (2), соответственно. После проведения процесса на внутренней стенке реактора вблизи грибового уплотнения наблюдали образование толстой пленки, состоявшей из элементарных цинка и теллура, которые содержались в исходном препарате в виде непрореагировавших фаз. В кубе остался порошок белого цвета, а на внутренней стенке приемника сформировалась толстая поликристаллическая пленка теллурида цинка (рис. 2). Поскольку приемник имел небольшую конусность ($\sim 0,16^\circ$), целевой препарат удалось извлечь из приемника в виде поликристаллической трубки (рис. 3).

Для исследования распределения примесных элементов по длине трубки от нее было отобрано три образца: ближе к кубу (I), из середины (II) и ближе к выходу из реактора (III) (рис.1 сечение А).

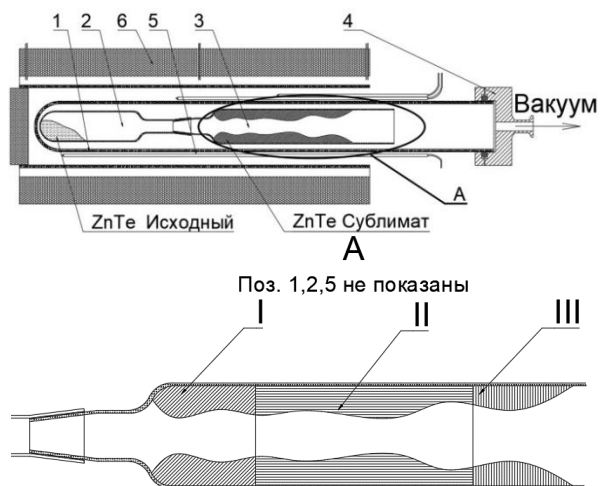


Рис. 1. Схема реактора с оснасткой для проведения очистки теллурида цинка методом сублимации в вакууме: 1 - кварцевый реактор; 2 - куб; 3 - приемник; 4 - фланцевое грибовое уплотнение; 5 - термопары ТХА (типа К); 6 - двухзонная печь резистивного нагрева. На сечении А приведены мысленно разделенные фрагменты сублимата: I ближе к кубу, II середина приемника, III ближе к выходу из реактора.



Рис. 2. Внешний вид реактора после проведения процесса очистки теллурида цинка.



Рис. 3. Внешний вид поликристаллического сублимата теллурида цинка извлеченного из приемника.

Таблица 1. Примесная чистота препаратов ZnTe по результатам анализа методом МС-ИСП

Название препарата	Исходный препарат ОАО «Элма»	Препарат из приемника			Кубовый остаток
		I	II	III	
Примесная чистота, мас.%	99,9984	99,9989	99,9993	99,9965	99,982

Сравнивая спектр примесей, обнаруженных в исходном препарате и во всей образцах, отобранных от сублимата и кубового остатка (рис. 4), можно сделать следующие выводы:

- В кубовом остатке происходит заметное концентрирование таких примесей как Na, Mg, Si, Ca, Ti, V, Mn, Fe, Sr, Mo, Ag и W;
- Образец сублимата, отобранный ближе к выходу из реактора, обогащен Cr, Cd, Sr, Y, Nb и Mo;
- Образец сублимата, отобранный ближе к кубу, обогащен Li, Ti, Se и Pd;
- В средней части сублимата наблюдалось концентрирование As;

Анализ примесного состава отобранных образцов проводили методом масс спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП). Растворение проб теллурида цинка (~ 250 мг) осуществляли высокочистой азотной кислотой (~ 5 мл) в пробирках из полипропилена (PP) фирмы Sarstedt. Непосредственно перед измерениями пробу разбавляли деионизованной водой. Аналитическое измерение растворов проводили на приборе NexION 300D (Perkin Elmer, США). Количественные результаты получали с помощью метода TotalQuant [5]. Для устранения полиатомных наложений съемку проводили в кинетической режиме (kinetic energy discrimination – KED) [6] с использованием в качестве столкновительного газа гелия (He).

Согласно полученным результатам, максимальной примесной чистотой 99,9993 мас.% обладал образец II, отобранный из середины приемника. Примесная чистота двух других образцов отобранных от сублимата была близка к чистоте исходного препарата. Анализ примесного состава образца, отобранного от кубового остатка, показал, что его чистота ухудшилась на порядок (Таблица 1).

- Очистка ZnTe методом сублимации в вакууме происходила плохо по таким элементам как Na, Si, Cu, Ga, Cd, Sb, Hg.

Полученные результаты можно объяснить тем, что элементы, сконцентрировавшиеся в кубовом остатке, присутствуют в исходном препарате в виде легколетучих примесей, например, в виде оксидов. Сложность удаления из ZnTe Na, Cu, Ga, Cd, Sb, Hg, вероятно, связана со схожестью поведения соединений данных элементов в процессе очистки с поведением самого ZnTe.

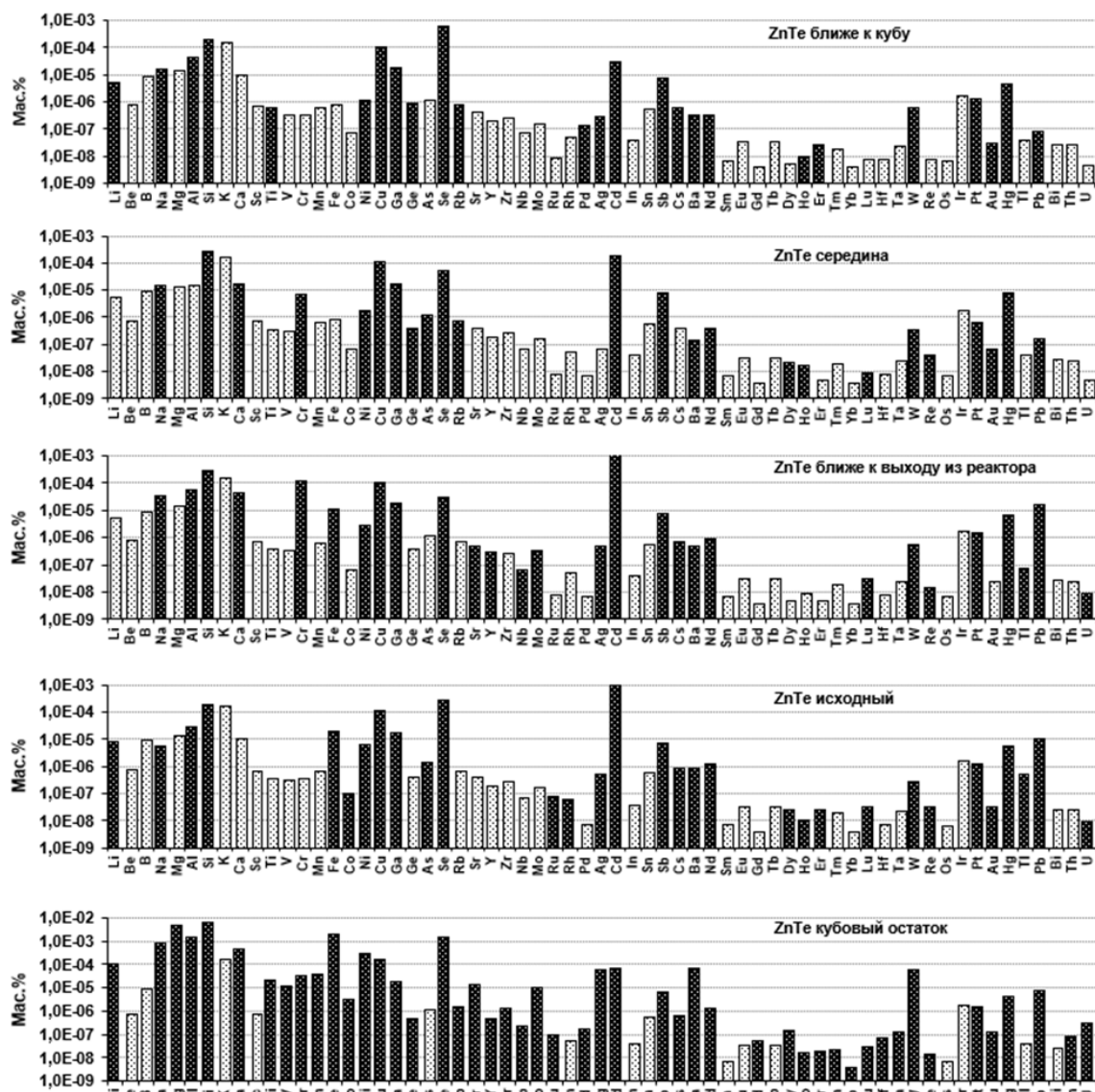


Рис.4. Результаты анализа примесного состава образцов теллурида цинка методом МС-ИСП, полученных после проведения процесса очистки методом сублимации в вакууме.

Рентгенофазовый анализ (РФА) порошковых препаратов выполняли на дифрактометре Equinox 2000 (Inel Corp. France) (CuK α -излучение, $\lambda=1,54060\text{\AA}$) в диапазоне углов 2θ от 10° до 100° при шаге сканирования $0,01^\circ$ и экспозиции 2 с/шаг. Данные накапливались и обрабатывались с помощью программы Match (версия 2.4). По результатам проведенного анализа препарат ZnTe, извлеченный из приемника, имел структуру сфалерита. При этом следов фазы ZnO в сублимате обнаружено не было. РФА препарата, отобранного от кубового остатка, показал наличие фазы ZnO (рис. 5).

Таким образом, проведение вакуумной сублимационной очистки исходного препарата теллурида цинка фирмы ОАО «ЭЛМА» позволило повысить примесную чистоту материала, снизить концентрацию кислорода, и уменьшить содержание элементарных теллура и цинка, которые содержались в исходном реактиве.

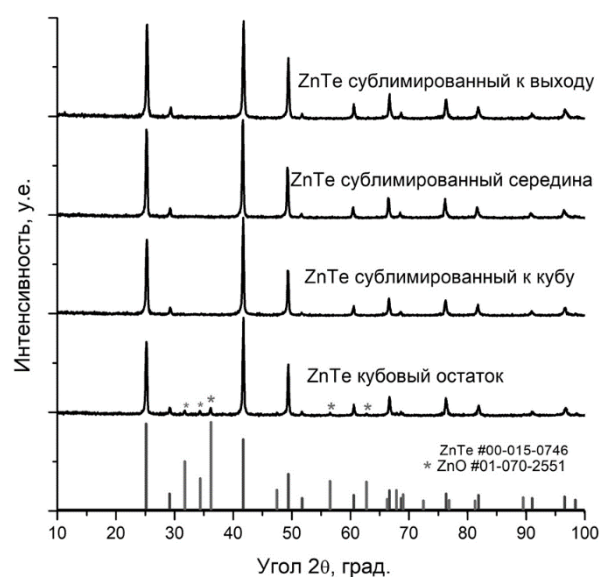


Рис. 5. Результаты рентгенофазового анализа сублимата и образца, отобранного от кубового остатка.

Заключение

В ходе проведения работы было установлено, что очистка теллурида цинка методом сублимации в вакууме при динамической откачке позволяет получать препарат с примесной чистотой не менее 99,9993 мас.% из исходного порошкообразного ZnTe с примесной чистотой 99,9984 мас.%, а также снизить концентрацию кислорода и элементарных теллура и цинка.

Авторы выражают благодарность Национальной аналитической сертификационной лаборатории (НАСЛ) высокочистых веществ и материалов РХТУ им. Д.И. Менделеева за помощь в проведении спектральных исследований.

Список литературы

1. Skhouni O. et al. Numerical study of the influence of ZnTe thickness on CdS/ZnTe solar cell performance //The European Physical Journal Applied Physics. – 2016. – Т. 74. – №. 2. – С. 24602.
2. Mahapatra A., Ajimsha R. S., Misra P. Self-powered high responsivity ultraviolet radiation sensor by coupling ZnO based piezoelectric nanogenerator and photodetector //Applied Physics Letters. – 2024. – Т. 124. – №. 10.
3. Löffler T. et al. Large-area electro-optic ZnTe terahertz emitters //Optics express. – 2005. – Т. 13. – №. 14. – С. 5353-5362.
4. Avetissov I. K. et al. ZnTe homogeneity limits //Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Materialy Elektronnoi Tekhniki= Materials of Electronics Engineering. – 2015. – №. 1. – С. 4-10.
5. Krzciuk K. Intelligent Analysis of Samples by Semiquantitative Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) Technique: A Review // Critical Reviews in Analytical Chemistry. – 2015. – Vol. 46, Issue 4. - p. 284-290.
6. Yamada N. Kinetic energy discrimination in collision/reaction cell ICP-MS: Theoretical review of principles and limitations // Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. – 2015. – Vol. 110. – p. 31-44.

УДК 539.26, 548.73, 538.913

Снегирёв Н.И., Куликов А.Г., Дымшиц Ю.М., Пиляк Ф. С., Писаревский Ю.В., Любутин И.С.

Экспериментальный стенд для дифракционных исследований материалов в условиях воздействия высоких температур и внешних магнитных полей на синхротронных станциях источника КИСИ-КурчатовСнегирёв Никита Игоревич - к.ф.-м.н., младший научный сотрудник, niksnegir@yandex.ru.

Куликов Антон Геннадьевич - к.ф.-м.н., научный сотрудник;

Дымшиц Юрий Меерович, заместитель начальника подразделения;

Пиляк Федор Сергеевич - младший научный сотрудник;

Писаревский Юрий Владимирович - д.ф.-м.н., главный научный сотрудник;

Любутин Игорь Савельевич - д.ф.-м.н., профессор, главный научный сотрудник;

Курчатовский комплекс Кристаллографии и фотоники НИЦ "Курчатовский институт"

Россия, 119333, г. Москва, Ленинский проспект, 59.

Описана конструкция экспериментального стенда для рентгенодифракционных и спектроскопических исследований материалов с использованием синхротронного излучения. Разработанная магнитная система оснащена автоматизированной подвижкой для симметричного перемещения постоянных магнитов, что обеспечивает возможность регулировки напряженности и направления однородного внешнего магнитного поля, прикладываемого к образцу. Стенд совместим с экспериментальными станциями ФАЗА и РКФМ Курчатовского специализированного источника синхротронного излучения.

Ключевые слова: рентгеновская дифракция, синхротронное излучение, внешнее магнитное поле, магнитоупорядочение.

Experimental stand for diffraction studies of materials under conditions of influence of high temperatures and external magnetic fields at synchrotron stations of the KISI-Kurchatov source

Snegirev N.I., Kulikov A.G., Dymshits Yu.M., Pilyak F.S., Pisarevsky Yu.V., Lyubutin I.S.

Kurchatov Complex for Crystallography and Photonics of the National Research Center "Kurchatov Institute", Moscow, 119333, Russian Federation.

The design of an experimental setup for X-ray diffraction and spectroscopic studies of materials using synchrotron radiation is described. The developed magnetic system is equipped with an automated stage for symmetrical movement of permanent magnets, which makes it possible to adjust the strength and direction of a uniform external magnetic field applied to the sample. The setup is compatible with the experimental stations FAZA and RKFM of the Kurchatov specialized source of synchrotron radiation.

Key words: X-ray diffraction, synchrotron radiation, external magnetic field, magnetostriction, magnetic ordering.

Введение

Рентгеновские методы исследования зарекомендовали себя в качестве высокочувствительного инструмента для реализации исследований упорядоченных структур. Эти методы широко применяются для изучения реальной структуры кристаллических материалов, в том числе и при различных внешних воздействиях на исследуемый образец, в т.ч. внешнего электрического [1] и магнитного [2] полей, а также лазерного излучения [3].

Изучение параметров дифракционных отражений при воздействии внешних магнитных полей может быть рассмотрено как способ контроля структурного совершенства функциональных магнитных материалов. Связанная с этим магнитоупорядочивающая деформация обусловлена совместным действием спин-орбитальной связи, взаимодействием орбитальных моментов с неоднородными внутрикристаллическими полями, и орбитальным обменным взаимодействием соседних атомов [4, 5].

Это позволяет реализовать комплекс экспериментальных методов для изучения динамики магнитной доменной структуры в тех случаях, когда

ее прямое наблюдение (оптическими и электронно-микроскопическими методами) затруднено [6]. Такие методы могут быть использованы для развития природоподобных технологий, решения ряда фундаментальных задач магнетизма и физического материаловедения.

Синхротронная станция РКФМ

Для исследования магнитных материалов во внешнем магнитном поле был разработан и изготовлен экспериментальный стенд, совместимый с многокружными гониометрами, установленными на экспериментальных станциях РКФМ и ФАЗА Курчатовского источника синхротронного излучения «КИСИ-Курчатов» НИЦ «Курчатовский институт».

Использование высокоинтенсивного синхротронного источника с малой по сравнению с рентгеновской трубкой расходимостью пучка позволяет добиться высокого разрешения эксперимента. Для монохроматизации σ-поляризованного синхротронного излучения используется монохроматор, состоящий из двух горизонтально расположенных плоских кристаллов Si с симметричными отражениями 111. Монохроматор обеспечивает относительную энергетическую

расходимость синхротронного пучка $2 \cdot 10^{-4}$. Монохроматор настраивается на энергию 12 кэВ, что соответствует наиболее яркой части спектра поворотного магнита.

Конструкция магнитной системы

Основой экспериментального стенда является раздвижная система на постоянных магнитах (рис. 1). Применение постоянных магнитов обеспечивает высокую стабильность параметров тангенциальной и нормальной составляющих вектора напряженности

внешнего магнитного поля. Изменение величины магнитного поля в широких пределах (до нескольких десятых Тл и более) достигается за счет изменения расстояния между постоянными магнитами, а также за счет использования магнитных прутков различного размера. Управление расстоянием между постоянными магнитами осуществляется с помощью автоматизированного модуля симметричного линейного перемещения.

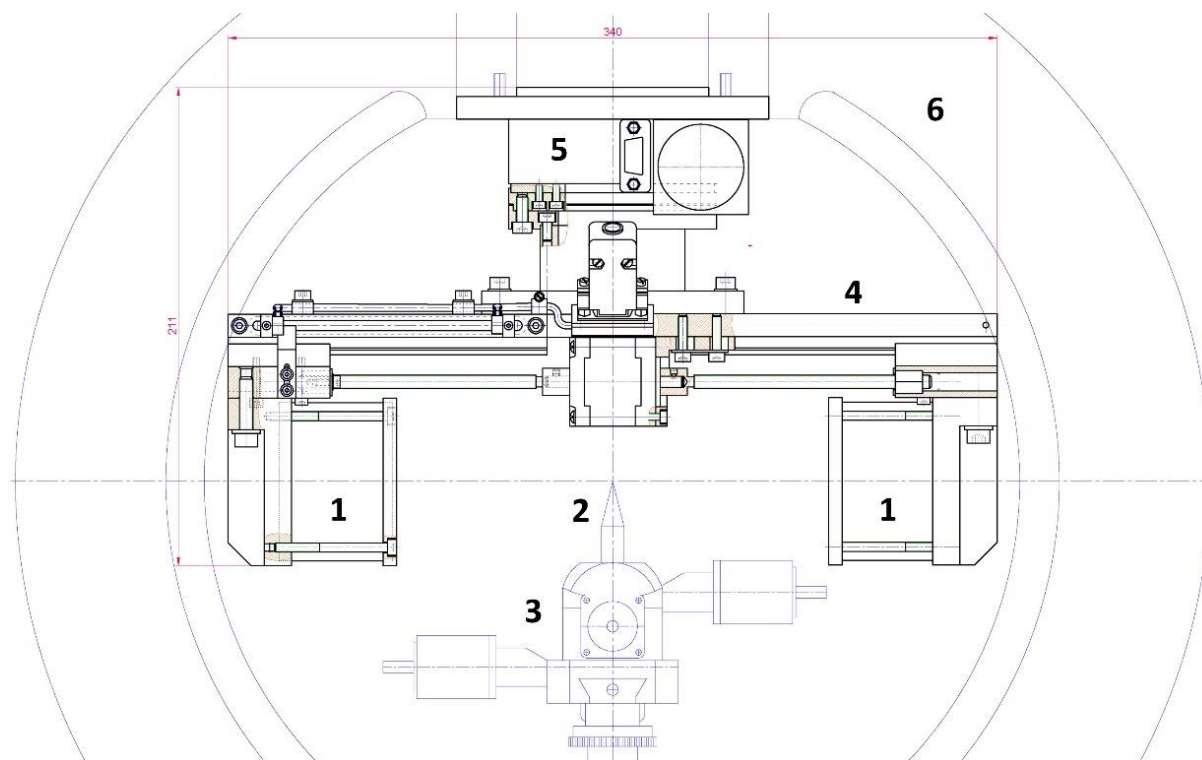


Рис. 1. Чертеж общего вида магнитной системы. 1 – магниты, 2 – исследуемый образец, 3 – столик для размещения исследуемого образца с регулировкой по высоте, 4 – автоматизированный модуль симметричного линейного перемещения магнитов, позволяющий изменять расстояние между ними, 5 – автоматизированная поворотная ось плеча магнитов, 6 – многокружный гониометр.

Магнитная система располагается на поворотной оси и оснащена подвижным держателем для крепления магнитной системы с прецизионными шаговыми двигателями. С его помощью осуществляется поворот системы как целого, что делает возможным изменять направление вектора напряженности внешнего поля относительно исследуемого образца. Кроме того, это делает возможным синхронизировать процесс съемки картины дифракционного отражения от образца с азимутальным вращением магнитной системы.

Предусмотрена система нагрева образца потоком горячего воздуха либо инертного газа. Система обеспечивает удержание температуры на исследуемом образце в диапазоне 300-600 К. Для проведения низкотемпературных измерений может быть использована азотная температурная приставка обдувного типа производства Oxford Cryosystems. Для контроля температуры на образце используется термопреобразователь сопротивления Pt100.

Для создания переменного магнитного поля вместо постоянных магнитов может использоваться пара электромагнитных катушек. Величина внешнего магнитного поля в этом случае регулируется путем подачи на катушки электрического сигнала заданной формы и частоты с генератора и усилителя электрических импульсов. Параметры электрического сигнала на катушках определяются при помощи цифрового осциллографа и датчика Холла.

Алгоритм проведения исследований

Предварительно проводится сканирование кривых дифракционного отражения (КДО) с целью определения исходных параметров пиков, таких как полуширина и интенсивность. Затем производится выбор параметров эксперимента. Выбирается величина площади засветки образца рентгеновским пучком, ограниченная апертурой щели, исходя из оптимального соотношения интенсивности падающего излучения и локализации исследуемой

области кристалла. Задаются параметры системы детектирования.

Производится настройка магнитной системы, которая включает установку магнитного поля определенной величины, а также юстировку начального положения системы относительно образца. В случае необходимости изменения величины либо ориентации вектора напряженности внешнего поля в процессе эксперимента, осуществляется программирование цифровых контроллеров шаговых двигателей и модуля линейного перемещения.

Результатом эксперимента является зависимость количества регистрируемых детектором квантов рентгеновского излучения от угла рассеяния, либо от напряженности/ориентации внешнего магнитного поля.

Выводы

Разработан и изготовлен экспериментальный стенд магнитной системы окружения образца для проведения рентгеновских исследований в условиях приложения к образцу внешнего магнитного поля в широком диапазоне температур. Стенд обладает универсальностью и может быть задействован для реализации широкого ряда синхротронных методик исследования, в частности – рентгенодифракционных, рентгенотопографических, фазочувствительных и спектроскопических методов.

Предполагается, что экспериментальный модуль будет востребован для проведения измерений на действующих и проектируемых экспериментальных станциях Курчатовского источника синхротронного излучения «КИСИ-Курчатов», а также может быть перспективен для использования на строящихся синхротронах 4-го поколения.

Работа выполнена в рамках Соглашения с Минобрнауки РФ от «12» октября 2021 г. № 075-15-2021-1362 (продолжение) в части разработки многофункциональной магнитной системы и в рамках выполнения Государственного задания НИЦ “Курчатовский институт” в части проведения экспериментальных исследований.

Список литературы

1. Kulikov A.G., Pisarevskii Yu.V., Blagov A.E., et al. Variation of a Defect Structure of Lithium Tetraborate ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) in an External Electric Field // *Physics of the Solid State*. 2019. V. 61. № 4. P. 548–554. DOI: 10.1134/S1063783419040188.
2. Snegirev N., Kulikov A., Lyubutin I.S., et al. Magnetic Field Control of Structural Perfection and Diffraction Properties of FeBO_3 Single Crystals // *Crystal Growth & Design*. 2023. V. 23. № 8. P. 5883–5888. DOI: 10.1021/acs.cgd.3c00493.
3. Ковальчук М.В., Мареев Е.И., Куликов А.Г., и др. Субнаносекундная рентгенодифракционная диагностика изучения лазерно-индуцированных поляризационно-зависимых процессов на КИСИ-Курчатов // *Кристаллография*. 2024. Т.69. № 2. С. 52–60. DOI: 10.31857/S0023476124020053.
4. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П. Теоретическая физика. В 10 тт. 2001.
5. Вонсовский С.В. Магнетизм // М.: Наука. 1971. 1032 с.
6. Снегирёв Н.И., Куликов А.Г., Любутин И.С., и др. Визуализация магнитной доменной структуры монокристаллов FeBO_3 и $\text{Fe}_{0.94}\text{Ga}_{0.06}\text{BO}_3$ методом синхротронной рентгеновской топографии // *Письма в ЖЭТФ*. 2024. Т. 119. № 6. С. 452–458. DOI: 10.31857/S1234567824060089.

УДК 548, 538.9

Тимаков И.С., Гребенев В.В., Коморников В.А., Сидорова Е.В.

Поиск новых кислых сульфатов щелочных металлов и определение критерия суперпротонных фазовых переходов

Тимаков Иван Сергеевич – к.ф.-м.н., м.н.с. лаборатории процессов кристаллизации; i.s.timakov@gmail.com

Гребенев Вадим Вячеславович – к.ф.-м.н., с.н.с. лаборатории процессов кристаллизации;

Коморников Владимир Андреевич – к.х.н., с.н.с. лаборатории процессов кристаллизации;

Сидорова Екатерина Валерьевна - м.н.с. лаборатории рентгеновских методов анализа и синхротронного излучения.

Курчатовский комплекс кристаллографии и фотоники НИЦ «Курчатовский институт»,

Россия, Москва, 123182, пл. Академика Курчатова, 1

В данной работе впервые были изучены фазовые равновесия в следующих сложных четырёхкомпонентных системах: $K_2SO_4-(NH_4)_2SO_4-H_2SO_4-H_2O$, $K_2SO_4-Rb_2SO_4-H_2SO_4-H_2O$, $Rb_2SO_4-(NH_4)_2SO_4-H_2SO_4-H_2O$, $K_2SO_4-Cs_2SO_4-H_2SO_4-H_2O$, $Rb_2SO_4-Cs_2SO_4-H_2SO_4-H_2O$ и $(NH_4)_2SO_4-Cs_2SO_4-H_2SO_4-H_2O$. Это позволило установить диапазон критических соотношений между радиусами катионов, вне которого твердые растворы в подгруппе $M_3H(SO_4)_2$ не реализуются. В качестве критерия суперпротонного фазового перехода было предложено использовать длину водородной связи. Использование данного критерия было показано на примере непрерывного ряда твёрдых растворов $(K_xRb_{1-x})_3H(SO_4)_2$ (где $x = 0 - 1$). Проведён термический анализ методом ДСК/ТГА полученных твёрдых растворов, измерена электропроводимость и проведена микроскопия в поляризованном свете в широком диапазоне температур.

Ключевые слова: кристаллография, рост кристаллов, суперпротоники, водородные связи

Search for new acidic sulfates of alkali metals and determination of the criterion for superproton phase transitions

Timakov I.S., Grebenev V.V., Komornikov V.A., Sidorova E.V.

Kurchatov Complex of Crystallography and Photonics of NRC "Kurchatov Institute", Moscow, Russian Federation

In this work, phase equilibria in the following complex four-component systems were studied for the first time: $K_2SO_4-(NH_4)_2SO_4-H_2SO_4-H_2O$, $K_2SO_4-Rb_2SO_4-H_2SO_4-H_2O$, $Rb_2SO_4-(NH_4)_2SO_4-H_2SO_4-H_2O$, $K_2SO_4-Cs_2SO_4-H_2SO_4-H_2O$, $Rb_2SO_4-Cs_2SO_4-H_2SO_4-H_2O$ and $(NH_4)_2SO_4-Cs_2SO_4-H_2SO_4-H_2O$. This allowed us to establish the range of critical ratios between cation radii, outside of which solid solutions in the $M_3H(SO_4)_2$ subgroup are not realized. It was proposed to use the hydrogen bond length as a criterion for the superproton phase transition. The use of this criterion has been demonstrated using a continuous series of solid solutions of $(K_xRb_{1-x})_3H(SO_4)_2$ (where $x = 0 - 1$). Thermal analysis by DSC/TGA method of the obtained solid solutions was carried out, electrical conductivity was measured and polarized light microscopy was performed in a wide temperature range.

Key words: crystallography, crystal growth, superprotonics, hydrogen bonding

Введение

Высокая протонная проводимость твердых кислот привлекает внимание в связи с использованием этого явления в различных электрохимических устройствах, в том числе в топливных элементах. Кислые соли обширного семейства $M_mH_n(EO_4)_{(m+n)/2} \cdot nH_2O$ (где $M = K, Rb, Cs, NH_4$; $EO_4 = SO_4, SeO_4, PO_4, AsO_4$) являются суперпротониками и при нагревании некоторые из них претерпевают суперпротонный фазовый переход. Область существования суперпротонной фазы для соединений твердых кислот различна и определяется устойчивостью этих фаз по отношению к реакции дегидратации, которая приводит к резкому уменьшению протонной проводимости за счет потери молекул воды. Необходимо подчеркнуть, что высокая протонная проводимость в данных кристаллах в первую очередь связана со структурными особенностями и не зависит от дефектов реальной структуры, легирующих компонентов или влажности.

На сегодняшний день представителей рассматриваемого семейства насчитывается уже сотни и среди них можно выделить несколько

подгрупп: $MHSO_4$, $M_3H(SO_4)_2$, $M_5H_3(SO_4)_4 \cdot nH_2O$, $M_9H_7(SO_4)_8 \cdot nH_2O$. Причем для подгрупп семейства возможны различные варианты как катионного, так и анионного составов. Стоит отметить, что поиск новых составов суперпротоников носит хаотический характер и не упорядочен, поэтому актуален вопрос систематизации поиска новых фаз и выявление закономерностей их формирования.

Все известные на сегодняшний день кристаллы рассматриваемого семейства являются водорастворимыми, поэтому одним из путей поиска новых суперпротонных кристаллов и модификации свойств уже известных является изучение фазовых равновесий в многокомпонентных водно-солевых системах.

Экспериментальная часть

Фазовые равновесия изучались методом параллельной кристаллизации. Для этого готовили серию исходных маточных растворов в одинаковых герметичных сосудах (кристаллизаторах) с изменяющимся соотношением сухих компонентов друг к другу и минимальным количеством

тридистиллированной воды (0-5 мл). После чего проводили определение растворимости компонентов при повышенной температуре (50°C) путём систематического добавления тридистиллированной воды. Этот процесс продолжался до получения насыщенных растворов, характеризующихся минимальным процентом донного осадка (не более 1-3 кристаллов).

Затем растворы выдерживались в течение двух суток при постоянной температуре. Этот период выдержки необходим для установления динамического межфазного равновесия между насыщенным раствором и осадком в кристаллизаторе. После этой выдержки температура в кристаллизаторах снижалась по заданной программе до требуемых значений в течение нескольких дней. Кристаллы, выращенные этим методом, имели размер от 2 до 5 мм и легко отделялись от маточного раствора. Отбор кристаллов для рентгенофазового анализа проводили непосредственно из кристаллизатора с помощью пинцета с тефлоновыми наконечниками и последующей промывкой поверхности образцов 96%-ным этанолом.

Рентгеновский порошковый дифракционный анализ (РФА) измельченных монокристаллов проводился при комнатной температуре на настольном рентгеновском дифрактометре Miniflex 600 (Rigaku, Япония) ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, непрерывный режим со скоростью 1.0-3.0 град/мин, размер шага 0.01° , диапазон 2θ 5° - 75° , статический образец, окружающая атмосфера). Параметры элементарной ячейки рассчитывались с помощью уточнения по методу Ле Бейля (Jana 2006 [1]).

Катионный состав выращенных кристаллов измеряли методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDXS) в сочетании со сканирующей электронной микроскопией. Измерения проводились на свежих плоских сколах монокристаллов с усреднением результатов пяти экспериментов.

Рентгеноструктурные исследования кристалла, выращенного из раствора с соотношением $\text{K}:\text{Rb}$ 4:6, проводились при комнатной температуре на дифрактометре XtaLAB Synergy-DW (Rigaku, Япония) ($\text{MoK}\alpha$).

Тепловые свойства монокристаллических и поликристаллических образцов исследовались

методом синхронного термического анализа (термогравиметрия (ТГ) - дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК)) в диапазоне температур 25 - 250 °C на приборе Netzsch STA 449 F1. Измерения проводились под потоком сухого аргона при скоростях нагрева 1 - 5 К/мин. Расчеты проводились в программе Netzsch Proteus, разделение пиков - в программе Netzsch Peak separation. Калибровка по нагреву проводилась на сапфировом кристалле.

Изменение оптических свойств монокристаллов при нагреве исследовалось в диапазоне температур 25-210°C. Образцы были вырезаны в виде оптически прозрачных пластин с параллельными плоскостями, позволяет вести наблюдения в направлении [100]. Образцы нагревались на оптическом стенде Linkam 420 (Linkam, Великобритания), который был установлен на градуированном вращающемся столике, что позволяло измерять углы оптической активности. Наблюдения проводились в поляризованном свете с использованием параллельного и скрещенного Николяса.

Исследование электропроводности монокристаллических и поликристаллических образцов проводилось в диапазоне температур 25-210°C на воздухе методом импедансной спектроскопии в диапазоне частот $1,0\text{-}3,0 \times 10^7$ Гц (система измерения импеданса Alpha-A, Novocontrol, Германия). Частотно-зависимые импедансные измерения проводились при ступенчатом нагреве со стабилизацией температуры; средняя скорость изменения температуры составляла 0.07 К/мин. Статическая объемная проводимость рассчитывалась по моделям эквивалентных цепей, полученным из спектров импеданса.

Результаты и обсуждения

Методом параллельных кристаллизаций были исследованы следующие сложные четырёхкомпонентные системы: K_2SO_4 -(NH_4) $_2$ SO_4 - H_2SO_4 - H_2O [2], K_2SO_4 - Rb_2SO_4 - H_2SO_4 - H_2O [3, 4], Rb_2SO_4 -(NH_4) $_2$ SO_4 - H_2SO_4 - H_2O [5], K_2SO_4 - Cs_2SO_4 - H_2SO_4 - H_2O , Rb_2SO_4 - Cs_2SO_4 - H_2SO_4 - H_2O [6] и (NH_4) $_2$ SO_4 - Cs_2SO_4 - H_2SO_4 - H_2O . На рисунке 1 представлены графические интерпретации некоторых из них:

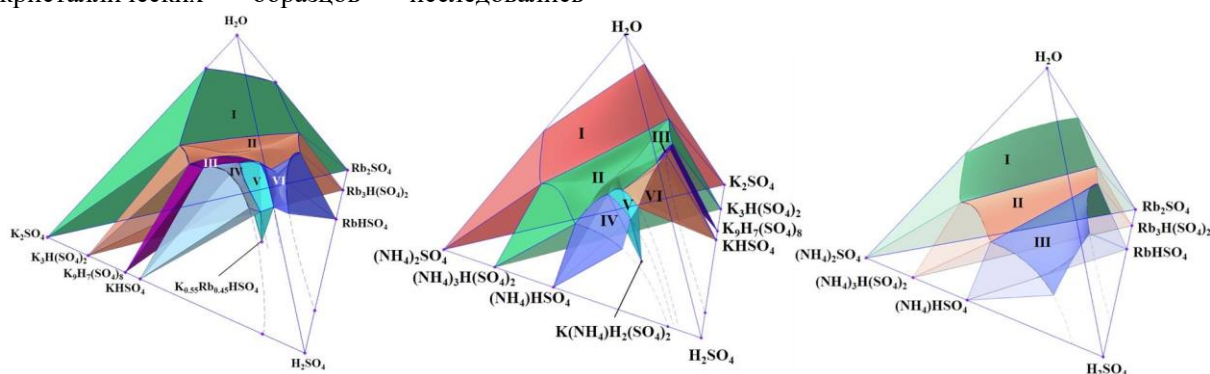


Рис.1. Изометрическая проекция фазовых диаграмм K_2SO_4 - Rb_2SO_4 - H_2SO_4 - H_2O , K_2SO_4 -(NH_4) $_2$ SO_4 - H_2SO_4 - H_2O и Rb_2SO_4 -(NH_4) $_2$ SO_4 - H_2SO_4 - H_2O .

Рассмотрение фазообразования в данных сложных системах позволило определить условия воспроизводимого синтеза более 20-ти индивидуальных соединений и более 20-ти твёрдых растворов на их основе, часть из которых были получены впервые. Фазовый состав полученных соединений контролировался методом РФА, а катионный состав с применением EDAX.

Анализируя полученные данные можно показать, что твердые растворы для группы соединений $M_3H(SO_4)_2$ реализуются, если соотношение радиусов катионов попадает в диапазон 0.88-1.13 (таблица 1). Численные значения этого соотношения похожи на правило Юм-Розери для металлов. Для кислых солей такое соотношение выведено впервые. Аналогичное соотношение можно выделить и для других подгрупп.

Таблица 1. Соотношения радиусов катионов (по Шеннону [7]) r_{M1}/r_{M2} . Красным цветом выделены соотношения, для которых фазы твердых растворов группы $M_3H(SO_4)_2$ не обнаружены.

	Na ⁺ (1.02)	K ⁺ (1.38)	NH ₄ ⁺ (1.46)	Rb ⁺ (1.52)	Cs ⁺ (1.67)
Na ⁺ (1.02)		0.74	0.70	0.67	0.61
K ⁺ (1.38)	1.35		0.95	0.91	0.83
NH ₄ ⁺ (1.46)	1.43	1.06		0.96	0.87
Rb ⁺ (1.52)	1.49	1.10	1.04		0.91
Cs ⁺ (1.67)	1.64	1.21	1.14	1.10	

В работе [8] было предложено, что суперпротонный фазовый переход также зависит от размеров катионов и анионов, а кроме того показана возможная корреляция между длиной водородной связи и температурой фазового перехода в группе кристаллов $M_3H(AsO_4)_2$ ($M = Na, K, NH_4, Rb; A = S, Se$). Основываясь на этой идее, мы предлагаем использовать длину водородной связи в качестве критерия возникновения фазовых переходов [9]. При превышении определенной длины водородной связи, в процессе нагревания кристалла, происходит вращательное разупорядочение оксоанионов, что, в свою очередь, приводит к разупорядочению водородной подсистемы таким образом, что число протонов на водородных связях становится меньше возможного числа водородных связей и все это приводит к увеличению протонной проводимости на несколько порядков величины.

Построена диаграмма, показывающая зависимость энергии водородной связи группы $M_3H(AsO_4)_2$ для низкотемпературной и суперпротонной фаз (рис. 2). Диаграмма разделена пунктирной линией на две части: при более длинных связях фазовый переход реализуется, в то время как при более коротки происходит распад соединений (Na и Rb).

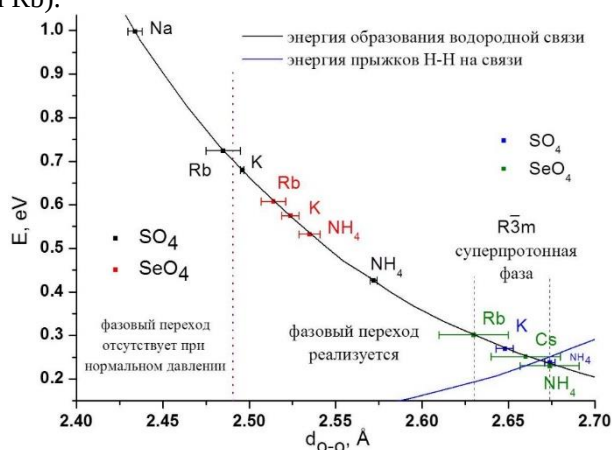


Рис.2. Длины и соответствующие энергии образования водородных связей для группы $M_3H(AsO_4)_2$ ($M = Na, K, NH_4, Rb; A = S, Se$).

Пунктирная линия представляет собой границу длин водородных связей вблизи комнатной температуры (черные метки для сульфатов и красные - для селенатов), которая разделяет составы относительно фазового перехода или разложения. Две пунктирные линии представляют собой длины связей для суперпротонных фаз (синие метки для сульфатов и зеленые для селенатов).

Калий и рубидий находятся в пограничной зоне, поэтому введения калия в соли рубидия должно приводить к увеличению длины водородной связи и, в конечном итоге к фазовому переходу

Одним из примеров применения критерия являются крайние члены непрерывного ряда твердых растворов $(K_xRb_{1-x})_3H(SO_4)_2$ (где $x = 0 - 1$). В $K_3H(SO_4)_2$ водородные связи длиннее и фазовый переход реализуется, тогда как в $Rb_3H(SO_4)_2$ длины связей недостаточно для осуществления фазового перехода и происходит реакция распада соединения. Применение катионного замещения позволяет управлять длиной водородной связи при комнатной температуре.

Исходя из значений длин водородных связей для конечных составов серии твердых растворов $(K_xRb_{1-x})_3H(SO_4)_2$ и сохранения их структурного типа, можно предположить, что при комнатной температуре длины водородных связей находятся в интервале между $d_{O-O} = 2.485(9) \text{ Å}$ ($Rb_3H(SO_4)_2$) и $d_{O-O} = 2.496(1) \text{ Å}$ ($K_3H(SO_4)_2$). Это подтверждается структурными исследованиями кристалла $(K_{0.64}Rb_{0.36})_3H(SO_4)_2$, где длина водородной связи была определена $d_{O-O} = 2.4957(11)$. Замещение калия приводит к увеличению длины водородной связи, что в свою очередь влечёт за собой реализацию фазового перехода при нагревании.

Фазовые переходы детектировались с помощью ряда методов: ДСК, измерения электропроводимости и микроскопии в поляризованном свете. Но медленная кинетика фазового перехода в некоторых образцах затрудняет применение динамических методов анализа.

По результатам исследования тепловых свойств видно, что только для составов, где $x = 0.23-0.64$, появляется дополнительный эндотермический пик, отвечающий фазовому переходу.

Исследование проводимости не позволило достоверно установить наличие фазовых переходов и определить их температуру, за исключением четко проявляющегося фазового перехода в $K_3H(SO_4)_2$.

Исследования в поляризованном свете хорошо применимы к кристаллам группы $M_3H(SO_4)_2$, что позволяет непосредственно наблюдать как процессы распада, так и движение границ фазовых фронтов при фазовых переходах. Фазовый переход обнаружен во всех образцах, кроме $x = 0$ и 0.1 .

Заключение

Таким образом, впервые был исследован ряд сложных четырёхкомпонентных водно-солевых систем сульфатов щелочных металлов. Были построены фазовые диаграммы, разграничены концентрационные границы и установлены условия воспроизводимого получения целого ряда кристаллов семейства $M_mH_n(AlO_4)_{(m+n)/2} \cdot yH_2O$, часть из которых получены впервые.

На примере кристаллов подгруппы $M_3H(SO_4)_2$ был выявлен критерий образования твёрдых растворов, основанный на соотношении размеров катионов атомов.

Была подтверждена идея использования длины водородной связи в качестве критерия фазовых переходов. Этот критерий также может быть использован для оценки температур фазовых переходов.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП “Структурная диагностика материалов” Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники в рамках выполнения работ по Государственному заданию НИЦ “Курчатовский институт”.

Список литературы

1. Petricek V, Dusek M, Palatinus L. Crystallographic computing system JANA2006: general FEATures // Z Kristallogr. 2014. V. 229. P. 345-352;

2. Komornikov, V. A. The Study of Phase Equilibria and Superprotonic Crystals in the $(NH_4)_2SO_4 - K_2SO_4 - H_2SO_4 - H_2O$ system / V. A. Komornikov, I. S. Timakov, I. P. Makarova, E. V. Selezneva, V. V. Grebenev, O. B. Zainullin // Journal of Physics: Conference Series. 2020. Vol. 1686. P. 012048. (DOI:10.1088/1742-6596/1686/1/012048);

3. Коморников, В.А. Получение сложных гидросульфатов ряда $K_3H(SO_4)_2 - Rb_3H(SO_4)_2$ (Часть I) [Текст] / В.А. Коморников, В.В. Гребенев, И.С. Тимаков, Д.А. Ксенофонтов, П.В. Андреев, И.П. Макарова, Е.В. Селезнева // Кристаллография. 2019. Т. 64(3). С. 447-452. (DOI:10.1134/S0023476119030159);

4. Тимаков, И. С. Получение сложных гидросульфатов ряда $K_3H(SO_4)_2 - Rb_3H(SO_4)_2$. Часть II. Фазовые равновесия в системе $K_2SO_4 - Rb_2SO_4 - H_2SO_4 - H_2O$ [Текст] / И. С. Тимаков, В. В. Гребенев, В. А. Коморников, О. Б. Зайнуллин, И. П. Макарова, Е. В. Селезнёва, И. И. Кузьмин // Кристаллография – 2022. – Т. 67(3) – С. 488-496. (DOI: 10.31857/S0023476122030225);

5. Timakov, I. S. Phase equilibria in the $(NH_4)_2SO_4 - Rb_2SO_4 - H_2SO_4 - H_2O$ system [Текст] / I. S. Timakov, V. A. Komornikov, V. V. Grebenev // Chemical Physics. 2022. V. 563. P. 111680. (DOI: 10.1016/j.chemphys.2022.111680);

6. Коморников, В.А. Исследование фазовых равновесий в системе $Cs_2SO_4 - Rb_2SO_4 - H_2SO_4 - H_2O$ [Текст] / В.А. Коморников, И.С. Тимаков, О.Б. Зайнуллин, В.В. Гребенев, И.П. Макарова, Е.В. Селезнева // Кристаллография. 2018. Т. 63(6). С. 967-971. (DOI: 10.1134/S0023476118060188);

7. Shannon, R. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides / R. D. Shannon // Acta Crystallographica Section A. 1976. V. 32 (5). P. 751;

8. Sanghvi, S.; Haile, S.M. Crystal Structure, Conductivity, and Phase Stability of $Cs_3(H_{1.5}PO_4)_2$ under Controlled Humidity // Solid State Ionics. 2020. V. 349. P.115291, (DOI: 10.1016/j.ssi.2020.115291);

9. Timakov, I.S.; Komornikov, V.A.; Selezneva, E.V.; Grebenev, V.V. Implementation of Phase Transitions in $Rb_3H(SO_4)_2$ under K Substitution // Crystals. 2023. V. 13. P.1401. (DOI: 10.3390/cryst13091401)

УДК 54.057:543.426/.427.4

Тузова М.О., Серкина К.С., Степанова И.В., Рунина К.И., Стрекалов П.В.

Влияние состава шихты на рентгенолюминесцентные свойства германоэвлитина

Тузова Мария Олеговна – студент; tumariy02@gmail.com

Серкина Ксения Сергеевна – аспирант, м.н.с. кафедры ХТК;

Степанова Ирина Владимировна – к.х.н., доцент кафедры ХТК;

Рунина Кристина Игоревна – к.х.н., н.с. кафедры ХТК;

Стрекалов Павел Викторович – аспирант, м.н.с. кафедры ХТК.

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Была синтезирована кристаллическая фаза $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ со структурой эвлитина методом кристаллизации стеклянного порошка из шихты с разной степенью замещения оксида висмута на металлический висмут. В статье дана оценка влиянию состава исходной шихты на люминесцентные и рентгенолюминесцентные свойства полученного стеклокристаллического материала.

Ключевые слова: оксид висмута, оксид германия, металлический висмут, германоэвлитин, люминесценция, рентгенолюминесценция.

The effect of the batch composition on the X-ray luminescent properties of germanoeulytite

Tuzova M.O., Serkina K.S., Stepanova I.V., Runina K.I., Strekalov P.V.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The crystalline phase $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ with the eulytite structure was synthesized by glass powder crystallization from a batch with varying degrees of substitution of bismuth oxide for metallic bismuth. The article evaluates the effect of the composition of the initial charge on the luminescent and X-ray luminescent properties of the resulting glass-crystalline material.

Key words: bismuth oxide, germanium oxide, metallic bismuth, germanoeulytite, luminescence, X-ray luminescence.

Введение

Система «висмут–германий–кислород» по целому ряду причин представляет интерес для создания новых стеклокристаллических материалов. При определенных соотношениях компонентов достаточно легко образуются стекла, которые, благодаря своим уникальным свойствам, перспективны как лазерные и люминесцентные материалы, материалы для спектроскопии комбинационного рассеивания и фотоники [1]. Хорошая радиационная стойкость позволяет применять их в качестве сцинтилляционных материалов в технике высоких энергий. Область стеклообразования в данной системе включает соотношение компонентов, соответствующее составу стабильной кристаллической фазы со структурой эвлитина ($\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$), что дает возможность создания стеклокристаллических материалов на основе этой фазы [2]. Существует несколько моделей механизмов люминесценции характерных для систем, содержащих висмут. В работе [3] сделали вывод, что люминесценция германоэвлитина обусловлена переходами между уровнями $^3\text{P}_1 \rightarrow ^1\text{S}_0$ иона Bi^{3+} , которая наблюдается в спектрах ФЛ в видимой области с максимумом ~500 нм. Авторы [4, 5] считают, что свечение обусловлено прямым возбуждением центров Bi и Ge или экситонным механизмом. Предпочтение отдается экситонному механизму, в котором возбужденные состояния молекулярных ионов $(\text{GeO}_4)^{4-}$, $(\text{BiO}_6)^{9-}$, $\text{Bi}(\text{GeO}_4)_6^{21-}$ могут быть описаны как экситоны Френкеля. При этом люминесценция в области 500 нм интерпретируется как свечение автолокализованных экситонов (АЛЭ).

Экспериментальная часть

Были синтезированы висмутгерманатные стекла с мольным составом $40[(1-x)\text{Bi}_2\text{O}_3-2x\text{Bi}]-60\text{GeO}_2$, где $x = 0; 0,5; 1$. Порошки оксидов висмута, германия и металлического висмута особой чистоты смешивали, переносили в корундовые тигли и предварительно спекали при температуре 730°C в течение 3 часов, затем спек измельчали в ступке. Синтез стекол проводился путем плавления шихты, при температуре 1100°C в течение 30 минут. Расплав резко охлаждали отливом на металлическую подложку комнатной температуры, а после остывания полученное стекло измельчали до размера частиц не более 100 мкм. Впоследствии порошок подвергали термической обработке ($t = 660^\circ\text{C}$) с целью получения фазы германоэвлитина $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$.

Установление фазового состава и степени кристалличности термообработанных стекол проводили методом рентгенофазового анализа (РФА) с использованием дифрактометра Inel Equinox-2000. Рентгенограммы снимали со скоростью 1 градус/мин при вращении образца в собственной плоскости в интервале углов $2\Theta = 20-80^\circ$, с использованием излучения CuK_α с длиной волны $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$. Первичное индифференцирование проводили с использованием программы «MATCH!». Обработку экспериментальных данных и интерпретацию фазового состава исследуемых образцов производили с помощью электронного каталога PCPDFWIN (база JCPDS-ICDD).

С помощью спектрофлуориметра Fluorolog FL3-22 были сняты спектры люминесценции при ультрафиолетовом (УФ) возбуждении ($\lambda_{\text{возб}} = 280 \text{ нм}$)

при температуре 300 К в диапазоне длин волн 350–700 нм. Спектры рентгенолюминесценции записывали на оптоволоконном спектрометре OpticInsight OCEAN-HDX-UV-VIS (Ocean Insight) с использованием рентгеновской трубки модели HVG060 mini (излучение $\text{CuK}\alpha$) производства VJ X-Ray с напряжением 30 кВ.

Сравнение результатов РФА исследуемых образцов (рис. 1) показывает, что до начала термической обработки на дифрактограмме присутствует стеклянное гало, тогда как после отжига наблюдается явная кристаллическая структура, дифракционные максимумы которой соответствуют карточке JCPDS № 34-0416, что говорит об образовании фазы германоэвлинита. Для составов с $x = 0$ и 0,5 мол.% наблюдается присутствие побочной метастабильной фазы Bi_2GeO_5 . В образце, полученном из шихты с полностью замещенным оксидом висмута на металлический висмут, имеется примесная фаза оксида германия.

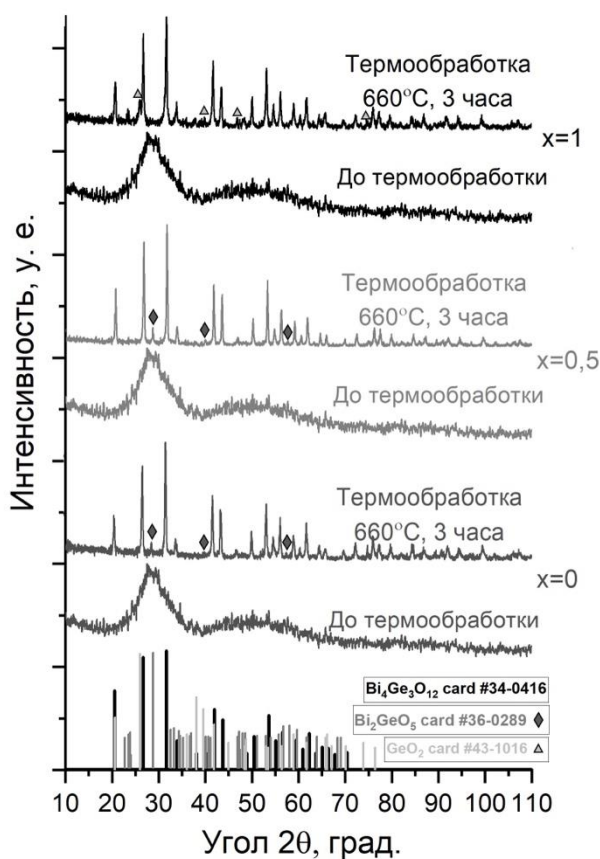


Рис. 1. Дифрактограммы стекол до и после термообработки

При возбуждении на длине волны 280 нм закристаллизованные образцы проявляют характерную для кристаллов германоэвлинита люминесценцию в видимом диапазоне (рис. 2). Энергетические уровни электронов, участвующие в возбуждении катионов Bi^{3+} , представляют собой основное состояние ($^1\text{S}_0$) и четыре возбужденных состояния ($^3\text{P}_{0,1,2}$, $^1\text{P}_1$). Уровень $^3\text{P}_1$ перекрывается с уровнем $^1\text{P}_1$ за счет спин-орбитальной связи, что приводит к излучательному переходу $^3\text{P}_1 \rightarrow ^1\text{S}_0$. Структура германоэвлинита образуется в процессе термической обработки –

постепенно вокруг ионов Bi^{3+} тетраэдрами $[\text{GeO}_4]$ формируется кристаллическое поле. Люминесценция в данных кристаллах возникает в результате излучательной рекомбинации между ионами Bi^{3+} и O^{2-} [5].

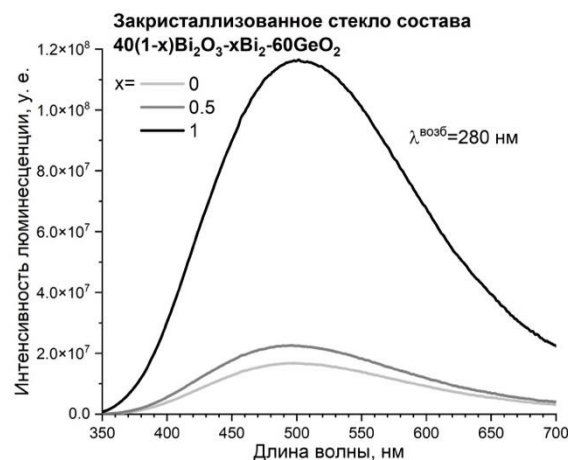


Рис. 2. Спектры люминесценции закристаллизованных стекол после термообработки при 660°C (3 часа)

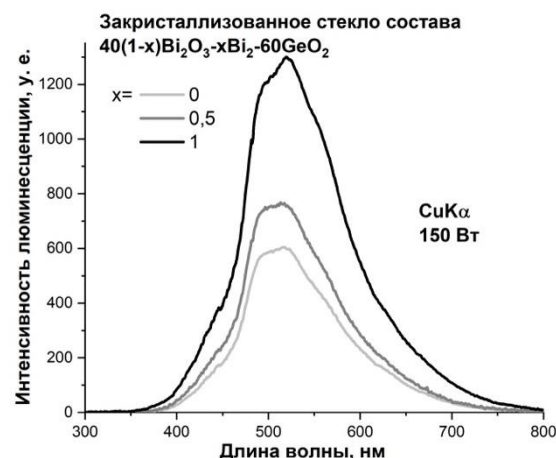


Рис. 3. Спектр рентгенолюминесценции образцов.

При облучении рентгеном мощностью 150 Вт образцы проявляют видимую люминесценцию с максимумом в области 520 нм (рис. 3). Низкая локальная симметрия Bi^{3+} в германоэвлините (сильное искажение кислородных октаэдров) устраняет большую часть вырождения с уровней $6s6p(^3\text{P}_{0,1,2}, ^1\text{P}_1)$ до $6s^2(^1\text{S}_0)$ и обеспечивает возможность переходов, запрещенных в свободном ионе Bi^{3+} [6]. Сложный контур спектров рентгенолюминесценции обусловлен расщеплением уровней ^3P , $^1\text{P}_1$ ионов Bi^{3+} под действием кристаллического поля.

Как видно из рис. 2 и 3, интенсивность люминесценции и рентгенолюминесценции существенно различается для разных составов. Наибольшая интенсивность люминесценции наблюдается для состава, где оксид висмута полностью замещен на металлический Bi . Полагаем, это связано с большей вероятностью образования люминесцентных центров на основе Bi^{3+} вследствие разупорядочения кристаллической структуры.

Заключение

В данной статье был получен стеклокристаллический материал на основе германоэвлитина путем термообработки висмутгерманатного стеклянного порошка при $t = 660$ °C и $\tau = 3$ ч. Наличие рентгенолюминесценции у синтезированных поликристаллических образцов свидетельствует о возможности применения данного материала в качестве чувствительного элемента в приборах для детектирования рентгеновского излучения.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ (соглашение №075-15-2024-637 от 28.06.2024).

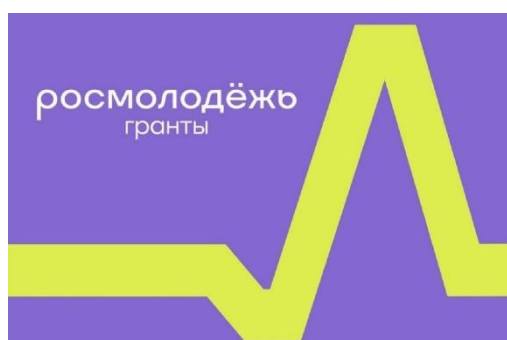
Список литературы

1. Nassau K., Chadwick D. L. Optical properties of new oxide glasses with potential for long-wavelength optical fibers // Appl. Opt. 1982. V. 21. P. 4276–4279.
2. Королев Г.М., Гуслистов М.И., Степанова И.В. Синтез кристаллических фаз в системе «Висмут-германий-кислород» // Успехи в химии и химической технологии. 2020. Т. XXXV. № 4. С. 25–27.
3. Zhereb V. P., Skorikov V. M. Metastable States in Bismuth-Containing Oxide Systems. // Inorganic Materials. 2004. V. 39. P. 121–145.
4. Weber M.J., Monchamp R.R. Luminescence of $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$: Spectral and decay properties // J. Appl. Phys. 1973. V. 44. No.12. P. 5495–5499.
5. Moncorge R. Temperature dependent luminescence of $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$: Discussion of possible models / Moncorge R., Jacquier B., Boulon G., Gaume-Mahn F., Janin J. // Journal of Luminescence. 1976. V. 14. P. 337–348.
6. Dieguez E., Arizmendi L., Cabrera J. M. X-ray induced luminescence, photoluminescence and thermoluminescence of $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$. // Journal of Physics C: Solid State Physics. 1985. V.18. No.24. P. 4777–4783.

**Российский химико-
технологический
университет
имени Д.И. Менделеева**



При поддержке



**Федерального агентства
по делам молодѣжи
(Росмолодѣжь)**

Научное издание

УСПЕХИ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Том XXXVIII

№ 4 (283)

Компьютерная верстка: Зверева О.В.
Текст репродуцирован с оригиналов авторов

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

Совет молодых ученых и специалистов (СМУС)

Адрес университета: 125047, г. Москва,

Миусская пл., д. 9