

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

УСПЕХИ
В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕХНОЛОГИИ

Том XXXIX

№ 4

Москва
2025

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 XXXIX,
№ 4 (292). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2025. – 65 с.

В сборник вошли статьи по актуальным вопросам в области теоретической и экспериментальной химии.

Материалы сборника представлены для широкого обсуждения на XXI Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «UCChT-2025», XXXIX Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2025», ряде международных и российских конференций, симпозиумов и конкурсов, 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

Международная конференция молодых исследователей и специалистов «Синхротронные и нейтронные методы исследования конденсированных фаз»

Аладьева А.В., Юрасик Г.А., Кулишов А.А., Сорокин Т.А., Сорокина Н.И., Попова В.В.,
Борщев О.В., Постников В.А.

**Рост и структура кристаллов 4,7-дифенил-2,1,3-бензотиадиазола и его производных с
концевыми триметилсилильными и алкильными заместителями6**

Анисимов С.С., Гребенев В.В.

Особенности роста монокристаллов триглицинсульфата.....10

Арбанас Л.А., Кузьмичева Г.М., Каурова И.А., Лазаренко В.А.

**Методологические аспекты определения структурных характеристик монокристаллов
 α -NiSO₄·6H₂O:Ti по данным с дифрактометров и синхротрона13**

Балухо И.Н.

Анализ рентгеновских изображений, полученных в условиях малых потоков фотонов..17

Горшенков М.В., Хусаинова Э.Р., Юдин С.Н.

**Использование метода кальциевотермического восстановления оксидов марганца и
алюминия для получения магнитотвердой фазы MnAl (L1.0)21**

Гудыменко А.В., Коморников В.А., Новикова Н.Е., Волошин А.Э.

Рост, структура и свойства сульфата никеля в смешанном растворителе вода–ДМСО ..25

Захарова А.В., Комендо И.Ю., Мурашев М.М., Коржик М.В.

**Оценка новых сцинтилляционных экранов для радиографии и регистрации нейтронов
.....28**

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

Исследование реальной структуры кристалла GUNP32

Кулишов А.А., Лясникова М.С., Афиногентова А.В., Постников В.А.

Выращивание из растворов кристаллов толана34

Лаврик А.Д., Зыкова М.П., Ким К.Г., Кхань Чан Конг, Аветисов И.Х.

Исследование полиморфизма теллурида кадмия36

Лясникова М.С., Ковалёв С.И., Баскакова С.С., Задорожная Л.А., Дымшиц Ю.М.,
Волошин А.Э.

Кристаллизация белков в космосе на отечественных беспилотных биоспутниках39

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

**Получение, структура и спектральные характеристики смешанных кристаллов
Co_xNi_(1-x)Cl₂·6H₂O42**

Синицына М.М., Асадчиков В.Е., Федоров В.А., Бузмаков А.В., Рошин Б.С., Дьячкова И.Г., Кузин С.В.

Разработка неорганических сцинтилляторов на основе монокристаллов YAG:Ce,Tb для рентгеновских детекторов45

Субач А.А.

Рентгеновская стереография48

Тонова Л.Д., Смыслова В.Г., Дубов В.В., Карпюк П.В., Комендо И.Ю.

Исследование характеристик сцинтилляционной керамики состава (Gd_{1-x-y},Y_x,Lu_y)₃Al₂Ga₃O₁₂:Ce с добавлением Mg51

Тузова М.О., Серкина К.С., Булышко В.С., Степанова И.В., Рунина К.И., Стрекалов П.В.

Люминесцентные свойства поликристаллического германоэвлинита55

Чернова Е.А., Стрекалов П.В., Рунина К.И., Петрова О.Б.

Синтез и исследование свойств гибридных материалов и пленочных структур в системе LiF-Liq58

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

Исследование структуры пленки гептабутилового эфира аквацианокобириновой кислоты на поверхности кварцевой подложки62

**Международная конференция молодых
исследователей и специалистов «Синхротронные и
нейтронные методы исследования конденсированных
фаз»**

УДК 532.6:544.2/7: 54-14/-16: 548.3/5

Аладьева А.В., Юрасик Г.А., Кулишов А.А., Сорокин Т.А., Сорокина Н.И., Попова В.В., Борщев О.В., Постников В.А.

Рост и структура кристаллов 4,7-дифенил-2,1,3-бензотиадазола и его производных с концевыми триметилсилильными и алкильными заместителями

Аладьева Александра Владимировна – магистрант; m2003019@edu.misis.ru;

НИТУ МИСИС,

Россия, г. Москва, 119049, Ленинский проспект, д. 4, стр. 1;

Юрасик Георгий Анатольевич - младший научный сотрудник;

Сорокин Тимофей Андреевич –научный сотрудник;

Сорокина Наталия Ивановна - доктор химических наук, ведущий научный сотрудник;

Кулишов Артем Андреевич - кандидат физико–математических наук, научный сотрудник;

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

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

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

Попова Влада Вячеславовна – инженер-исследователь;

Борщев Олег Валентинович - доктор химических наук, ведущий научный сотрудник;

Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук,

Россия, г. Москва, 117393, Профсоюзная улица, д. 70

Представлены результаты исследования роста из растворов кристаллов 4,7-дифенил-2,1,3-бензотиадазола (Ph-BTD) и его новых производных с концевыми триметилсилильными (TMS-Ph-BTD), n-гексильными (Hex-Ph-BTD) и n-децильными (Dec-Ph-BTD) заместителями. Методом монокристаллической рентгеновской дифракции установлено кристаллическое строение новой триклинной фазы TMS-Ph-BTD и расшифрована структура кристаллов двух полиморфных фаз Dec-Ph-BTD.

Ключевые слова: бензотиадазол, процессы кристаллизации, монокристаллическая рентгеновская дифракция, полиморфизм

Growth and structure of crystals of 4,7-diphenyl-2,1,3-benzothiadiazole and its derivatives with terminal trimethylsilyl and alkyl substituents

Aladeva A.V.¹, Yurasik G.A.², Kulishov A.A.², Sorokin T.A.², Sorokina N.I.², Popova V.V.³, Borshchev O.V.³, Postnikov V.A.²

¹NUST MISIS, Moscow, Russia;

²Crystallography and Photonics Complex of the Kurchatov Institute Research Center, Moscow, Russia;

³N.S. Enikolopov Institute of Synthetic Polymer Materials of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

The results of a study of crystal growth from solutions of 4,7-diphenyl-2,1,3-benzothiadiazole (Ph-BTD) and its new derivatives with terminal trimethylsilyl (TMS-Ph-BTD), n-hexyl (Hex-Ph-BTD) and n-decyl (Dec-Ph-BTD) substituents are presented. The crystal structure of the new triclinic phase TMS-Ph-BTD and two polymorphic phases of Dec-Ph-BTD have been established by single-crystal X-ray diffraction.

Keywords: benzothiadiazole, processes of crystallization, single crystal X-ray diffraction, polymorphism

Введение. Линейные сопряженные молекулы с центральным бензотиадазольным (БТД) фрагментом хорошо известны как стабильные органические люминофоры с большим сдвигом Стокса и высоким квантовым выходом флуоресценции [1]. Кристаллы на основе этих соединений имеют большой потенциал для разработки широкого спектра оптоэлектронных устройств [2-4]. Однако систематических исследований кристаллизации соединений данного класса в зависимости от состава сопряженного ядра и терминальных заместителей в различных внешних условиях в литературе очень мало [5-7].

Поэтому перед исследователями стоит целый ряд задач по созданию кристаллических материалов, как в виде тонких сплошных пленок, так и объемных образцов в связи с высоко вероятным проявлением полиморфизма. Данная работа посвящена исследованиям роста из растворов и структуры кристаллов 4,7-дифенил-2,1,3-бензотиадазола (Ph-BTD) и его производных с концевыми

триметилсилильными (TMS-Ph-BTD), n-гексильными (Hex-Ph-BTD) и n-децильными (Dec-Ph-BTD) заместителями (рис. 1).

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

В ходе исследования был изучен рост кристаллов в слабо-неравновесных условиях изотермического выпаривания растворителя (метанол, изопропанол, ацетон, гексан) при 22°C. Фазовый состав полученных кристаллов исследовали методом порошковой дифракции на дифрактометре TDM-20 (Tongda, Dandong, Китай) (излучение CuK α , λ = 1.54178 Å, скорость записи 1 град/мин). Кристаллическое и молекулярное строение исследовали методом монокристаллической рентгеновской дифракции на дифрактометре XtaLAB Synergy-DW, HyPix-Arc 150 (Rigaku Oxford Diffraction).

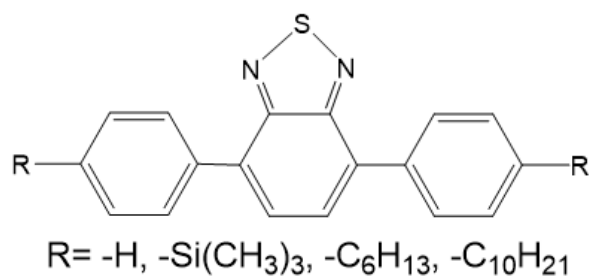


Рис. 1. Общая структурная формула исследуемых соединений

Результаты исследования роста из растворов и структуры кристаллов соединений **Ph-BTD** и **TMS-Ph-BTD** ранее были представлены в [6,8]:

кристаллическое строение **Ph-BTD** уточнено в пр. гр. P-1 ($Z/Z'=4/1$) (рост из гексана), а для кристаллов **TMS-Ph-BTD** впервые были выявлены две полиморфные модификации в пр. гр. $P2_1/c$ ($Z/Z'=32/8$) – I (рост из гексана) и в пр. гр. $Pnaa$ ($Z/Z'=12/1.5$) – II (рост из смеси толуола и изопропанола) (табл. 1). Исследования роста кристаллов **Ph-BTD** в различных растворителях не выявили новых полиморфных модификаций, а при выращивании кристаллов **TMS-Ph-BTD** из смеси ацетона с изопропанолом была обнаружена новая триклинная модификация, параметры элементарной ячейки которой вместе с данными для ранее выявленных моноклинной и ромбической модификаций представлены в табл. 1

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки для кристаллов **TMS-Ph-BTD** и **Dec-Ph-BTD**.

Вещество	TMS-Ph-BTD			Dec-Ph-BTD	
Хим. формула	$C_{24}H_{28}Si_1N_2Si_2$			$C_{38}H_{54}N_2Si_1$	
Форма	I	II	III	I (голубые)	II (зеленые)
Т, К	85	85	293	293	293
Пр. гр.	$P2_1/c$	$Pnaa$	P-1	P-1	P-1
Z/Z'	32/8	12/1.5	8/4	2/1	6/3
a (Å)	22.99190(1)	11.7932(1)	12.9096(2)	7.10520(1)	10.0885(2)
b (Å)	41.32930(1)	24.0806(1)	17.9893(5)	10.42290(1)	15.8998(3)
c (Å)	22.53620(1)	25.5473(1)	22.5015(4)	23.3932(2)	33.0370(6)
α (град)	90	90	69.366(2)	95.7013(9)	86.4799(15)
β (град)	118.0538(3)	90	86.0509(15)	92.2973(9)	87.6934(16)
γ (град)	90	90	83.1131(19)	102.5678(1)	84.4908(15)
V_o (Å ³)	18898.7	7255.11(7)	4853.13	1679.15	5261.73

Для монокристаллов **TMS-Ph-BTD** трех полиморфных модификаций характерно наличие нескольких конформеров (рис. 2). Структурно все конформеры можно отнести к двум типам молекул с приближительной симметрией $\sim C_2$ и $\sim C_s$, отвечающей ориентации фенильных групп относительно БТД фрагмента: разнонаправленные $\sim C_2$ и однонаправленные $\sim C_s$. В элементарной ячейке

ромбического полиморфа **TMS-Ph-BTD** вместе с конформером типа $\sim C_2$ также наблюдается т. н. «средняя» молекула с конформацией $\sim C_s$, которая есть следствие статистического беспорядка молекул в кристалле. Соотношения конформеров по типу приближительной симметрии $\sim C_2/\sim C_s$ в кристаллах выявленных полиморфов следующее: I – 3/1, II – 1/1, III – 1/1.

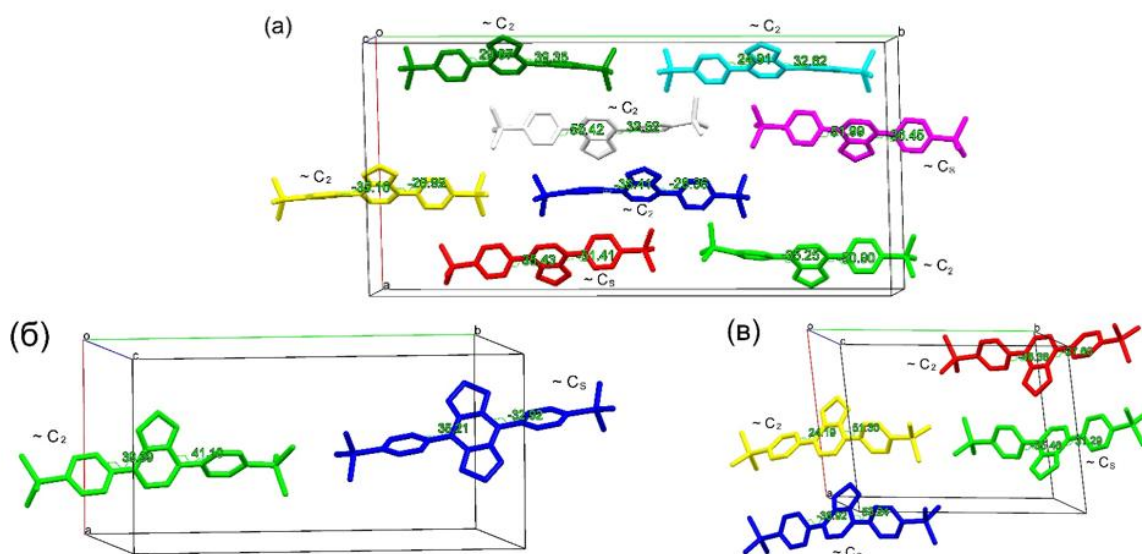


Рис. 2. Ассиметричные блоки элементарных ячеек триклинной (а), моноклинной (б) и ромбической (в) модификаций кристаллов **TMS-Ph-BTD**. На рисунке указаны значения торсионных углов и приближительные точечные группы симметрии молекул (цветом обозначены различные конформеры).

Кристаллы **Hex-Ph-BTD** растут в виде хорошо ограниченных пластинок длиной до 1 см и толщиной до 200 мкм, которые под УФ освещением флуоресцируют зеленым свечением (рис. 3а). Для **Dec-Ph-BTD** выявлены две полиморфные модификации (табл. 1): I – призматические триklinные кристаллы с голубым люминесцентным свечением и II – игольчатые триklinные кристаллы с зеленым люминесцентным свечением (рис. 3б). На рис. 4 приведены конформации молекул **Dec-Ph-BTD** в кристаллах данных полиморфов. Кристалл полиморфной модификации I состоит из конформеров одного типа с торсионными углами между БТД группой и фенилами $54.2^\circ/34.0^\circ$ (рис. 4а). В независимой области элементарной ячейки кристалла II находится три молекулы (рис. 4б), для которых из-за невысокого качества образцов локализовать методом монокристалльного рентгеноструктурного анализа все позиции концевых CH_2 - и CH_3 -групп не удалось.

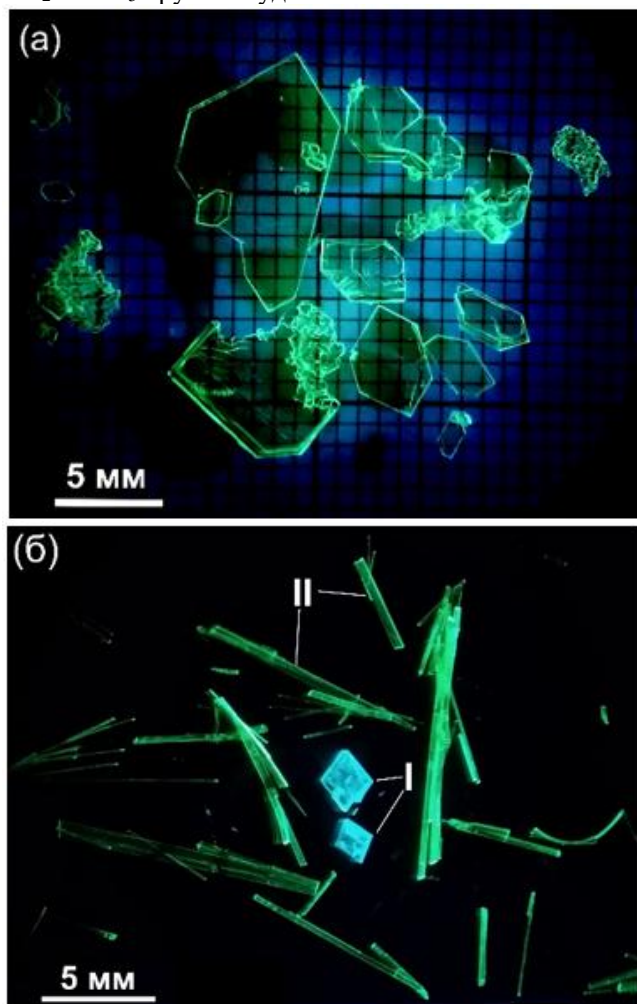


Рис. 3. Люминесцентные изображения кристаллов **Hex-Ph-BTD** (а) и **Dec-P-BTD** (б) (I – призматические голубые кристаллы, II – игольчатые зеленые кристаллы).

В данном случае торсионные углы между сопряженными группами молекул находятся в пределах $27\text{--}47^\circ$. Приблизительная симметрия молекул в кристаллах обеих полиморфных модификаций $\sim C_2$.

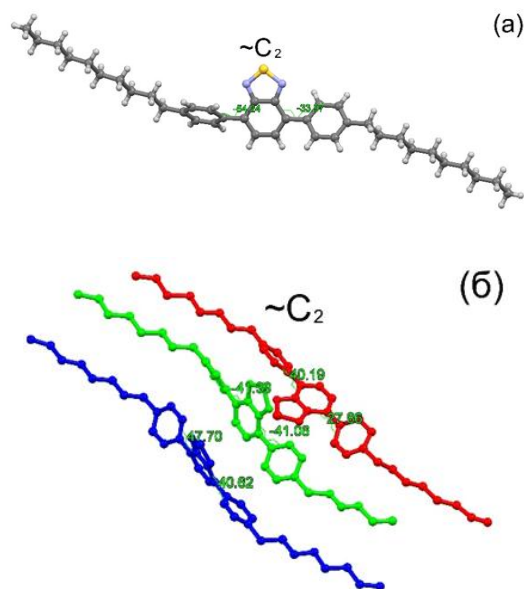


Рис. 4. Конформация молекул **Dec-P-BTD** в кристаллах полиморфных модификаций I (а) и II (б). Указаны значения торсионных углов между БТД фрагментом и фенильными группами.

Заключение

Показано, что кристаллы **Ph-BTD** в слабо-неравновесных условиях роста в различных типах растворителей стабильно кристаллизуются в одной и той же пространственной группе, с одним и тем же кристаллическим строением. Для монокристаллов **TMS-P-BTD** на фоне двух ранее изученных моноклинной и ромбической модификаций впервые выявлена триklinная полиморфная модификация. Вероятность формирования той или иной полиморфной модификации в процессе роста монокристаллов **TMS-P-BTD** зависит от типа используемого растворителя. Впервые выявлено наличие двух полиморфных модификаций для монокристаллов **Dec-Ph-BTD**, кристаллизующихся в одинаковых условиях: призматические триklinные кристаллы с голубым люминесцентным свечением – фаза I (пр. гр. P-1, Z=2) и игольчатые триklinные кристаллы с зеленым люминесцентным свечением – фаза II (пр. гр. P-1, Z=6). При кристаллизации в слабо-неравновесных условиях *n*-гексильного производного **Hex-Ph-BTD** образование полиморфных модификаций не установлено. Таким образом, в результате исследования роста из растворов и структуры кристаллов 4,7-дифенил-2,1,3-бензотиадазола (**Ph-BTD**) и его производных с концевыми триметилсилильными (**TMS-Ph-BTD**), *n*-гексильными (**Hex-Ph-BTD**) и *n*-децильными (**Dec-Ph-BTD**) заместителями установлено стабилизирующее влияние концевых алкильных групп молекул при формировании кристаллов.

Исследования выполнены за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-00255-П, а в части исследования полиморфной модификации кристаллов триklinной фазы **TMS-Ph-BTD** – при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания

НИИ "Курчатовский институт" с использованием научного оборудования ЦКП "Структурная диагностика материалов" Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИИ "Курчатовский институт".

Список литературы

1. Skorotetsky M.S. et al. Influence of the structure of electron-donating aromatic units in organosilicon luminophores based on 2,1,3-benzothiadiazole electron-withdrawing core on their absorption-luminescent // Dye. Pigment. – 2018. – V. 155 – P. 284–291.
2. Taylor D. et. al. 4,7-Diarylbenzo[c][1,2,5]thiadiazoles as fluorophores and visible light organophotocatalysts // J. Org. Chem. Front. – 2022. – V. 9. – P. 5473–5484.
3. Kaya N. Color tunable benzothiadiazole-based small molecules for lightening applications // Open Chem. – 2023. – V. 21 – № 1 – P. 20230150.
4. Bhagyanath P.K. et. al. Switching from Binary to Ternary WORM Memory Behavior of Benzothiadiazole-Based D – A System // Mater. Adv. – 2024. – V. 5. – P. 3323–3333.
5. Postnikov V.A. et al. Crystals of 4,7-Di-2-Thienyl-2,1,3-Benzothiadiazole and Its Derivative with Terminal Trimethylsilyl Substituents: Synthesis, Growth, Structure, and Optical-Fluorescent Properties // Crystals. – 2023. – V. 13. – 1697.
6. Postnikov V. A. et. al. Crystals of diphenylbenzothiadiazole and its derivative with terminal trimethylsilyl substituents: Growth from solutions, structure, and fluorescence properties// ACS Omega. – 2024. – V. 9. – P. 14932 –14946.
7. Postnikov V.A. et al. Crystals of Isomers of Thiophene-Phenyl-Benzothiadiazole Oligomers with Terminal Trimethylsilyl Substituents: Growth from Solutions, Structure and Fluorescent Properties // Opt. Mater. – 2025. – V. 160. – 116764.
8. Постников В. А. и др. Новые люминесцентные материалы на основе дифенилбензотиadiaзола и его производных // Успехи в химии и химической технологии. – 2022. – Т.36. – №7. – С. 129–131

УДК 546.65.541

Анисимов С.С., Гребенев В.В.

Особенности роста монокристаллов триглицинсульфата

Анисимов Сергей Сергеевич – аспирант 3 года; anisimov.s@crys.ras.ru;

Гребенев Вадим Вячеславович – к.ф.-м.н., ведущий научный сотрудник.

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

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

*В статье представлены исследования кинетики роста полярной грани (010) и процессы дефектообразования монокристаллов триглицинсульфата при росте кристаллов ниже температуры сегнетоэлектрического фазового перехода.**Ключевые слова: рост монокристаллов, сегнетоэлектрики, триглицинсульфат, фазовый переход, морфология роста грани, дефектообразование.***Peculiarities of triglycine sulfate single crystal growth**

Anisimov S.S., Grebennev V.V.

A.V. Shubnikov Institute of Crystallography of the Kurchatov Complex Crystallography and Photonics of the NRC "Kurchatov Institute" Moscow, Russian Federation

*The article presents studies of the polar face (010) growth kinetics and the processes of defect formation in triglycine sulfate single crystals during crystal growth below the ferroelectric phase transition temperature.**Keywords: single crystal growth, ferroelectrics, triglycine sulfate, phase transition, growth morphology of facets, defect formation.*

Соединение триглицинсульфат (ТГС) является известным сегнетоэлектриком с высокими значениями пьезоэлектрических коэффициентов и малым временем релаксации. В настоящее время легированные L-а аланином дейтерированные образцы монокристаллов (ЛАДТГС) применяются в качестве чувствительных элементов различных датчиков, например, инфракрасных детекторов для Фурье-спектрометров. Таким образом, до сих пор существует потребность в значительных объемах монокристаллов с электрическими характеристиками, отвечающими требованиям, предъявляемым дальнейшей эксплуатацией.

По литературным данным рост кристаллов ТГС в основном проводится при пересыщениях $\sigma \sim 0.5\%$, что позволяет получать крупные монокристаллы оптического качества. Рост кристаллов был исследован и при более высоких пересыщениях: грань (110) до пересыщений $\sigma \sim 3.0\%$ [1], грань (001) до пересыщений $\sigma \sim 4.5\%$ [2] в кинетическом режиме роста. Пересыщения до $\sigma \sim 18.0\%$ для всех основных граней кристалла были исследованы в работе [3], однако рост происходил в диффузионном режиме, поэтому данные для кинетического режима роста, с точки зрения выращивания крупных кристаллов, не представляют интереса.

Применение кристаллов ТГС происходит, как правило, в дефектной форме. Дефекты в кристалле создаются для фиксации доменной структуры, которая в чистом ТГС является подвижной и нестабильной. Дефекты выступают стопорами при переполяризации кристалла или механических/тепловых воздействий. Параметром, пропорциональным количеству зафиксированных стопорами доменов является поле смещения петли электрического гистерезиса, и оно является ключевым при изготовлении чувствительных элементов пьезоэлектрических устройств. Таким

образом, требуется не только быстрый рост кристаллов ТГС, но и создание определенной дефектной структуры в кристалле.

На основании литературных данных можно заключить, что опубликовано очень мало работ о росте при больших пересыщениях в кинетическом режиме роста. Фактически рост крупных кристаллов ограничен пересыщениями до $\sigma \sim 1.5\%$ [4-5]. Такие ограничения связаны в основном с неустойчивостью сильно переохлажденного раствора к спонтанной массовой кристаллизации. Для имеющихся дынных при высоких пересыщениях зачастую отсутствуют данные о режиме роста кристалла диффузионного или кинетического и исследовалась, как правило, кинетика роста определенных граней, но не кристалла в целом. Соответственно, нет данных о качестве и дефектной структуре кристаллов, выращенных при больших пересыщениях, что и является целью данной работы.

Рост кристаллов ТГС проводился методом снижения температуры насыщенного раствора в кинетическом режиме роста на ориентированных по направлениям [001], [010] и [100] затравках. Точность контроля температуры составляла около 0.05°C . В зависимости от пересыщения раствора дефектность выращенных кристаллов получилась разная. По результатам экспериментов установлено, что до порогового пересыщения $\sigma \approx 1\%$ возможно выращивание кристаллов оптического качества. Начиная с пересыщения $\sigma \approx 2\%$ появляются макродефекты в полярном направлении [010] (рис.1а). Причем дефектность этого направления не зависит от ориентации затравочного кристалла. При пересыщениях $\sigma \approx 8.0\%$ выращенные кристаллы полностью мутные и в теле кристалла появляются трещины.

Для исследования дефектообразования, морфологии и кинетики роста грани (010) проведены

in situ исследования поверхности растущего кристалла методом лазерной интерферометрии. Эксперименты проводились на интерферометре Майкельсона в проточной термостатируемой кювете. Конструкция и принцип работы установки аналогичны описанным в [6].

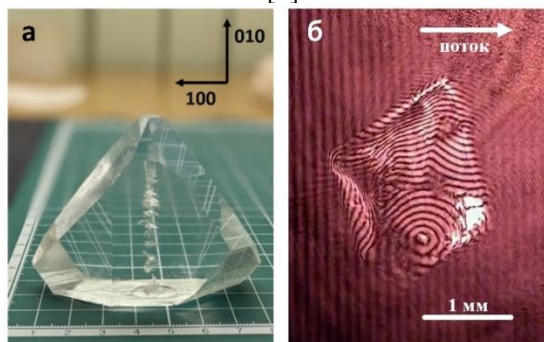


Рис. 1. Образование макродефектов в кристалле TGS в полярном направлении [010]: а) макродефекты в теле кристалла; б) конкуренция вицинальных холмиков роста на грани (010).

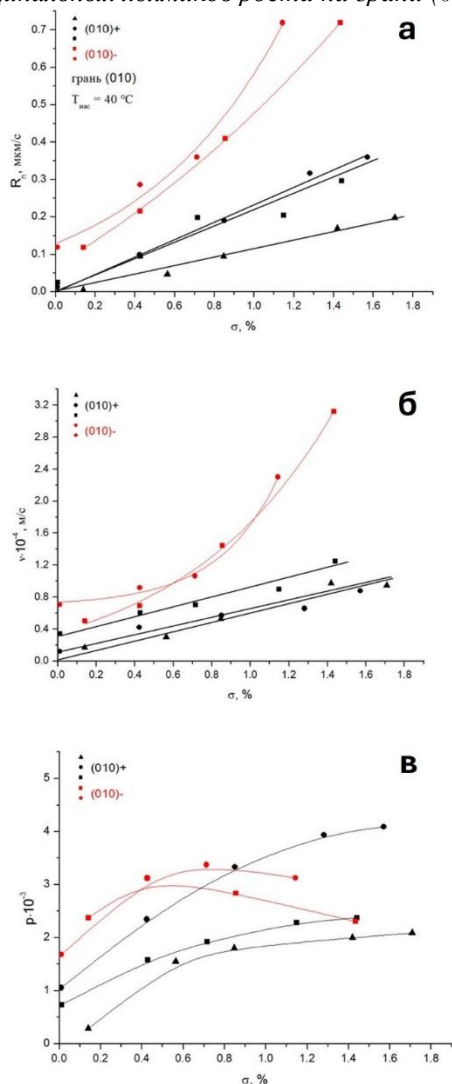


Рис. 2. Зависимости от пересыщения σ нормальной скорости роста R_n (а), скорости движения макроступеней v (б) и наклона вицинальных холмиков p отрицательно $(010)^-$ и положительно $(010)^+$ заряженных граней (010) (в) кристаллах ТГС. Каждая кривая соответствует отдельному эксперименту.

Показано, что вицинальные холмики имеют форму окружности. Кинетика роста исследована до пересыщений $\sigma \approx 1.8\%$. Основной проблемой в интерферометрических исследованиях оказалась нестабильность раствора по отношению к массовой кристаллизации в процессе подачи пересыщенного раствора в ячейку интерферометра. Тем не менее, установлено, что дефектообразование в полярном направлении [010], связано с процессом конкуренции вицинальных холмиков и высокой скоростью роста грани. 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. 1б.

Определены нормальные скорости роста, скорости движения макроступеней ступеней и наклоны вицинальных холмиков грани (010) при росте кристалла в полярной фазе ниже температуры сегнетоэлектрического фазового перехода. Кинетические кривые можно разделить на две группы (рис.2). Такое поведение кинетических кривых можно объяснить наличием связанных зарядов на поверхности растущей грани, что является следствием спонтанной поляризации кристалла и высоким пьезоэлектрическим коэффициентом, приводящим к возникновению зарядов при малых изменениях температуры в процессе роста. Кристалл ТГС является сегнетоэлектриком, а, следовательно, и пьезоэлектриком. Спонтанная поляризация кристалла порождает также и деформацию кристалла, и, соответственно, в кристалле возникают напряжения. Таким образом, в разности термодинамического потенциала между жидкой и кристаллической фазами должно учитываться наличие электрического поля и напряжений. Учет этих эффектов приводит к тому, что пересыщение, задаваемое в эксперименте является не истинным, а эффективным. Электрические заряды/напряжения зависят также и от доменной структуры, которая является следствием деполяризующего поля. Соответственно, эффективное пересыщение связано и с доменной структурой растущей полярной грани. Нами проведено определение знака заряда грани (010). Определение знака заряда осуществляли фиксацией знака пиротока (электрометрический усилитель У5-9), возникающего при освещении кристалла лампой накаливания. Знак заряда грани приведен на рис. 2, а соответствующие поверхности грани (010) обозначены как $(010)^+$ и $(010)^-$. Две группы кинетических кривых формируются соответственно заряду грани. Кинетические кривые нормальной скорости роста $(010)^+$ сходятся в начало координат и не демонстрируют “мертвой” зоны роста, то есть не подвержены ингибирующему влиянию примесей, что подтверждается зависимостями наклона p вицинальных холмиков, не демонстрирующих максимума. Наклоны холмиков p стремятся к постоянным значениям, что указывает на большие значения вектора Бюргерса дислокационных

источников. Кинетические кривые скоростей движения макроступеней v не сходятся в начало координат, хотя и демонстрируют линейную зависимость от пересыщения. Такое поведение является следствием эффективного пересыщения, а разброс значений при $\sigma = 0$ связан с различной доменной структурой образцов. Определен кинетический коэффициент $\beta(010)^+ = 2.3 \pm 0.3$ см/с, что является большим значением, по сравнению, например, с кристаллами KDP [7]. Отрицательно заряженная грань $(010)^-$ демонстрирует совершенно другое поведение: зависимости нормальной скорости R_n и скорости макроступеней v нелинейны, не сходятся в начало координат, а наклоны вихинальных холмиков демонстрируют максимум. Эти факты указывают на наличие “мертвой” зоны и значительное влияние примесей на рост грани.

Заключение

Полученные в работе результаты по кинетике роста граней в зависимости от заряда и влияние примесей, сектора грани $(010)^+$ и $(010)^-$ должны характеризоваться различной дефектной структурой, составом примесей и механическими напряжениями. Все эти факторы должны проявляться в электрических свойствах кристаллов ТГС, что будет исследовано в дальнейших работах.

Работа проведена в рамках выполнения государственного задания НИЦ «Курчатовский

институт» и с использованием оборудования ЦКП “Структурная диагностика материалов” Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники.

Список литературы

1. Alexandru H. V., Berbecaru C. Growth and Kinetic Measurements of Triglycine Sulphate Crystals // Cryst. Res. Technol. 1995. V. 30. P.307–315.
2. Reiss D.A., Kroes R.L., Anderson E.E. Growth kinetics of the (001) face of TGS below the ferroelectric transition temperature // Journal of Crystal Growth. 1987. V. 84, Issue 1, P. 7-10.
3. Sun D., Yu X., Gu Q. Growth Kinetics and Mechanism of TGS Crystals // Cryst. Res. Technol. 1999. V. 34. P. 1255–1263.
4. Константинова В.П., Сильвестрова И.М., Александров К.С. Получение кристаллов триглицинсульфата и их физические свойства // Кристаллография. 1959. Т. 4, вып. 1. С.69–73.
5. Колдобская М.Ф., Гаврилова И.В. Выращивание крупных ограненных кристаллов ТГС в лабораторных условиях // В сб. Рост кристаллов. Москва. Изд-во АН СССР. 1961. Т. III. С. 278–282.
6. Рашкович Л.Н., Шустин О.А. Новые оптические интерференционные методы исследования кинетики кристаллизации в растворе // УФН. 1987. Т. 151. С. 529–535.
7. Rashkovich L.N. KDP-family single crystals, New York: Adam Hilger Bristol, 1991. 200 p.

УДК 548.3

Арбанас Л.А., Кузьмичева Г.М., Каурова И.А., Лазаренко В.А.

Методологические аспекты определения структурных характеристик монокристаллов α -NiSO₄·6H₂O:Ti по данным с дифрактометров и синхротронаАрбанас Левко Андреевич - инженер лаборатории керамических материалов и технологий;
levko.147@yandex.ru;

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

Каурова Ирина Александровна – к.х.н., ведущий научный сотрудник специализированной научно-учебной лаборатории «Функциональные материалы и наноструктуры» Научно-образовательного центра «Многомасштабное конструирование материалов»;

ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет»,

Россия, Москва, 119454, Проспект Вернадского, дом 78.

Лазаренко Владимир Александрович – инженер-исследователь;

НИЦ «Курчатовский институт»,

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

*В статье обсуждены методологические особенности установления реальных составов и строения выращенных методом температурного восстановления кристаллов α -NiSO₄·6H₂O с оксидами титана (IV) (α -NSH:Ti), введенным в виде наночастиц или золь, с использованием дифракционных методов исследования (синхротрон и лабораторные дифрактометры).**Ключевые слова: активация, диоксид титана, кристаллическая структура, рентгеноструктурный анализ, синхротрон***Methodological aspects of determining the structural characteristics of α -NiSO₄·6H₂O:Ti single crystals using diffractometers and synchrotron data**Arbanas L.A.¹, Kuz'micheva G.M.¹, Kaurova I.A.¹, Lazarenko V.A.²¹ MIREA - Russian Technological University, Moscow, Russian Federation² National Research Center "Kurchatov Institute", Moscow, Russian Federation*The article discusses the methodological features of establishing the actual compositions and structure of α -NiSO₄·6H₂O crystals grown by the temperature reduction method with titanium (IV) oxides (α -NSH:Ti) introduced in the form of nanoparticles or sols, using diffraction research methods (synchrotron and laboratory diffractometers).**Key words: activation, titanium dioxide, crystal structure, X-ray structural analysis, synchrotron*

Введение. Материалы на основе α -NiSO₄·6H₂O (α -NSH) (пр. гр. P4₁2₁2, Z = 4; a = 6.7837 (1) Å, c = 18.2772 (6) Å [1]) (рис. 1) используются для литий-ионных аккумуляторов и УФ-фильтров солнечно-слепого диапазона [2]. Для возможного усиления характеристик свойств и/или формирования новых функциональных перспектив в α -NSH вносятся ионы-допанты, в частности ионы переходных металлов M. При этом местоположение ионов M в структуре α -NSH и их влияние на рабочие параметры материала зависят от кристаллохимических характеристик ионов M и предполагаемого замещаемого катиона, в данном случае, ионов Ni²⁺ (ионный радиус, электроотрицательность, формальный заряд; электронное строение) и предыстории ионов M (состав и полиморфная модификация соединения с ионом-допантом M и его концентрация). Поэтому появляется необходимость знания реального состава активированного кристалла α -NSH:M, который может зависеть от ростовых и физико-химических (температурные условия, неоднородность состава по объему кристаллов и их блочность, секториальная и зонарная неоднородность), а также методических факторов (температура эксперимента, количество отражений в уточнении структур, возможности используемого программного обеспечения, методика и тактика уточнения) [3]. Все эти факторы

рассмотрены на примере монокристаллов α -Ni²⁺SO₄·6H₂O:Ti⁴⁺ с оксидом титана (IV) (α -NSH:Ti), введенным в виде наночастиц или золь.

Цель работы – установление методических особенностей определения и уточнения кристаллических структур и реальных составов монокристаллов α -NiSO₄·6H₂O:Ti с использованием дифракционных методов исследования (синхротрон и лабораторные дифрактометры).

Экспериментальная часть

Номинально чистые кристаллы α -NiSO₄·6H₂O и допированные ионами Ti⁴⁺ в составе оксидов титана(IV) (α -NSH:Ti) выращены из низкотемпературных растворов методом температурного восстановления. Оксиды титана(IV) вводились в водные растворы α -NSH в виде:

- наночастиц: коммерческий Hombifine N (Sachtleben Chemie GmbH, Дуйсбург, Германия) со структурой анатаза -TiO₂ (α -NSH:Ti(1H)); коммерческий Degussa P25 (Evonik Industries AG, Эссен, Германия) со смесью фаз TiO₂ с структурами анатаза (85%) и рутила (15%) (α -NSH:Ti(1D)); синтезированный нами образец с наноразмерной η -фазой общего состава TiO_{2-x}·mH₂O (α -NSH:Ti(1ET));
- золь: золь с гидродинамическим диаметром (распределение частиц по числу) частиц d = 20.30 Å

(α -NSH:Ti(2-1)) и золь с диаметром частиц $d = 21.97$ Å (α -NSH:Ti(2-2)).

Условия получения и характеристики наночастиц и золь с оксидами титана(IV) детально описаны в работе [4].

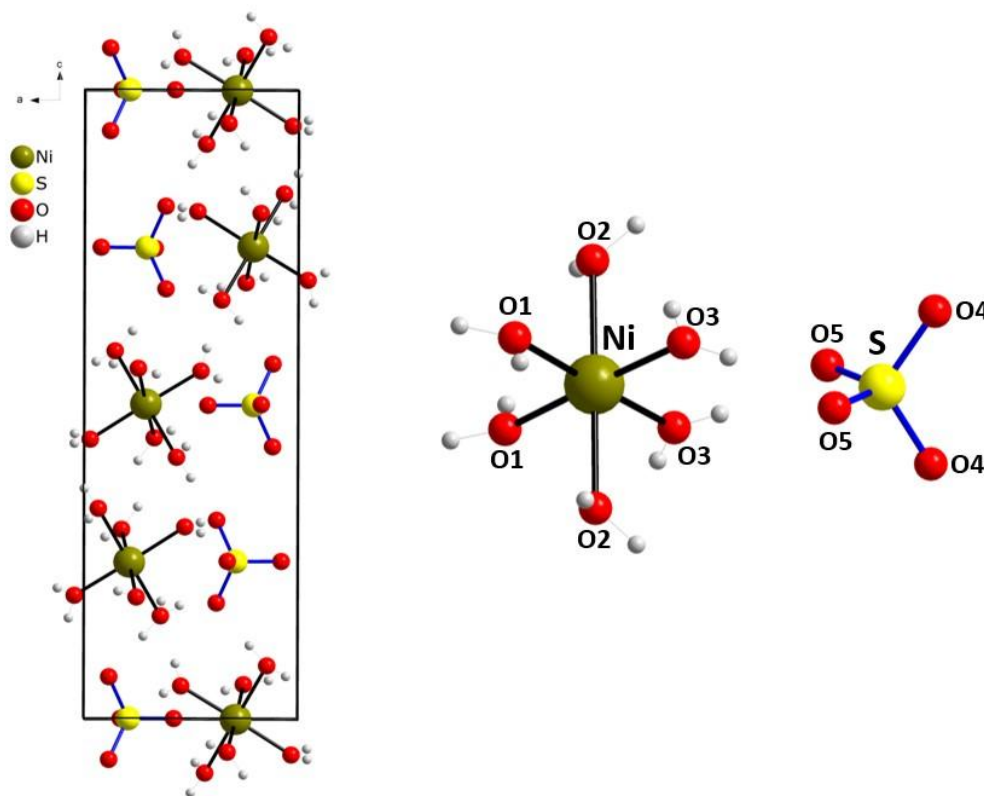


Рис.1. Кристаллическая структура α -NiSO₄·6H₂O с координационным окружением атомами кислорода катионов.

Монокристаллы α -NSH и α -NSH:Ti размером $\sim 0.15 \times 0.10 \times 0.03$ мм³ (микрочасти) изучены методом рентгеновской дифракции с использованием синхротронного излучения при $T = 100$ K в прямой геометрии ($\theta = 0^\circ$) на станции «Белок/РСА» ($\lambda = 0.7527$ Å) Курчатовского источника синхротронного излучения (НИЦ «Курчатовский институт», Москва) [5]. Структура микрочастей α -NSH, α -NSH:Ti(1D), α -NSH:Ti(1ET), α -NSH:Ti(2-1) и α -NSH:Ti(2-2) решена прямыми методами (программа *SHELXT* [6]) и уточнена с помощью программного обеспечения Olex 2 [7] методом наименьших квадратов относительно F^2 в анизотропном приближении.

Съемка монокристаллов α -NSH:Ti размером $\sim 0.20 \times 0.20 \times 0.20$ мм³ (макрочасти) осуществлена на лабораторных монокристаллических дифрактометрах CAD-4 (α -NSH, α -NSH:Ti(1H)), α -NSH:Ti(1D), α -NSH:Ti(1ET)) и Stoe STADI-VARI Pilatus-100 K (α -NSH:Ti(2-1), α -NSH:Ti(2-2)) при комнатной температуре (MoK α , $\lambda = 0.7107$ Å, графитовый монохроматор, ω -сканирование) [4].

На рис. 2 представлены параметры и объемы элементарной ячейки для α -NSH и α -NSH:Ti, определенных по данным с лабораторных дифрактометров (количество отражений в МНК ~ 1600) и синхротрона (количество отражений в МНК ~ 1100), из которых видно их существенное отличие для

α -NSH:Ti(1H) (рис. 2а,в,д) (съемка этого образца на синхротроне не проводилась), что не определяется исходным содержанием ионов титана в кристалле с размерами замещаемого и замещающего иона ($r_{\text{Ni}^{2+}(\text{VI})} = 0.69$ Å; $r_{\text{Ti}^{4+}(\text{VI})} = 0.61$ Å; $r_{\text{Ni}^{2+}(\text{VI})} > r_{\text{Ti}^{4+}(\text{VI})}$).

Если не принимать во внимание структурные параметры α -NSH:Ti(1H), то ход зависимости параметров ячейки a , c , Å и объема V , Å³ для образцов α -NSH:Ti(1D), α -NSH:Ti(1ET) и параметра ячейки c , Å и объема V , Å³ для образцов α -NSH:Ti(2-1) и α -NSH:Ti(2-2) одинаков как по данным лабораторных дифрактометров (рис. 2а,в,д), так и по данным синхротрона (рис. 2б,г,е). Отличия в ходе зависимости наблюдается для параметра ячейки a , Å для образцов α -NSH:Ti(2-1) и α -NSH:Ti(2-2) (рис. 2а,б) и параметра c , Å образцов α -NSH:Ti(1D), α -NSH:Ti(1ET) (рис. 2в,г). Из рис. 2 прослеживается структурная особенность некоторых тетрагональных кристаллов, наблюдаемая ранее для кристаллов семейства шеелита [8]: увеличение ячейки в одном направлении приводит или может приводить к уменьшению в другом. Полученные разные значения параметров по данным съемки с разных установок (дифрактометры и синхротрон) вызваны методическими причинами [3].

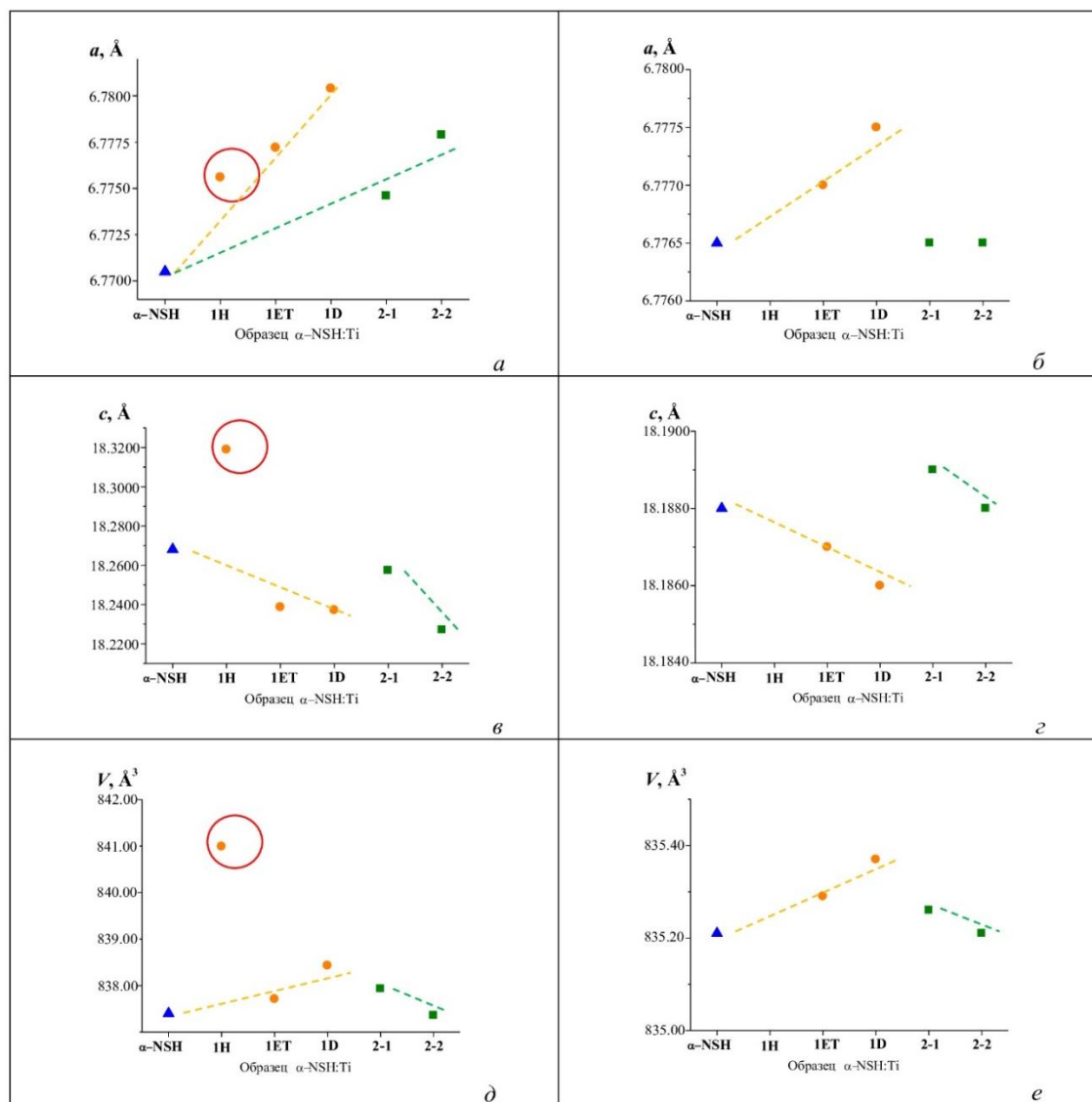


Рис. 2. Параметры a , Å (а,б) и c , Å (в,г) и объем V , Å³ (д,е) ячейки образцов α -NSH и α -NSH:Ti, уточненные по данным, полученным с лабораторных дифрактометров (а,в,д) и синхротрона (б,г,е).

Результаты уточнения заселенностей позиции ионами Ni^{2+} (p_{Ni}) в структурах микрофаз кристаллов α -NSH и α -NSH:Ti позволили сделать ряд выводов:

- α -NSH: $p_{\text{Ni}} < 1$ и в остаточной электронной плотности найден пик с координатами, близкими к координатам атомов Ni^{2+} , что не исключает состав α - $[(\text{Ni}^{2+}_{1-x}\square_x)(\text{Ni}^{2+}_x)]\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с вакансиями ($\square$) в позиции Ni^{2+} и внедренными ионами Ni^{2+} (Ni_i). Уточнение по массиву отражений, полученных с дифрактометра [4], показало бездефектность макрофазы кристалла α -NSH;

- α -NSH:Ti(2-1): в остаточной электронной плотности присутствует пик с координатами, близкими к Ni^{2+} , который ответственен за внедренный Ti_i^{4+} : α - $[(\text{Ni}^{2+}_{1-x}\square_x)(\text{Ti}_i^{4+})_{x/2}]\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$;

- α -NSH:Ti(2-2): в остаточной электронной плотности также присутствует пик, отвечающий за Ti_i^{4+} (α - $[(\text{Ni}^{2+}_{1-x}\square_x)(\text{Ti}_i^{4+})_{x/2}]\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), но с другими координатами, нежели в структуре α -NSH:Ti(2-1);

Результаты уточнения структуры макрофаз кристаллов α -NSH:Ti(2-1) и α -NSH:Ti(2-2) [4] также приводит к общему составу α - $[(\text{Ni}^{2+}_{1-x}\square_x)(\text{Ti}_i^{4+})_{x/2}]\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, но с разными значениями x : $x = 0.006$ и $x = 0.010$, соответственно, и с разными координатами атомов внедренного Ti_i^{4+} .

Уточнение кристаллических структур (координат всех атомов и атомных смещений в анизотропном приближении, заселенности позиции Ni) микрофаз кристаллов α -NSH:Ti(1D) и α -NSH:Ti(1ET) не позволило выявить в остаточной электронной плотности координат среди пиков с небольшой величиной $\Delta\rho \leq 0.85$ е/Å³ для первого образца и с большей величиной $\Delta\rho \leq 1.85$ е/Å³ для второго образца, которые можно было бы соотнести с внедренными ионами титана. Подобный результат был получен для макрофаз этих же кристаллов [4], а также для макрофазы α -NSH:Ti(1H), что совместно с данными по изменению параметров и объема ячейки объясняется вхождением ионов Ti_i^{4+} в эпитаксиальный слой на поверхности межблочных

границ, что влияет на увеличение параметра a , Å и объема V , Å³ ячейки за счет возникающих напряжений. Кроме того, на основе результатов изучения образца α -NSH:Ti(1ET) методом EXAFS/XANES предположено, что исходная практически аморфная η -фаза при кристаллизации «захватывается» пирамидами роста и переходит сразу в структуру рутила в межблочном пространстве кристалла, минуя структуру анатаза, чему способствует структурно-геометрического соответствие структур рутила и α -NSH [4].

Таким образом, анализ результатов уточнения структуры α -NSH и α -NSH:Ti по разным дифракционным экспериментам свидетельствует о практически однородных по составу (в пределах чувствительности метода) кристаллах, полученных из водных растворов, что нельзя сказать о кристаллах, выращенных из расплава [3], в частности, $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{VO}_4)_2$ и $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{VO}_4)_2\text{:Tm}$, для которых выявлено как отличие составов, уточненных по данным с лабораторных дифрактометров и синхротрона, так и их отличие от исходных составов расплава, вызванных или отсутствием конгруэнтного плавления, или коэффициентом распределения примеси, не равным единице, или блочной структурой.

Заключение

Выполненное рентгеноструктурное исследование одних и тех же кристаллов α -NSH и α -NSH:Ti, но в разных его частях и в разном объеме (макрочасть и микрочасть) с использованием массива дифракционных отражений, полученных при съемке на лабораторных дифрактометрах и синхротроне, показало существенную роль методических факторов, проявивших себя в разных значениях параметров и объема ячейки для образцов одного и того же исходного состава, но качественно меняющихся одинаково от образца к образцу. Роль ростовых и физико-химических факторов, влияющих на структурные параметры и реальный состав частей кристаллов, оказалась несущественной.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта на выполнение проектов Министерства науки и высшего образования РФ № FFSZ-2024-0003.

Список литературы

1. Kathiravan P., Balakrishnan T., Srinath C., Ramamurthi K., Thamotharan S. Growth and characterization of α -nickel sulphate hexahydrate single crystal // *Karbala International Journal of Modern Science*. – 2016. – V. 2. P. 226–238.
2. Manomenova V.L., Rudneva E.B., Voloshin A.E. Crystals of the simple and complex nickel and cobalt sulfates as optical filters for the solar-blind technology // *Russian Chemical Reviews*. – 2016. – V. 85(6). – P. 585.
3. Antipin A.M., Kuz'micheva G.M., Ivleva L.I., Kaurova I.A., Lazarenko V.A. Design and actual compositions of nominally pure and thulium-doped whitlockite-type $(\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x})_3(\text{VO}_4)_2$ single-crystal solid solutions. Methodological aspects // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2025. – V. 1016. – P. 178758.
4. Kuz'micheva G.M., Arbanas L.A., Manomenova V.L., Kaurova I.A., Rybakov V.B., Khramov E.V., Lobanova N.A., Stefanovich S.Yu., Dorokhov A.V. Growth, structural effects, and non-linear and spectroscopic properties of nanocomposites based on α - $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ single crystals with TiO_2 nanoparticles or sols // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2023. – V. 965. – P. 171369.
5. Lazarenko V.A., Dorovatovskii P.V., Zubavichus Y.V., Burlov A.S., Koshchienko Y.V., Vlasenko V.G., Khurstalev V.N. High-throughput small-molecule crystallography at the 'Belok' beamline of the Kurchatov synchrotron radiation source: Transition metal complexes with azomethine ligands as a case study // *Crystals*. – 2017. – V. 7. – P. 325.
6. Sheldrick G.M. SHELXT—Integrated space-group and crystal-structure determination // *Foundations of Crystallography*. – 2015. – V. 71. – P. 3–8.
7. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A., Puschmann H. OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program // *Applied Crystallography*. – 2009. – V. 42. – P. 339–341.
8. Кузьмичева Г.М., Еремин А.В., Рыбаков В.Б., Субботин К.А., Жариков Е.В. Структурные особенности фаз $(\text{Na}_{0.5}\text{R}_{0.5})\text{MO}_4$ и $(\text{Na}_{0.5}\text{R}_{0.5})\text{MO}_4\text{:R}'$ ($R = \text{Gd, La}$; $R' = \text{Er, Tm, Yb}$; $M = \text{W, Mo}$) семейства шеелита // *Журнал неорганической химии*. – 2009. – Т. 54. – № 6. – С. 918–927.

УДК 004.089,53.087, 535.247.4,004.93

Балухо И.Н.

Анализ рентгеновских изображений, полученных в условиях малых потоков фотонов

Балухо Ирина Николаевна – м.н.с., аспирант; iren.balukho@gmail.com.

Научно-исследовательское учреждение «Институт прикладных физических проблем имени А.Н. Севченко» Белорусского государственного университета, Беларусь, Минск, 220045, ул. Курчатова, 7.

В статье обсуждаются результаты анализа экспериментальных изображений, полученных с помощью оптического CMOS сенсора и разработанного программного обеспечения при облучении сенсора рентгеновской трубкой. Показано, что изображения содержат отдельные пиксели, соответствующие рентгеновским фотонам с уровнем интенсивности намного выше уровня оптического шума. Выполнен статистический анализ зарегистрированных пиков. Показано, что рентгеновские изображения в условиях малых потоков фотонов могут быть проанализированы с использованием статистических методов и с помощью нейросетевых технологий. Разработана обучающая и тестовая базы изображений объектов, содержащих малое число информационных пикселей. Создана и обучена трёхслойная нейронная сеть для распознавания рентгеновских изображений. Достигнута средняя точность распознавания 84%.

Ключевые слова: рентгеновское излучение, распознавание изображений, CMOS сенсор, нейронная сеть.

Analysis of X-ray images captured under low photon fluxes conditions

Balukho I.N.

Institute of Applied Physics Problems of Belarusian State University, Minsk, Belarus

The paper discusses the results of analyzing experimental images obtained using an optical CMOS sensor and the developed software under X-ray tube radiation. It is shown that the images contain individual pixels corresponding to X-ray photons with an intensity level much higher than the optical noise level. Statistical analysis of the detected peaks is performed. It is shown that X-ray images in low photon fluxes can be analyzed using statistical methods and neural network technologies. A training and test database of images of objects with a small number of informative pixels has been developed. A three-layer neural network for recognizing X-ray images was created and trained. An average recognition accuracy of 84% was achieved.

Key words: X-Rays, image recognition, CMOS sensor, neural network.

Экспериментальные рентгеновские изображения, полученные CMOS камерой

Современные цифровые ПЗС-камеры имеют широкий диапазон уникальных характеристик, и активно развиваются так как являются составной частью огромного конкурирующего рынка мобильных устройств и компьютеризированных систем видеонаблюдения. Возможность применения ПЗС матриц, предназначенных для видимого диапазона, для регистрации рентгеновских фотонов представляет актуальную практическую задачу. Решение данной задачи способно снизить стоимость экспериментов и позволит создавать дешевые аналоги рентгеновских детектирующих систем.

Проведены эксперименты по регистрации фотонов рентгеновского диапазона при помощи двух оптических цифровых CMOS камер с разрешением 480×640 и 240×320. При помощи разработанного программно-аппаратного комплекса «X-ray-monitor», предназначенного для управления процессом съемки, получено 480 экспериментальных изображений при облучении оптических цифровых камер излучением лабораторной рентгеновской трубки с медным анодом при ускоряющем напряжении 10–40 кВ и токе 100–300 мкА. Экспериментальное изображение с выключенным и с включенным рентгеновским источником показано на рисунке 1. Экспериментальные изображения содержат редкие локализованные ярко выраженные пики (рис.1 – 3D-изображение), которым соответствуют рентгеновские

фотоны. Редкие интенсивные отклики являются зарядовым пакетом, создаваемым рентгеновскими фотонами. Зарядовый пакет чаще всего экспериментально отображается как одиночный яркий пиксель изображения. Число пиков определяется спектром рентгеновского источника и квантовой эффективностью ПЗС матрицы. В ходе эксперимента было получено, что оптические камеры чувствительны к рентгеновскому излучению и формируют изображения, состоящие из отдельных ярких пикселей.

С полученными изображениями произведена графическая обработка. Первый этап обработки состоял в вычитании фонового изображения - из изображений с включенным источником вычиталась изображение с выключенным источником (рис. 2а). Второй этап обработки – устранение градиента яркости. Заключительный этап состоял в пороговой обработке, приводящей к бинаризации изображения (рис. 2б) и подсчете числа фотонов и их интенсивности. Результаты экспериментов по регистрации равномерного рентгеновского излучения цифровой CMOS камерой показывают, что регистрация отдельных фотонов имеет локальный характер в виде пиков, отличающихся симметрией и размерами. Распределение пиков по высоте показано на рисунке 2в.

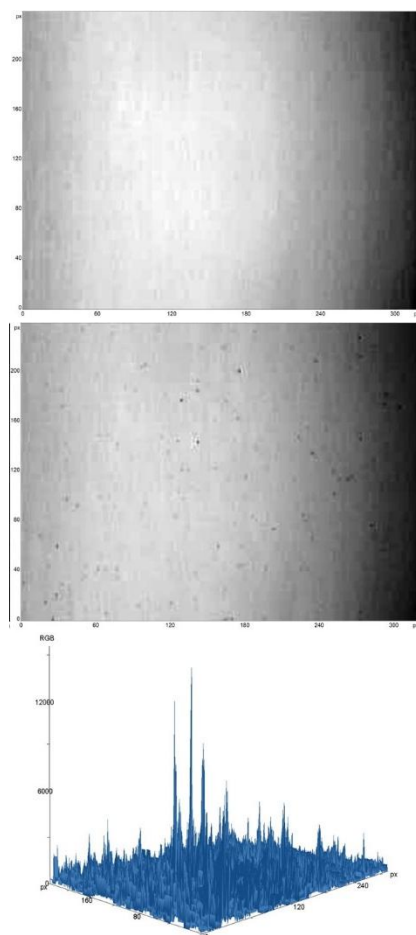


Рис.1. Экспериментальные фотографии рентгеновского излучения, полученные оптической CMOS камерой.

Расчеты показывают удовлетворительное соответствие функции распределения интенсивности фотонов в зависимости от параметров рентгеновского источника.

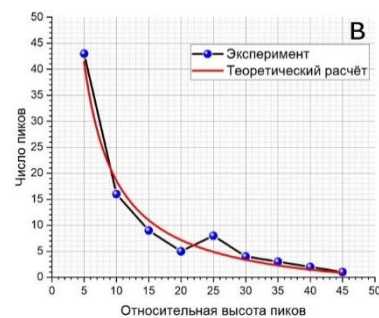
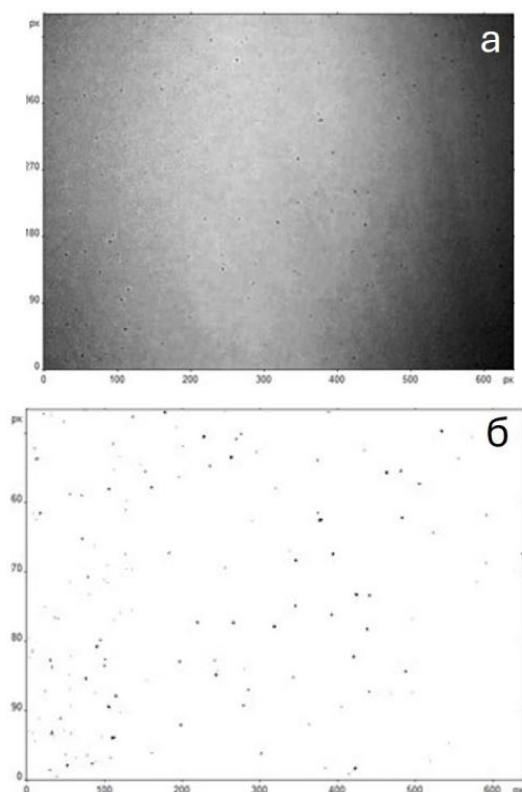
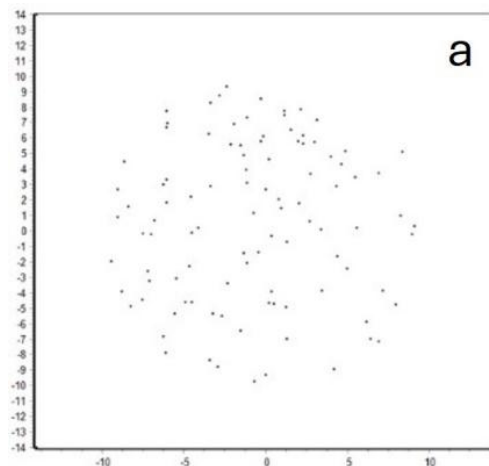


Рис.2. Изображение камеры с разрешением 480×640 при равномерной освещенности после вычитания фонового изображения (а), после бинаризации изображения (б) и распределение пиков регистрации отдельных фотонов по высоте (в).

Распознавание рентгеновских изображений

Изображения, имеющие точечный характер могут восстанавливаться с использованием статистических методов. На рисунке 3а показано модельное изображение группы фотонов, формирующих объект круглое отверстие на фотопленке. Цифровые детекторы характеризуются пиксельной структурой, поэтому цифровое изображение состоит из набора окрашенных квадратов (рис. 3б). На рисунке 3в показан результат восстановления изображения на детекторе с использованием размытия цифрового изображения с помощью функции Гаусса. Новые значения каждого пикселя устанавливаются в зависимости от значений интенсивности в окрестности этого пикселя. Значение интенсивности исходного пикселя увеличивается, если в его окрестности большое число близко расположенных соседей. Значение яркости уменьшается по мере увеличения расстояний от основной группы пикселей. Функция Гаусса в каждой точке изображения будет отличной от нуля, т.е. в вычислении значения для каждого пикселя участвует всё изображение. Такой вид обработки приводит к уменьшению высокочастотных компонентов, и при большом числе пикселей приведет к потере информации о мелких деталях изображения. При малом числе пикселей размытие изображения в группе пикселей позволяет эффективно распознавать крупные детали изображения – границы или края объектов.



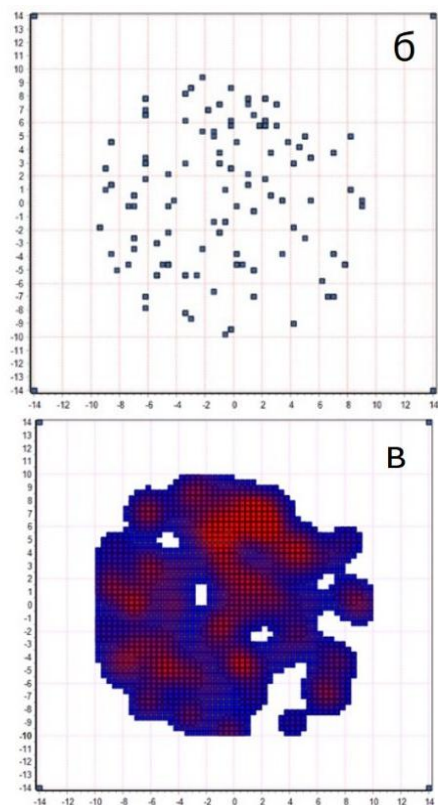


Рис.3. Изображение результатов моделирования круглой диафрагмы при недостаточной освещенности: модельное изображение группы фотонов (а), цифровое пиксельное изображение (б), восстановленное изображение (в).

Задачи распознавания изображений эффективно решаются с помощью нейросетевых технологий. Многослойные нейронные сети, состоящие из входного, выходного и расположенного между ними одного или нескольких скрытых слоев нейронов,

являются эффективными и быстродействующими вычислительными сетями. Разработана база данных обучающих и тестовых изображений десяти классов изображений объектов, полученных в условиях малых потоков фотонов [1]. Каждый запуск программы формирует новую уникальную базу объектов. В обучении и распознавании используется база данных изображений объектов, состоящая из 70000 изображений размером 28 на 28 пикселей бинарного формата. Объекты заданы 10 классами – квадрат, круг, отверстие, крест, кольцо, линия, сетка, полуплоскость, низкий уровень шума, высокий уровень шума (рис. 4, объекты 1–10). Каждый из объектов генерировался с отличающимися геометрическими параметрами и задавался случайно заданным ограниченным числом пикселей, как показано на рисунке 4. Каждому изображению сопоставлен в соответствие класс объекта.

Разработано программное обеспечение для распознавания с помощью нейронной сети десяти классов изображений объектов, характеризующихся дискретной структурой. Архитектура сети содержит четыре слоя нейронов – входной слой, на который подаются данные яркости пикселей, два скрытых слоя и выходной слой, состоящий из 10 нейронов. Максимальный сигнал на выходном слое определяет распознанный класс объекта. Часть изображений, образующая группу для обучения нейронной сети, используется для обучения. Подавая на вход сети, данные изображения получаем сигнал на выходном слое, который используем для коррекции веса связей между слоями нейронов методом обратного распространения ошибки. Время обучения нейронной сети заняло 70 часов на стационарном компьютере. Прогресс обучения нейронной сети показан на рисунке 5.

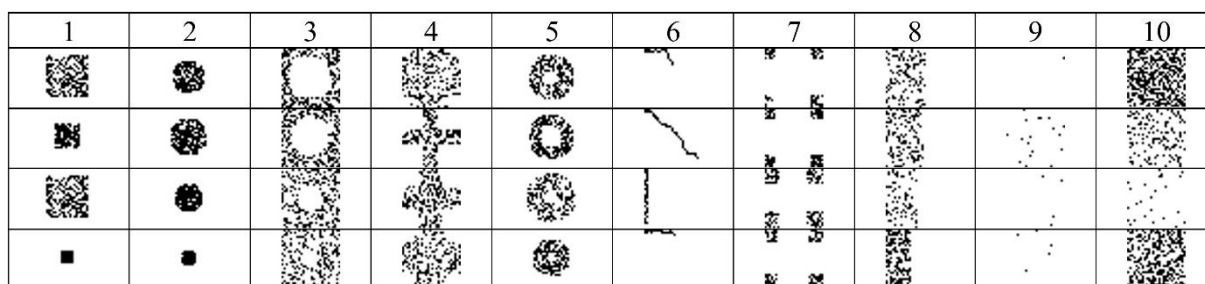


Рис.4. Изображения объектов размером 28 на 28 пикселей бинарного формата.

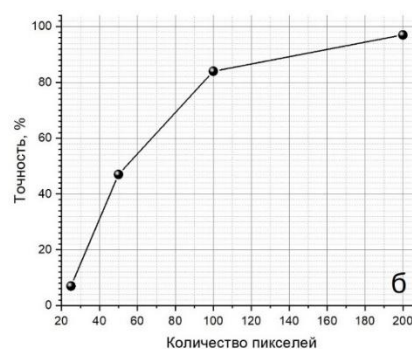
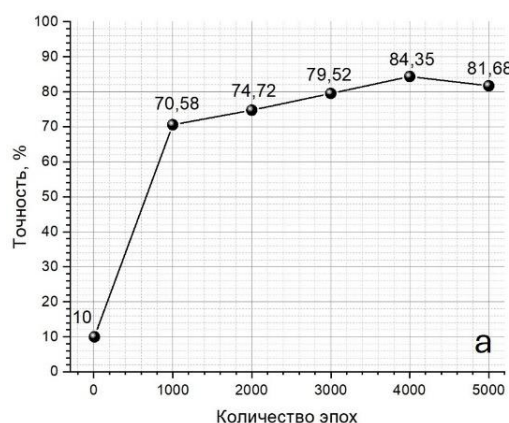


Рис.5. Графики зависимости точности нейронной сети от количества эпох (а), от количества пикселей (б).

Обученная сеть тестировалась более чем на 500000 изображений и показала среднюю точность 84.3% распознавания. Время работы обученной сети определяется мощность компьютера и составляет 10000–50000 изображений за минуту. Точность распознавания изображений зависит от количества пикселей, составляющих изображение объекта, и, как показано на рисунке 5б, может приближаться к 100 % при большом числе пикселей. Ошибки в распознавании изображений нейронной сетью связаны с объективной сложностью определения объекта в следствии малого числа пикселей или малого размера объекта. В большинстве случаев человек допустил бы такую же ошибку, т.е. человеческий процент точности достигнут в построенной и обученной нейронной сети для заданных классов объектов.

Обученная нейронная сеть может применяться для решения задач распознавания объектов, полученных в результате экспериментальных исследований с низкой освещенностью или высоким уровнем шума.

Заключение

Получены экспериментальные изображения с помощью оптического CMOS сенсора и разработанного программного обеспечения при

облучении сенсора рентгеновской трубкой. Показано, что рентгеновские изображения в условиях малых потоков фотонов могут быть проанализированы с использованием статистических методов и с помощью нейросетевых технологий.

Работа частично поддержана Министерством образования Республики Беларусь в рамках задания 3.12 ГПНИ "Механика, металлургия, диагностика в машиностроении", подпрограмма "Техническая диагностика".

Список литературы

1. Жукова М.Н., Балухо И.Н., Дудчик Ю.И., Кольчевский Н.Н. Распознавание изображений объектов в условиях малых потоков фотонов с помощью искусственного интеллекта // Прикладные проблемы оптики, информатики, радиофизики, аэрокосмических технологий и физики конденсированного состояния : материалы VIII Междунар. науч.-практ. конференции, 22–23 мая 2025 г. Минск / М-во образования Респ. Беларусь, НИУ «Ин-т приклад. физ. проблем им. А.Н. Севченко» Белорус. гос. ун-та; редкол.: П. В. Кучинский (гл. ред.) [и др.]. – Минск: «СтройМедиаПроект», 2025. — С. 236–237.

УДК 669-2

Горшенков М.В., Хусаинова Э.Р., Юдин С.Н.

Использование метода кальциевотермического восстановления оксидов марганца и алюминия для получения магнитотвердой фазы MnAl (L1.0)

Горшенков Михаил Владимирович – к.т.н., доцент кафедры физического материаловедения; mvg@misis.ru.

Хусаинова Элина Радиковна – студент;

Юдин Сергей Николаевич – к.т.н., ведущий эксперт;

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»

Россия, 119049, г. Москва, Ленинский пр., д. 4, стр. 1.

В статье изучаются параметры синтеза порошков MnAl с использованием кальциево-термического восстановления оксида алюминия (Al_2O_3) и оксида марганца (MnO) с целью получения сплавов Mn-Al в пределах состава метастабильной магнитотвердой фазы (τ -MnAl). В ходе исследования изучалось влияние соотношения Al_2O_3 /MnO на состав получаемого порошка. Гидротермальная очистка уксусной кислотой позволила получить порошки Mn-Al неправильной формы (20-50 мкм). Анализ составов Mn/Al показал, что для получения состава сплава, лежащего в пределах существования фазы τ -MnAl, требовался избыток исходного алюминия в размере 50-100%.

Ключевые слова: кальцийтермия, марганец, алюминий, постоянные магниты, интерметаллическое соединение, порошок

Using the method of calcium-thermal reduction of manganese and aluminum oxides to obtain a hard magnetic phase MnAl (L1.0)

Gorshenkov M.V., Khusainova E.R., Yudin S.N.

National University of Science and Technology MISIS, Moscow, Russian Federation

The article discusses the parameters of MnAl powder synthesis using calcium-thermal reduction of aluminum oxide (Al_2O_3) and manganese oxide (MnO) to obtain Mn-Al alloys within the composition of the metastable hard magnetic phase (τ -MnAl). The study examined the effect of the Al_2O_3 /MnO ratio on the composition of the resulting powder. Hydrothermal cleaning with acetic acid allowed us to obtain Mn-Al powders of irregular shape (20-50 μ m). Analysis of the Mn/Al compositions showed that an excess of 50-100% of the original aluminum was required to obtain an alloy composition lying within the existence of the τ -MnAl phase.

Key words: calcium thermal reduction, manganese, aluminum, permanent magnets, intermetallic compound, powder

Введение. Магнитотвердая фаза в системе Mn-Al рассматривается как одно из перспективных соединений для производства безредкоземельных постоянных магнитов, востребованность которых определяется быстрорастущей электрификацией различных отраслей экономики, а также возникающими рисками поставки редкоземельных элементов из-за географического сосредоточения мест добычи и переработки. Единственная ферромагнитная фаза в системе Mn-Al (τ -фаза) имеет кристаллическую структуру L1.0 (P4/mmm, CuAu I тип) и состав, близкий к эквиаtomному. Теоретический уровень магнитных свойств τ -MnAl, таких как константа магнитокристаллической анизотропии (K_u) 1,7 МДж/м³ [1], температура Кюри (T_c) 285–380 °C [2], намагниченность насыщения (I_s) = 600 кА/м и максимальное энергетическое произведение $(BH)_{max} = 112$ кДж/м³ [3], делают этот материал сопоставимым с коммерческими магнитотвердыми материалами. В этом случае теоретические магнитные свойства τ -фазы MnAl с ее высокой стабильностью значения $(BH)_{max}$ при повышенных температурах, низкой плотностью (5,3 г/см³), замечательной коррозионной стойкостью и отсутствием редкоземельных элементов (РЗЭ) делают ее перспективным кандидатом для использования в качестве магнитотвердого материала в ряде инженерных приложений [4]. Более того, по сравнению с обычными стронциевыми и бариевыми ферритами, τ -MnAl имеет преимущество благодаря

своей доступности и экономической эффективности. Ферриты обычно демонстрируют более низкие максимальное энергетическое произведение (30–40 кДж/м³ для бариевых ферритов) и более низкие температуры Кюри (ниже 200 °C) [4]. Благодаря своим магнитным характеристикам этот материал может быть использован в электродвигателях и генераторах, потенциально снижая общий вес на 20% по сравнению с ферритами [5]. Эти результаты показывают, что τ -фаза MnAl имеет потенциал заполнить нишу для постоянных магнитов с умеренными характеристиками и превосходной экономической эффективностью, закрывая пробел между высокопроизводительными постоянными магнитами на основе редкоземельных элементов и дешевыми ферритами с более низкими характеристиками.

Основным ограничением, которое препятствует использованию постоянных магнитов на основе MnAl, является метастабильная природа τ -фазы. При воздействии повышенных температур ферромагнитная τ -фаза претерпевает распад на стабильную, но немагнитную γ_2 -фазу (R3m, тип Al_8Cr_5) и β -фазу Mn (P4₁32, тип Mn cP20). Для производства постоянных магнитов из сплавов Mn-Al используется горячее прессование или экструзия порошка. Однако, порошок из данного сплава получают не оптимальным образом – дроблением массивного сплава, полученного литьем, либо распылением в вакууме. Оба метода чрезвычайно

ресурсозатратные и низкопроизводительные. В настоящей работе рассматривается вопрос гидридно-кальциевого синтеза порошка сплава Mn-Al для получения магнитотвердой фазы для дальнейшего производства постоянных магнитов на её основе.

Экспериментальная часть

Теоретическая основа

Получение сплава MnAl путем гидридно-кальциевого восстановления можно представить состоящим из процесса восстановления Mn из оксида марганца, восстановления алюминия из оксида алюминия, и их последующее взаимодействие через жидкий кальций.

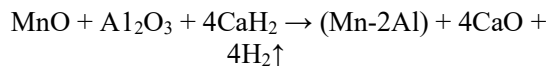
Алюминий и марганец не являются тугоплавкими металлами, поэтому в металлотермическом процессе особый интерес представляет энтальпия реакции (ΔH). Это значение представляет теплотворную способность реакционной смеси. Для реакций синтеза с использованием гидрида кальция оптимальный диапазон теплотемкости составляет приблизительно от 200 до 500 кДж на кг шихты [6]. В этом диапазоне процесс протекает стабильно, без риска взрыва. Однако превышение 500 кДж/кг шихты приводит к тому, что реакция становится высокоактивной, ускоряя выделение H_2 и повышая давление выше порогового предела, что может привести к интенсивному нагреву и взрыву. Данные по свободной энергии Гиббса и энтальпии образования на атом кислорода приведены в таблице 1. Таким образом, из соображений безопасного проведения синтеза были выбраны монооксид марганца MnO и оксид алюминия Al_2O_3 .

Таблица 1. Свободная энергия Гиббса и энтальпия образования оксидов (кДж/г на атом кислорода) [6]

Оксид	$-G_{298}^0$ кДж/г (атом O)	$-H_{298}^0$ кДж/г (атом O)
CaO	607.1	635.1
MnO	368.4	404.0
Al_2O_3	523.3	548.9

Восстановление Mn-Al гидридом кальция можно описать следующим образом: нагревание гидрида кальция в смеси с оксидами марганца и алюминия вызывает его быстрое разложение выше 830 °С, в результате чего образуются металлический кальций и элементарный водород. Одновременно образующийся металлический кальций плавится ($T_{пл} = 842$ °С), что ускоряет восстановление марганца и алюминия из их соответствующих оксидов. Разложение CaH_2 при 830 °С происходит до плавления Ca при 842 °С. Это создает жидкий Ca, ускоряющий кинетику восстановления оксида. Поэтому объединенные процессы разложения гидрида кальция и восстановления

марганца/алюминия можно суммировать следующим образом:



где (Mn - 2Al) обозначает интерметаллическое соединение, конкретный состав которого зависит от соотношения оксидов в исходной смеси.

Синтез MnAl методом термического восстановления кальция

Для получения сплавов на основе MnAl использовалась смесь оксидов: Al_2O_3 (основное вещество, $\geq 98,2$ мас.%), MnO (≥ 95 мас.%), и CaH_2 ($\geq 96,0$ мас.%, остаток CaO). Шихту ($Al_2O_3 + MnO + CaH_2$) смешивали в горизонтальном барабанном смесителе до однородного состояния (60 мин). Смешанную шихту заливали в капсулу из углеродистой стали (внутренний диаметр Ø36 мм) и уплотняли ручной трамбовкой или односторонним прессованием на гидравлическом прессе под давлением 56,1 МПа. Затем подготовленную капсулу помещали в более крупный (Ø110 мм) контейнер из жаропрочной хромоникелевой стали, который герметично закрывали. Вакуум создавался до остаточного давления газа приблизительно 10^{-2} Торр, а затем был введен аргон до давления 1,2 атм. Восстановление проводилось в шахтной печи сопротивления при температуре 1200 °С со скоростью подъема температуры 20 °С/мин. В таблице 2 показаны составы полученных сплавов и некоторые технологические параметры процесса. Оксид кальция удалялся из продуктов восстановления с помощью гидрометаллургической обработки. Спеченные продукты реакции измельчались и помещались в емкость с водой. После закалки в раствор добавлялась 35% уксусная кислота, поддерживая pH не менее 2–3 во время кислотной обработки. Продукт, теперь свободный от оксида кальция, промывался водой при нейтральном pH (7), затем высушивался в вакуумной печи при температуре 60 °С и просеивался.

В результате синтеза методом гидридно-кальциевого восстановления получались спекы, состоящие из оксида кальция CaO и интерметаллидных частиц внутри такого спека. Электронномикроскопическое изображение частицы спека приведено на рисунке 1 (нижний рисунок). Оксид кальция – серая матрица, светлые включения – частицы интерметаллидов. Очистка спека в уксусной кислоте позволила выделить интерметаллический порошок неравноосной формы с размерами 20–50 мкм. Изображение порошка, полученное методом сканирующей электронной микроскопии в сигнале отраженных электронов показано на рисунке 1 сверху. Особый интерес представляет состав порошка, получаемого при различных условиях синтеза, т.к. алюминий и марганец имеют различную растворимость в жидком кальции при температуре синтеза.

Таблица 2 – Составы сплавов и шихты, а также технологические параметры гидридно-кальцевого восстановления

№	Состав		Избыток компонента шихты, %		Способ уплотнения шихты (плотность шихты, г/см ³)	Охлаждение контейнера
	шихты	сплава	CaH ₂	Al		
S1	Al ₂ O ₃ +MnO+CaH ₂	Mn _{0.54} Al _{0.46}	30	0	ручное (1.29 ± 0.04)	с 950 °С на воздухе
S2			30	0		
S3			0	0		
S4			0	20		
S5			0	50		
S6			0	100		
S7			0	50		с 950 °С закалка в H ₂ O
S8			30	0	прессование (1.48 ± 0.03)	с 950 °С на воздухе

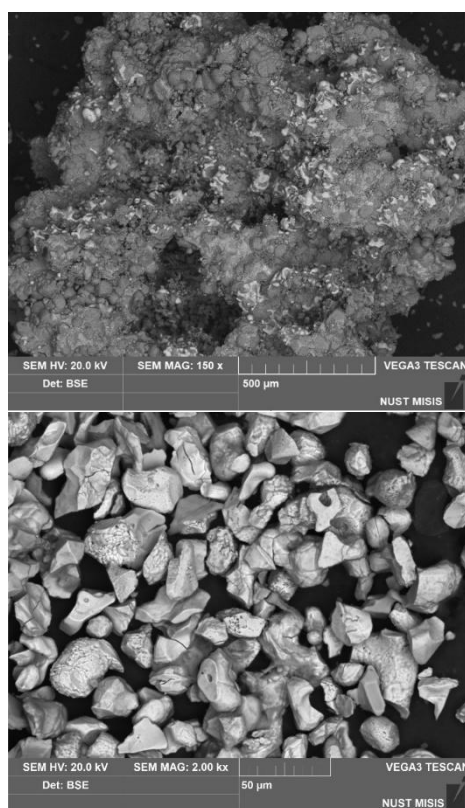


Рис.1. Изображение порошка MnAl в сигнале отраженных электронов (сканирующая электронная микроскопия): сверху – исходный спёк, содержащий частицы интерметаллической фазы (светлые частицы в серой матрице), снизу – очищенные частицы интерметаллида.

Для исследований состава порошка были подготовлены полированные образцы порошка, залитого в проводящий полимерный компаунд. Исследование составов проводилось методом энергодисперсионной спектроскопии характеристического рентгеновского излучения с обработкой спектра программным пакетом AZTec Oxford Instrument.

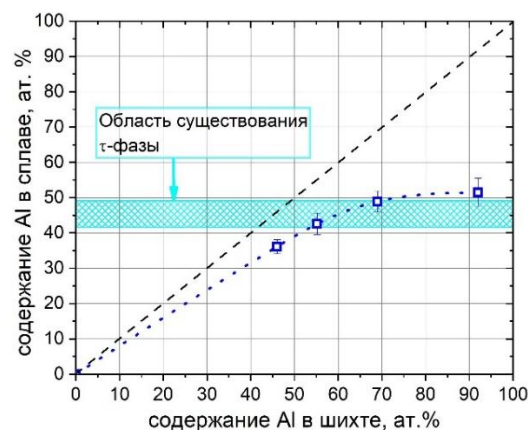
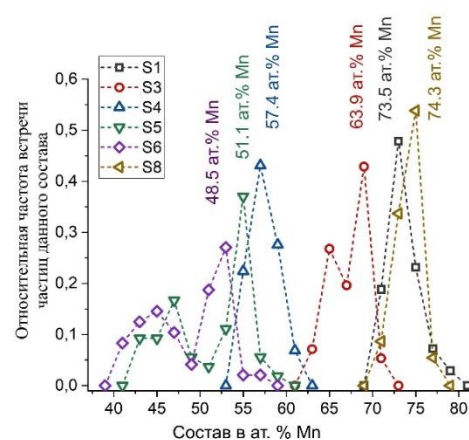


Рис.2. Распределение по составу разных образцов порошка и средний состав порошка (вверху), и зависимость содержания алюминия в порошке от состава шихты (внизу).

Анализ состава проводился по не менее 100 измерениям различных частиц с последующим построением кривой распределения. Средний состав порошка рассчитывался по следующей формуле:

$$X_{ave.}^{Mn} = \sum X_i^{Mn} * p_i \quad (1)$$

где, X_i^{Mn} – коэффициент при неизвестном,

p_i – относительная частота встречи частицы состава X_i^{Mn} .

На рисунке 2 сверху показаны кривые распределения состава частиц порошка в зависимости от условий синтеза. Из рисунка видно, что избыток кальция и отсутствие избытка алюминия приводит к формированию составов с избытком марганца, состав которых отвечает области существования твердого раствора алюминия в марганце со структурой β -Mn. При этом распределения мономодальные и не имеют второго максимума в распределении. При увеличении избытка алюминия наблюдается уменьшение среднего содержания марганца, однако распределение приобретает бимодальность, где одна из мод распределения отвечает на диаграмме фазового равновесия преимущественно γ_2 фазе, а вторая смеси γ_2 и β -Mn. На основании измерений составов порошка построена кривая связывающая соотношение между составом шихтового материала и состава получаемого порошка (рис. 2, внизу). Таким образом, видно, что для синтеза порошка, отвечающего области существования τ -фазы, необходимо при синтезе добавлять избыток алюминия в диапазоне 50–100 ат.% более расчетного количества.

Заключение

Интерметаллические сплавы системы Mn-Al были успешно синтезированы путем кальциево-термического восстановления смеси оксида алюминия (Al_2O_3) и монооксида марганца (MnO). Этот процесс восстановления проводился в стальном контейнере при температуре 1250 °C в присутствии гидрида кальция. Анализ с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) показал, что полученная микроструктура является гетерогенной и состоит из интерметаллических частиц MnAl, диспергированных в матрице оксида кальция (CaO). Интерметаллический порошок был извлечен из продуктов реакции растворением CaO в воде с последующей промывкой уксусной кислотой.

Полученный порошок имел неправильную форму с размерами частиц от 20 до 50 микрон. Размер и распределение этих частиц не зависят от метода прессования, используемого для получения шихты. Показано значительное отклонение между содержанием алюминия в интерметаллическом порошке и его концентрацией в шихте, в сторону увеличения концентрации алюминия. Для получения порошка с желаемым составом сплава, в котором присутствует τ -MnAl, потребуется избыток алюминия, составляющий от 50 ат.% до 100 ат.% больше расчетного количества.

*Работа выполнена при финансовой поддержке
Министерства образования и науки РФ,
в рамках государственного задания № ФСМО-2023-
0007.*

Список литературы

1. Fang H., et al. Directly obtained τ -phase MnAl, a high performance magnetic material for permanent magnets // Journal of Solid State Chemistry. – 2016. – V. 237. – P. 300–306.
2. Pareti L., Bolzoni F., Leccabue F., Ermakov A. E. Magnetic anisotropy of MnAl and MnAlC permanent magnet materials // Journal of Applied Physics. – 1986. – V. 59(11). – P. 3824–3828.
3. Coey J. M. D. Permanent magnets: Plugging the gap // Scripta Materialia. – 2012. – V. 67. – №. 6. – P. 524–529.
4. Cui J., et al. Current progress and future challenges in rare-earth-free permanent magnets // Acta Materialia. – 2018. – V. 158. – P. 118–137.
5. Kontos S., et al. An Overview of MnAl Permanent Magnets with a Study on Their Potential in Electrical Machines // Energies. – 2020. – V. 13. – № 5549.
6. Дзюладзе Ж.И. Щеголева Р.П., Голубева Л.С. [и др.] Порошковая металлургия сталей и сплавов. – М.: Металлургия, 1978. 264 с

УДК 548.55, 548.73, 543.421

Гудыменко А.В., Коморников В.А., Новикова Н.Е., Волошин А.Э.

Рост, структура и свойства сульфата никеля в смешанном растворителе вода–ДМСО

Гудыменко Алексей Викторович, аспирант Национального университета науки и технологий «МИСиС»; alexgudym@bk.ru

Россия, Москва, 119049, Ленинский проспект, д. 4, с. 1;

Коморников Владимир Андреевич, к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории процессов кристаллизации Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ «Курчатовский институт»; Новикова Наталия Евгеньевна, к.ф.-м.н., старший научный сотрудник лаборатории рентгеновских методов анализа и синхротронного излучения Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ «Курчатовский институт»;

Волошин Алексей Эдуардович, д.ф.-м.н., заведующий лабораторией процессов кристаллизации Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ «Курчатовский институт»;

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

*В работе впервые изучены условия кристаллизации сульфата никеля ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) в системе NiSO_4 –ДМСО– H_2O . Получены образцы соединения $\text{Ni}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O} \cdot (\text{CH}_3)_2\text{SO}$, пригодные для изучения спектральных характеристик, и проведено исследование в интервале $\lambda = 200$ –800 нм. Установлены области прозрачности на границе УФ–видимая часть спектра и видимая часть спектра–ИК. Методом рентгеноструктурного анализа изучено строение монокристалла $\text{Ni}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O} \cdot (\text{CH}_3)_2\text{SO}$ при комнатной температуре.**Ключевые слова: фазовый анализ, рост кристаллов из растворов, спектры пропускания, кристаллическая структура.***Growth, structure and properties of nickel sulfate in mixed solvent water–DMSO**Gudymenko A.V.¹, Komornikov V.A.², Novikova N.E.², Voloshin A.E.²¹National University of Science and Technology “MISIS”, Moscow, Russian Federation²National Research Center “Kurchatov Institute”, Moscow, Russian Federation*In this work, the conditions of nickel sulfate ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) crystallization in the NiSO_4 –DMSO– H_2O system have been studied for the first time. Samples of $\text{Ni}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O} \cdot (\text{CH}_3)_2\text{SO}$ suitable for studying spectral characteristics are obtained, and a study is carried out in the range $\lambda = 200$ –800 nm. Transparency regions at the UV–visible spectrum boundary and the visible–IR spectrum boundary are established. The structure of $\text{Ni}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O} \cdot (\text{CH}_3)_2\text{SO}$ single crystal at room temperature is studied by X-ray diffraction analysis.**Keywords: phase analysis, crystal growth from solutions, transmission spectra, crystal structure.*

Введение. Необходимость поиска селективных оптических фильтров обусловлена развитием методов спектральной диагностики и мониторинга. В рамках развития новых направлений современной фотоники – монофотонных и гиперспектральных технологий, систем интеллектуального зрения – существует определенная потребность в материалах, прозрачных в УФ-А-диапазоне спектра ($\lambda = 315$ –400 нм) [1]. Поэтому задача получения монокристаллических материалов для фильтров УФ-А-диапазона очень актуальна.

В [2–4] приведены результаты подробного изучения кристаллогидрата сульфата никеля α - $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Это соединение по многим параметрам уже достаточно давно зарекомендовало себя в качестве отличного материала для солнечно-слепых приборов. Такие свойства кристалла α - $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ обусловлены прежде всего наличием в его структуре комплексных катионов $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Однако для использования в качестве фильтра УФ-А-диапазона кристалл α - $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ не подходит. Одним из способов влияния на спектральные характеристики кристаллов является изменение лигандного состава комплексных ионов в структурах кристаллов. Если частично или полностью заменить молекулы воды в комплексном ионе $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ на лиганд более слабого поля, то полоса прозрачности в коротковолновой области сместится в сторону

длинных волн. Применимость такого подхода была успешно продемонстрирована в [5].

Таким образом, настоящая работа посвящена изучению условий кристаллизации сульфата никеля в смешанном растворителе вода–ДМСО и исследованию его свойств.

Экспериментальная часть. Для изучения фазовых равновесий в системе NiSO_4 –ДМСО– H_2O готовили серию из 21 насыщенного раствора с переменным соотношением состава растворителя $\text{H}_2\text{O}:(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ (от 0:100 до 100:0 мол. %). Навески растворенного реактива помещали в настольный термостат-шейкер с рамкой качания и ПИД-регулятором температуры и на протяжении двух недель вымешивали до установления динамического равновесия между насыщенным раствором и осадком на дне сосуда. После установления динамического равновесия осуществляли отбор проб жидких и твердых фаз.

Растворимость определяли весовым методом. Для этого в бюксы, доведённые до постоянной массы при 80°C, отбирали аликвоты насыщенных растворов и взвешивали. После этого бюксы с растворами помещали в печь при указанной температуре и вновь доводили до постоянной массы посредством взвешивания каждые сутки. Это измерение повторяли до тех пор, пока не была получена серия из трех результатов со сходимостью $\pm 0,01(1)$ г.

Рентгенофазовый анализ (РФА) размолотых в порошок образцов проводили при комнатной температуре на рентгеновском порошковом дифрактометре модели Tongda TDM-20 (съёмка на воздухе, шаг гониометра $0,0095^\circ$, задержка шага $0,4$ с без вращения кюветы, $\lambda_{\text{CuK}\alpha 1} = 1.541 \text{ \AA}$, Ni-фильтр, $2\theta = 10^\circ\text{--}60^\circ$).

Рост монокристаллов различных соединений проводили методом изотермического упаривания насыщенного раствора из чашек Петри при комнатной температуре. Объем раствора не превышал 30 мл. Процесс осуществляли в несколько итераций. На первом этапе в лабораторном бюксе получали первичные кристаллы размером $2\text{--}3$ мм. Затем раствор декантировали от образовавшихся кристаллов и фильтровали с помощью фильтра Шотта № 4. Отобранный по максимальному размеру кристалл использовали в качестве затравочного для следующего этапа роста. При упаривании раствора регулярно осуществляли визуальный контроль процесса роста. В случае спонтанного возникновения дополнительных кристаллов процедуру декантирования и фильтрацию повторяли. Таким образом, добивались того, чтобы в упаривавшемся растворе находился единственный растущий кристалл.

Таблица 1. Растворимость сульфата никеля в смешанном растворителе с разным соотношением ДМСО: H_2O при разных температурах

Изначальное соотношение ДМСО/ H_2O , мол. %		100/0	95/5	90/10	85/15	80/20	75/25	70/30	65/35	60/40	55/45
№ раствора		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Растворимость NiSO_4 , г / 100 г растворителя	50°C	4,76	2,48	1,70	1,25	1,60	0,58	0,59	0,56	1,05	1,37
	40°C	12,84	3,42	1,46	1,34	1,34	1,01	0,39	0,40	0,65	0,68
	30°C	15,40	3,68	1,72	1,29	1,24	0,85	0,43	0,45	0,61	0,71
	25°C	15,62	3,54	1,60	1,10	1,23	0,60	0,38	0,41	0,50	0,67
Изначальное соотношение ДМСО/ H_2O , мол. %		50/50	45/55	40/60	35/65	30/70	25/75	20/80	15/85	10/90	5/95
№ раствора		11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Растворимость NiSO_4 , г / 100 г растворителя	50°C	1,40	2,35	2,54	1,89	1,77	2,57	5,53	21,58	46,47	61,62
	40°C	0,74	1,05	1,83	1,35	1,22	1,70	3,41	10,86	39,68	55,72
	30°C	0,63	0,76	1,03	0,99	1,11	1,37	2,53	7,19	29,08	47,91
	25°C	0,48	0,68	0,91	0,87	0,87	1,10	4,87	5,65	24,68	47,96

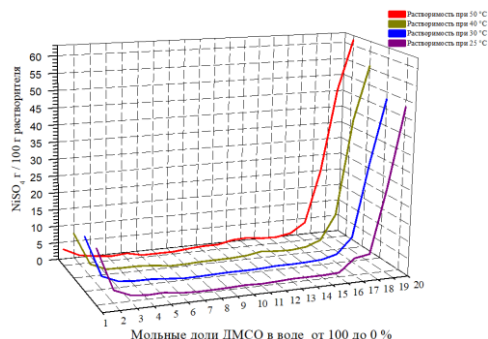


Рис. 1. Кривые растворимости NiSO_4 в растворителе с разным соотношением компонентов ДМСО: H_2O в диапазоне от 50 до 25°C .

РФА равновесных с растворами твёрдых фаз на данном этапе выявил существование двух областей кристаллизации следующих фаз: тетрагонального

Рентгеновские дифракционные данные для монокристаллов $\text{Ni}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O} \cdot (\text{CH}_3)_2\text{SO}$ были получены при комнатной температуре на рентгеновском дифрактометре Xcalibur Eos S2 (Rigaku Oxford Diffraction) ($\text{MoK}\alpha$ -излучение, $\lambda = 0.71073 \text{ нм}$), оборудованном двухкоординатным CCD-детектором Sapphire S3 (2048×2048 пикселей, размер пикселя 37 мкм) и гониометром с каппа-геометрией KM-4, точность установки углов $0.005^\circ\text{--}0.01^\circ$.

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

Результаты и их обсуждение. С использованием метода параллельных кристаллизаций из растворителей переменного состава ДМСО: H_2O с шагом 5 мол. % от $100:0$ к $0:100$ была исследована растворимость сульфата никеля. Изучение проводили в температурном диапазоне от 50 до 25°C . Результаты изучения растворимости представлены в табл. 1 и на рис. 1.

$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (α -NSH) и ранее неизвестного соединения $\text{Ni}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O} \cdot (\text{CH}_3)_2\text{SO}$. Результаты рентгенофазового анализа приведены на рис. 2.

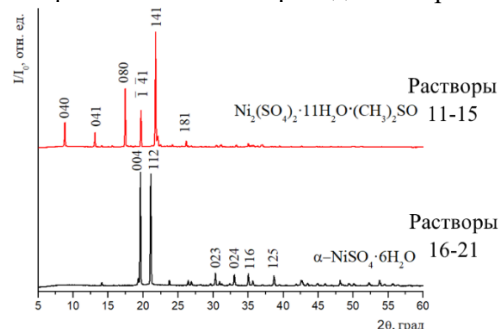


Рис. 2. Результаты РФА основных фаз, образующихся в системе $\text{NiSO}_4\text{--ДМСО--H}_2\text{O}$. Для изучения структуры и свойств нового соединения $\text{Ni}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O} \cdot (\text{CH}_3)_2\text{SO}$ были

выращены монокристаллические образцы (рис. 3).

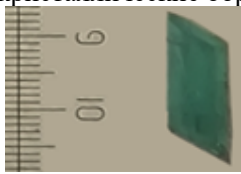


Рис. 3. Монокристаллический образец $\text{Ni}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O} \cdot (\text{CH}_3)_2\text{SO}$.

Предварительные исследования кристаллической структуры полученного соединения позволили установить моноклинную элементарную ячейку со следующими параметрами: пр. гр. Pc , $a = 5.8498$, $b = 41.3274(2)$, $c = 8.2415$ Å, $\beta = 98.5619(4)^\circ$, $V = 1970.24(12)$ Å³, $Z = 4$ (рис. 4а).

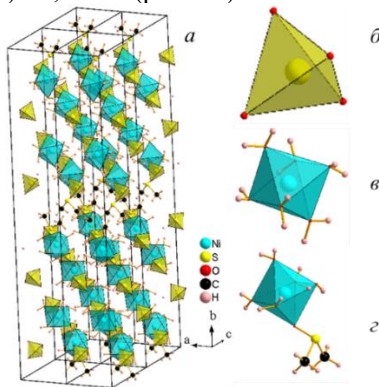


Рис. 4. Структура $\text{Ni}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O} \cdot (\text{CH}_3)_2\text{SO}$ при 20°C.

Структура кристаллов $\text{Ni}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O} \cdot (\text{CH}_3)_2\text{SO}$ содержит три иона: анион SO_4 (рис. 4б) и два различных комплексных катиона — аквакатион $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]$ (рис. 4в) и катион смешанного лигандного состава $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{CH}_3)_2\text{SO}]$ (рис. 4з). В комплексных катионах обеих разновидностей координация с центральным атомом никеля осуществляется через атомы кислорода. Вдоль оси a в шахматном порядке простираются цепочки сульфатных анионов SO_4 и комплексных катионов. Они чередуются вдоль c и образуют слои, перпендикулярные оси b : четыре слоя, сформированных чередующимися цепочками анионов SO_4 и катионов $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]$, разделены двумя слоями анионов SO_4 и катионов $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{CH}_3)_2\text{SO}]$.

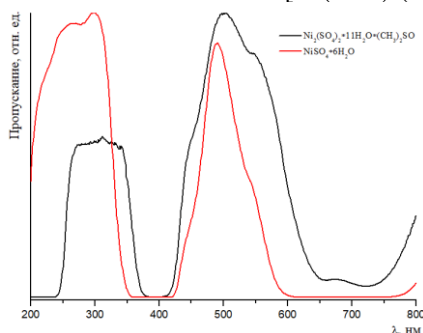


Рис. 5. Спектр пропускания кристалла $\text{Ni}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O} \cdot (\text{CH}_3)_2\text{SO}$.

На рис. 5 приведены результаты измерения оптических спектров пропускания монокристаллических образцов.

В интервале длин волн $\lambda = 200\text{--}800$ нм кристалл $\text{Ni}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O} \cdot (\text{CH}_3)_2\text{SO}$ проявляет две полосы

пропускания в интервалах $\lambda = 250\text{--}375$ и $425\text{--}650$ нм. Спектральные характеристики солей никеля зависят в первую очередь от координационного окружения никеля. При сравнении спектров пропускания солей шестиводного сульфата никеля ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) и нового соединения ($\text{Ni}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O} \cdot (\text{CH}_3)_2\text{SO}$) (рис. 5) следует отметить, что полоса пропускания нового соединения в УФ-диапазоне более узкая и смещена на 20 нм в сторону видимой части спектра. Это обусловлено наличием молекулы ДМСО, замещающей одну молекулу воды в удвоенной решётке шестиводного сульфата никеля.

Выводы

Исследована растворимость кристаллов в диапазоне температур от 50 до 25°C в интервале соотношения $\text{H}_2\text{O}:(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ от 100:0 до 0:100. Выявлены две области кристаллизации соединений: тетрагонального сульфата никеля и моноклинного $\text{Ni}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O} \cdot (\text{CH}_3)_2\text{SO}$.

Кристалл $\text{Ni}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O} \cdot (\text{CH}_3)_2\text{SO}$ получен методом изотермического упаривания. Раствор при росте стабилен.

Спектр пропускания кристалла $\text{Ni}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O} \cdot (\text{CH}_3)_2\text{SO}$ представлен тремя областями прозрачности: в УФ-области, в видимой части спектра и в ИК-области. По спектральным характеристикам кристалл $\text{Ni}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O} \cdot (\text{CH}_3)_2\text{SO}$ отличается от кристалла $\alpha\text{-NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ более узкой полосой пропускания в УФ-диапазоне, смещённой в длинноволновую область. Это обусловлено замещением в части комплексных катионов никеля молекул воды на молекулы ДМСО.

Работа выполнена в рамках государственного задания НИЦ «Курчатовский институт».

В части рентгеновской дифрактометрии работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Структурная диагностика материалов» Курчатова комплекса кристаллографии и фотоники при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания НИЦ «Курчатовский институт».

Список литературы

1. Selci S. The Future of Hyperspectral Imaging. // J. Imaging. 2019. Т. 5. № 11. С. 84. Р. 1–7.
2. Маноменова В. Л. Рост, структура и свойства кристаллов простых и сложных сульфатов никеля и кобальта : диссертация ... кандидата химических наук : 01.04.18 / Маноменова Вера Львовна; Москва, 2013. 200 с. : ил.
3. Chretien A., Rohmer R. Sur les hydrates du sulfate de nickel. / Comptes Rendus Academie Sciences. 1934. V. 198. P. 92–94.
4. Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie. Nickel. V. 57. Teil B. L. 2. Verlag Chemie GMBH. Weinheim / Bergstr. 1966. P. 685–687.
5. Manomenova V.L., Rudneva E.B., Vasilyeva N.A. et al. Crystals of Salts of Nickel and Cobalt Transition Elements for Optical Filters // Cryst. Rep. 2024. V. 69. No. 2. P. 151–164.

УДК 539.1.074.8

Захарова А.В., Комендо И.Ю., Мурашев М.М., Коржик М.В.

Оценка новых сцинтилляционных экранов для радиографии и регистрации нейтронов

Захарова Анна Викторовна – студентка группы МН-15, anna.v.zaharova@mail.ru.

Комендо Илья Юрьевич – к.х.н., доцент кафедры химии и технологии кристаллов;

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

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Мурашев Михаил Михайлович – младший научный сотрудник отдела нейтронных экспериментальных станций;

Коржик Михаил Васильевич – д.ф.-м.н., заведующий лабораторией люминесцентных и детекторных материалов;

НИЦ «Курчатовский институт»,

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

В статье рассмотрены материалы, с помощью которых возможна регистрация нейтронного излучения и кратко изложены ключевые принципы процесса детектирования нейтронов. Приведены методы формирования сцинтилляционных экранов из порошков. Представлен анализ относительного светового выхода литий кальциевого силиката в зависимости от размера частиц порошка и толщины слоя сцинтиллятора.

Ключевые слова: сцинтиллятор, детектор, нейтронное излучение, светосбор.

Evaluation of New Scintillating Screens for Radiography and Neutron MeasurementsZakharova A.V.^{1,2}, Komendo I.Y.^{1,2}, Murashev M.M.², Korzhik, M.V.²¹ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation² National Research Center Kurchatov Institute, Moscow, Russian Federation

The article discusses the materials used to detect neutron radiation and summarizes the key principles of the neutron detection process. Methods of forming scintillation screens from powders are given. An analysis of the relative light output of lithium calcium silicate is presented depending on the particle size of the powder and the thickness of the scintillator layer.

Key words: scintillator, detector, neutron radiation, light collector.

Введение. Для регистрации нейтронов, в т.ч. сцинтилляционным методом, используют соединения, содержащие элементы с высоким сечением захвата. «Большая тройка» элементов представлена гадолинием (природная смесь изотопов), бором (изотоп бор-10) и литием (изотоп литий-6), имеющие сечение захвата 49 700, 3835 и 940 барн для нейтронов с энергией 0,0253 эВ, соответственно [1]. Иногда применяют кадмий содержащие сцинтилляторы CdWO₄ [2], сечение захвата которого составляет 20 600 барн для изотопа кадмий-113. Для регистрации нейтронов более высоких энергий используют хлорсодержащие соединения, такие как, LaCl₃ [3]. Рассмотрев коммерческие сцинтилляторы, к которым относятся ⁶LiI:Eu [4], Gd₃Al₂Ga₃O₁₂:Ce [5], Cs₂LiYCl₆:Ce [6], Gd₂O₂S:Tb [7], можно отметить, что их плотность довольно высока. Высокая плотность вещества способствует активному взаимодействию с фоновыми гамма-квантами. Количественно вероятность взаимодействия с гамма-излучением можно выразить через эффективный заряд Z_{eff} , который рассчитывается по формуле $Z_{eff} = \sqrt{\sum_i \omega_i Z_i^n}$, где ω — массовая доля элемента с атомным номером Z_i , $n = 4$ [8]. В измерениях нейтронных излучений всячески пытаются избегать влияния гамма-излучения на нейтронные сигналы, для чего используют разделение сигналов по форме импульса. Однако эта процедура далеко не всегда способна давать приемлемую точность результатов.

При радиографических измерениях гамма-фон приводит к «засветке» получаемого изображения.

В связи с вышеописанным, рациональным шагом видится использование «лёгких» материалов, мало чувствительных к гамма-излучению, и которые бы содержали бы в себя ядра атомов с высоким сечением захвата нейтронов. Идеальной кристаллической матрицей для регистрации нейтронов в широком диапазоне энергий является ⁶LiCl. Он объединяет атомы ⁶Li для поглощения тепловых нейтронов, тогда как изотопы хлора ^{35,37}Cl обеспечивают взаимодействие с быстрыми нейтронами. Однако этот материал чрезвычайно гигроскопичен и непригоден для легирования редкоземельными ионами, которые обеспечили бы материалу высокий световыход сцинтилляций. Тем не менее его привлекательность привела к разработке ряда эвтектических кристаллических комбинаций, включающих хлорид лития и соединений, допускающих легирование ионами редкоземельных элементов в степени окисления 2+ и 3+ таких как CeCl₃/LiCl/CaCl₂ или LiCl/Li₂SrCl₄ [9, 10]. В то же время лёгких соединений со сцинтилляционным выходом, сравнимым с относительно тяжёлыми LiI:Eu или соединениями со структурой эльпасолита, пока не получено. Перспективным лёгким литийсодержащим соединением являются литий кальциевый силикат Li₂CaSiO₄, который, как было подтверждено ранее, имеет меньшую чувствительность к гамма-квантам по сравнению с широко применяющимся порошковым сцинтиллятором ZnS/LiF, а также в три

раза меньшее время затухания при полном отсутствии фосфоресценции [11]. Что немаловажно, существуют подходы для его выращивания в виде монокристалла [12, 13].

Экспериментальная часть

Для получения литий кальциевого силиката $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ использовали золь-гель методику. Тетраэтоксисилан смешивали с раствором нитрата европия и гидролизвали в рассчитанном количестве воды в присутствии азотной кислоты. Затем в полученную смесь внесли навески карбонатов кальция и лития, после чего формировался гель. Полученный гель помещали в сушильный шкаф при температуре 100 °С и высушивали до постоянной массы и рассыпчатого состояния. Далее порошок протирали через полиамидное сито с размером ячейки 200 мкм. Полученный таким способом прекурсор, последовательно обрабатывали в двух температурных режимах: 2 часа на воздухе при температуре 850 °С, затем 2 часа в восстановительной атмосфере смеси аргона и водорода (5%) при температуре 900 °С.

Для изучения влияния размера частиц на детекторные свойства образцов сцинтилляционных экранов, полученный литий кальциевый силикат разделили на две фракции, первую измельчали при помощи ступки и пестика, крупную фракцию отсеивали просевом через сито с размером ячейки 40 мкм. Вторую измельчали в атриторной мельнице мелющими телами из оксида алюминия диаметром 1,25–1,5 мм в течение 4,5 ч. при скорости вращения перемешивающего элемента 1200 об/мин. После чего с применением лазерного анализатора размеров частиц Malvern Mastersizer 2000 была получена информация о распределении частиц по размерам для каждой фракции (Таблица 1).

Таблица 1. Распределение частиц по размерам для разных методов измельчения

Способ измельчения	d (0,1), мкм	d (0,5), мкм	d (0,9), мкм
Атриторная мельница	0,9	10,9	36,4
Ступка и пестик	12,8	29,6	55,1

На алюминиевые пластины размером 15×15×0,5 мм наносили слои люминофора различной толщины: 50, 100, 250, 400 и 600 мкм. Слои меньшей толщины (50, 100, 250 мкм) получали методом центрифугирования (спин-коатинга). Для отработки режимов нанесения провели серию предварительных нанесений литий кальциевого силиката с размером частиц d (0,5) = 30 мкм. При проведении опыта фиксировали количество оборотов подложки в минуту и толщину нанесенного слоя. После чего, с использованием полученных данных построили градуировочную зависимость толщины слоя от оборотов в минуту, а также вывели уравнение этой зависимости. С помощью градуировки удалось рассчитать значения скорости вращения подложки, необходимой для получения слоев нужной толщины.

Параметры, описывающие полученные образцы, представлены в Таблице 2.

Таблица 2. Основные характеристики образцов

Метод измельчения	Толщина слоя, мкм	Скорость вращения, об/мин	Плотность слоя, мг/см ²
Атриторная мельница	50	2000	14,6
	90	775	22,3
	252	450	48,9
Ступка и пестик	55	2000	8,4
	109	600	28,8
	244	450	38,2

Слои большей толщины (400, 600 мкм) не удалось получить методом центрифугирования из-за ограничения этого метода для толстых слоёв, поэтому использовали метод нанесения knife coating. Для получения слоёв готовили суспензии из целевых порошков и CRA-5 (связующего на основе поливинилового спирта). Таким образом были получены слои нужной толщины.

Данные о светосборе и пространственном разрешении образцов были получены в Курчатовском комплексе синхротронно-нейтронных исследований на станции нейтронной визуализации ДРАКОН реактора ИР-8. Использовали полихроматический пучок тепловых нейтронов в диапазоне длин волн де Бройля 1,7–4,5 Å. Параметры пучка: размер 75×75 мм, флюенс 3,6×10⁶ н/см². Отделение от гамма-квантов не проводили. В результате получили изображения (рис. 1) и данные об относительном световыходе полученных образцов.

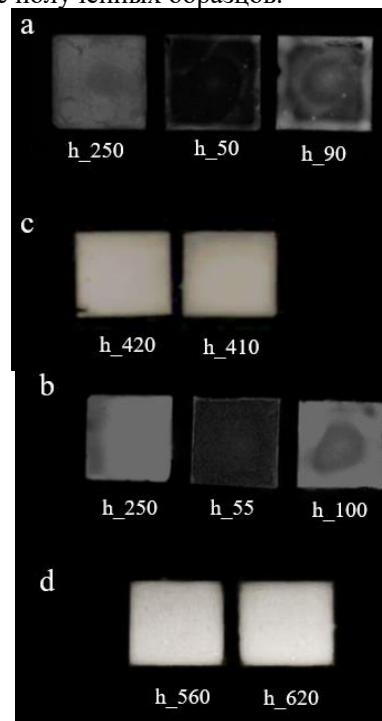


Рис. 1. Изображения нейтронной радиографии: а — покрытия толщиной (h) 50, 90, 250 мкм, полученные из порошка с d (0,5) = 3 мкм; б — h = 55, 100, 250 мкм, d (0,5) = 44 мкм; в — h = 410, 420 мкм, d (0,5) = 44 мкм; г — h = 560, 620 мкм, d (0,5) = 44 мкм.

По нейтронографическим изображениям видно, что покрытия, полученные методом knife coating, обладают ровной поверхностью и равномерным распределением сцинтиллятора в образцах, а пленки, нанесенные спин-коатингом имеют неравномерности и дефекты, появившиеся в процессе нанесения и связанные с воздействием центробежных сил.

Светосбор образцов оценивали обработкой 8-битных изображений в программе ImageJ путём суммирования оттенков серого одинакового количества пикселей изображения на площади не менее 10×10 мм. Для оценки пространственного разрешения использовали тот же программный пакет, в котором обсчитывали изображения образцов, снятых с наложенной мирой из кадмиевой фольги. Для этого строили отрезок, длиной не менее 100 пикселей перпендикулярно краю изображения миры таким образом, чтобы середина отрезка находилась в области границы контраста изображения между мирой и сцинтиллятором. Далее строили зависимость значения оттенка серого цвета от координаты пикселя и находили производную первого порядка для набора значений оттенков серого цвета. Методом поиска локального максимума, определяли основной пик. По параметрам получившегося пика рассчитывали пространственное разрешение, которое соответствует ширине пика на половине его высоты. Получали значение пространственного разрешения в пикселях, которое выражали в микрометрах путём умножения полученного значения на собственное разрешение системы, которое составляет 65 мкм/пиксель. Пространственное разрешение оценивали только для образцов с высокими значениями относительного светового выхода. Данные о светосборе и пространственном разрешении образцов представлены в Таблице 3.

Таблица 3. Свойства образцов сцинтилляционных экранов на основе $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4:\text{Eu}^{2+}$

Размер частиц d (0,5), мкм	Толщина слоя h, мкм	Световой выход относительно LiF/ZnS, %	Пространственное разрешение, мкм
3	50	0,5	
	90	2	
	250	5	
44	55	2	
	100	8	
	250	18	
	410	21	382
	420	21	485
	560	25	442
	620	25	340

По полученным данным видно, что при увеличении размера частиц и толщины слоя детекторный элемент в виде сцинтилляционного экрана имеет больший светосбор, что лежит в согласии с известными физическими принципами. Следует отметить, что в геометрии «на просвет» удалось выйти на плато светотдачи в 25% от смеси сульфида цинка со фторидом лития — одного из

самых востребованных на данный момент материалов для регистрации нейтронного излучения. При этом, согласно литературным данным, дальнейшее увеличение толщины слоя приведёт к падению светотдачи (слой достигнет такой толщины, что он перестанет быть прозрачным для фотонов сцинтилляции). Среди способов повышения светосбора перспективным выглядит модифицирование литий кальциевого силиката добавками, увеличивающими яркость люминесценции.

Заключение

В настоящей работе изучали зависимость светосбора сцинтиллятора силиката лития-кальция $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ под нейтронным излучением от размера частиц и толщины слоя. Покрытия с большей толщиной слоя обладают наилучшим светосбором, что позволяет эффективнее регистрировать нейтронные события. Также для получения высоких показателей светосбора подходят порошки, обладающие большими значениями размеров частиц. Кроме того, слои, полученные методом knife coating, обладают наиболее равномерной структурой, в отличие от пленок, нанесенных методом центрифугирования (спин-коатингом).

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

Список литературы

1. Neutron scattering lengths and cross sections // NIST Center for Neutron Research URL: <https://www.ncnr.nist.gov/resources/n-lengths/> (дата обращения: 18.05.2025).
2. Moszynski, M. CdWO_4 crystal in gamma-ray spectrometry / M. Moszynski, M. Balcerzyk, M. Kapusta // IEEE Symposium Conference Record Nuclear Science. – 2004. – № 2. – P. 798–803. – ISSN 1082-3654
3. T. Kormilitsyn, S. Obudovsky, Yu. Kashchuk, R. Rodionov, A. Pankratenko, A. Dzhurik Application of the $\text{LaCl}_3(\text{Ce})$ Scintillator to Fast Neutron Measurements // Physics of Particles and Nuclei Letters. – 2021. – №18. – P. 75–81.
4. Syntfeld, A. $6\text{LiI}(\text{Eu})$ in Neutron and Gamma-Ray Spectrometry-a Highly Sensitive Thermal Neutron Detector / A. Syntfeld, M. Moszynski, R. Arlt // IEEE Transactions on Nuclear Science. – 2005. – V. 6, № 52. – P. 3151-3156.
5. Sensitivity of GAGG based scintillation neutron detector with SiPM readout / A. Fedorov, V. Gurinovich, V. Guzov [et al.] // Nuclear Engineering and Technology. – 2021. – V. 10, № 52. – P. 2306-2312.
6. Optical and scintillation properties of $\text{Cs}_2\text{LiYCl}_6:\text{Ce}^{3+}$ and $\text{Cs}_2\text{LiYCl}_6:\text{Pr}^{3+}$ crystals / E.V.D. van Loef, J. Glodo, W.M. Higgins, K.S. Shah // IEEE Transactions on Nuclear Science. – 2005. – V. 5, № 52. – P. 1819-1822.
7. Fabrication and properties of $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S:Tb}$ scintillation ceramics for the high-resolution neutron

imaging / H. Pan, Q. Liu, X. Chen [et al.] // Optical Materials. – 2020. – № 105. – P. 109909.

8. Murty, R. C. Effective Atomic Numbers of Heterogeneous Materials / R. C. Murty // Nature. – 1965. – № 207. – P. 398–399.

9. Growth and scintillation properties of directionally solidified Ce:LaCl₃/AeCl₂ (Ae = Mg, Ca, Sr) eutectic Scintillators / K. J. Kim, K. Kamada, R. Murakami [et al.] // Journal of Crystal Growth. – 2022. – № 584. – P. 126549.

10. Growth and scintillation properties of Eu doped Li₂SrCl₄/LiSr₂Cl₅ eutectic / Y. Takizawa, K. Kamada, M. Yoshino [et al.] // Journal of Crystal Growth. – 2022. – № 581. – P. 126500.

11. New scintillator 6Li₂CaSiO₄: Eu²⁺ for neutron sensitive screens / I. Komendo, A. Bondarev, A. Fedorov [et al.] // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. – 2023. – № 1045. – P. 167637.

12. Cr⁴⁺-doped Li₂CaSiO₄ crystal: growth and spectroscopic properties / M. Y. Sharonov, A. B. Bykov, V. Petričević [et al.] // Optics communications. – 2004. – № 231. – P. 273–280.

13. Flux growth and evaluation of optical properties of Ce doped Li₂CaSiO₄ as a candidate for noble neutron scintillator / S. Kodama, T. Nishii, M. Sodenno [et al.] // Journal of the Ceramic Society of Japan. – 2024. – № 132. – P. 369–374.

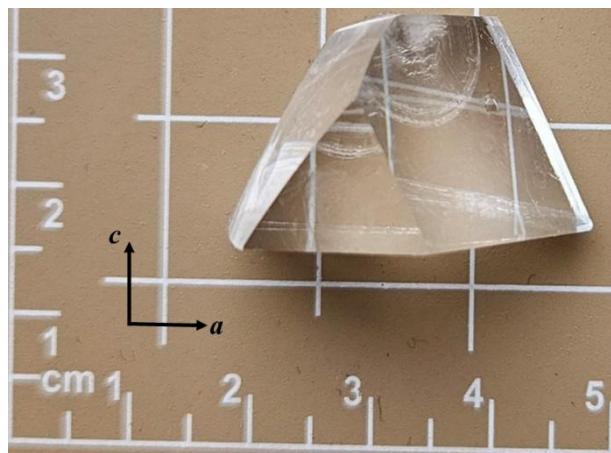


Рис. 2 Монокристалл GUHP, выращенный с использованием вращающейся платформы-мешалки.

Исследование реальной структуры (100)-среза такого кристалла методом проекционной рентгеновской топографии по Лангу показало, что в нем отсутствуют напряженные области (Рис. 3). При данном направлении вектора дифракции видны границы секторов роста $\{111\}$, $\{010\}$ и $\{100\}$. Наличие изломов на секторальных границах (СГ) указывает на происходящие изменения в соотношениях скоростей роста этих секторов.

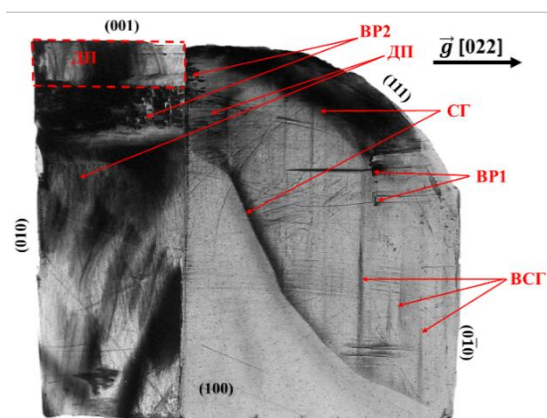


Рис. 3 Рентгеновская топограмма (100)-среза кристалла GUHP, $g[022]$: СГ – секторальная граница, ДП – дислокационный пучок, BP – включения раствора, ВСГ – вицинально-секторальная граница, пунктиром обозначены границы затравки.

В секторе роста $\{0\bar{1}0\}$ вертикальные разрывные линии соответствуют вицинально-секторальным

границам (ВСГ), что говорит о существовании нескольких конкурирующих между собой дислокационных холмов. Такая конкуренция может свидетельствовать о нестабильности пересыщения на фронте кристаллизации. Смена дислокационных холмов вызывает образование макроступеней, которые могут захватывать кристаллизационный раствор (BP1), что впоследствии приводит к образованию дислокаций.

В области регенерации затравочного кристалла наблюдаются множественные включения раствора (BP2) и выходящих из них дислокационные пучки (ДП). Это может свидетельствовать о наличии макроступеней в процессе быстрой регенерации затравочного кристалла.

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

Список литературы

1. Boyd R. W., Gaeta A. L., Giese E. Nonlinear optics // Springer Handbook of Atomic, Molecular, and Optical Physics. – Cham : Springer International Publishing, 2008. – С. 1097-1110.
2. Zyss J. Molecular nonlinear optics: materials, physics, and devices. – Academic press, 2013.
3. Prasad P. N., Williams D. J. Nonlinear Optical Effects in Molecules & Polymers, A Wiley-Interscience Publication, John Wiley&Sons //Inc. New York, Chichester. – 1991.
4. Matulková I. et al. Inorganic salts of biguanide– Searching for new materials for second harmonic generation // Journal of Molecular Structure. – 2008. – Т. 886. – №. 1-3. – С. 103-120.
5. Fridrichová, M. Guanylurea (1+) hydrogen phosphite: a novel promising phase-matchable material for second harmonic generation // CrystEngComm. – 2010. – Vol. 12. – №. 7. – P. 2054-2056.
6. Kaminskii, A.A. et al. Stimulated Raman scattering in monoclinic non-centrosymmetric guanylurea (1+) hydrogen phosphite (GUHP) // Physica status solidi (b). – 2013. – Vol. 250. – №. 9. – P. 1837 – 1856.
7. Sinko A. et al. A monoclinic semiorganic molecular crystal GUHP for terahertz photonics and optoelectronics // Scientific reports. – 2021. – Т. 11. – №. 1. – С. 23433.
8. Козлова, Н. Н. и др. Нелинейно оптический кристалл GUHP: рост и механические свойства // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXXVIII, № 4 (283). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2024. – С. 41-44

УДК 532.6:544.2/7: 54-14/-16: 548.3/5

Кулишов А.А., Лясникова М.С., Афиногентова А.В., Постников В.А.

Выращивание из растворов кристаллов толана

Кулишов Артем Андреевич - кандидат физико-математических наук, научный сотрудник;

kulishov.a@crys.ras.ru;

Лясникова Мария Сергеевна – младший научный сотрудник,

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

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

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

Афиногентова Александра Викторовна – студент 4-го курса;

НИТУ МИСИС,

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

Выращены крупные монокристаллы толана оптического качества из раствора бутанола, которые могут быть использованы для изготовления сцинтилляционных детекторов. Из выращенного кристалла изготовлен оптический элемент и исследовано его оптическое пропускание в диапазоне длин волн 200–800 нм.

Ключевые слова: толан, рост кристаллов, растворы, органические монокристаллы, органические сцинтилляторы.

Growth of tolane crystals from solutionsKulishov A.A.¹, Lyasnikova M.S.¹, Afinogentova A.V.², Postnikov V.A.¹¹Crystallography and Photonics Complex of the Kurchatov Institute Research Center of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia;²National University of Science and Technology MISIS, Moscow, Russia

Large optical quality single crystals of tolane were grown from butanol solution, which can be used to make scintillation detectors. An optical element was made from the grown crystal, and its optical transmission in the wavelength range of 200–800 nm was studied.

Key words: tolane, crystal growth, solutions, organic single crystals, organic scintillators.

Введение. Обнаружение и анализ ионизирующего излучения играет решающую роль в физике высоких энергий, атомной энергетике, биомедицинских исследованиях и др. Органические люминофоры благодаря высокой концентрации атомов водорода представляют особый интерес для детектирования высокоэнергетических нейтронов, а также α - и β - частиц [1-3]. Наравне с антраценом, пара-терфенилом и транс-стильбеном толан (дифенилацетилен) является привлекательным материалом для разработки высокоэффективных сцинтилляционных детекторов [3]. Кристаллические сцинтилляторы обычно применяют в виде специально выращенных монокристаллов. Преимущество их перед жидкими и пластиковыми сцинтилляторами заключается в более высоких значениях световыхода и радиационной устойчивости. Однако методы выращивания объемных монокристаллов толана ещё слабо развиты.

Целью настоящей работы является разработка метода выращивания из раствора крупных монокристаллов толана оптического качества для последующего использования их в качестве элемента сцинтилляционного детектора.

Экспериментальная часть и результаты

В ростовых экспериментах использовался толан марки ОСЧ. В качестве растворителей использовали метанол и бутиловый спирт. Предварительно растворители были очищены с помощью перегонки в ротаторном испарителе. Растворимость толана исследовали методом определения доли сухого осадка при выпаривании насыщенного раствора.

Выращивание кристаллов из низкотемпературных растворов проводили методом снижения температуры в кристаллизаторе объемом 0.3 л, оборудованном системой автоматического изменения температуры (точность ее поддержания составляла $\pm 0.02^\circ\text{C}$) и системой перемешивания раствора с возможностью плавной регулировки скорости вращения [4]. Для ростовых экспериментов затравочные кристаллы получали из пересыщенных растворов толана в метаноле при комнатной температуре путем спонтанной кристаллизации.

Для выращивания монокристаллов в кристаллизаторе раствор толана в бутаноле выдерживался при температуре насыщения ($T_{\text{нас}}$) в течение нескольких дней при постоянном перемешивании для достижения равновесного состояния. Затем раствор перегревали на $10\text{--}15^\circ\text{C}$ выше температуры насыщения и фильтровали через фильтр Шотта. Полученный таким образом раствор заливался в прогретый кристаллизатор с заранее помещенной туда платформой с затравочным кристаллом, после чего осуществлялось охлаждение раствора до температуры $T \leq T_{\text{нас}}$. Перед достижением равновесной температуры раствора наблюдается процесс частичного растворения поверхности затравочного кристалла. Управление температурным режимом осуществлялось при помощи термоконтроллера по ПИД-закону. По завершении ростового процесса платформа с кристаллом (рис. 1а) извлекается из кристаллизационного стакана и выращенный монокристалл от нее отделяется (рис. 1б).

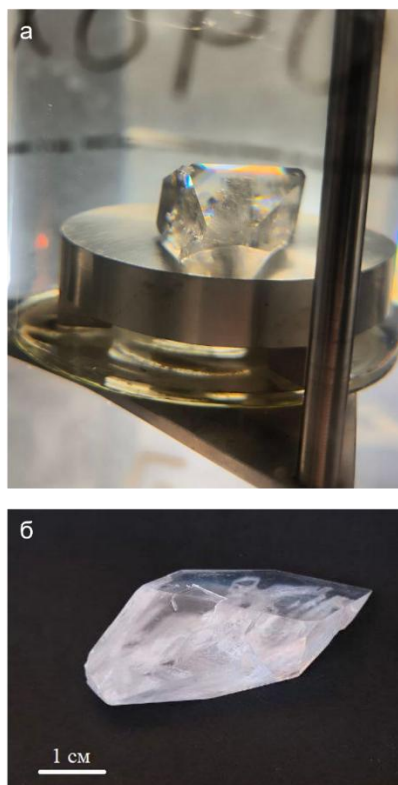


Рис. 1. Монокристалл толана в процессе роста (а) и извлеченный из кристаллизатора (б).

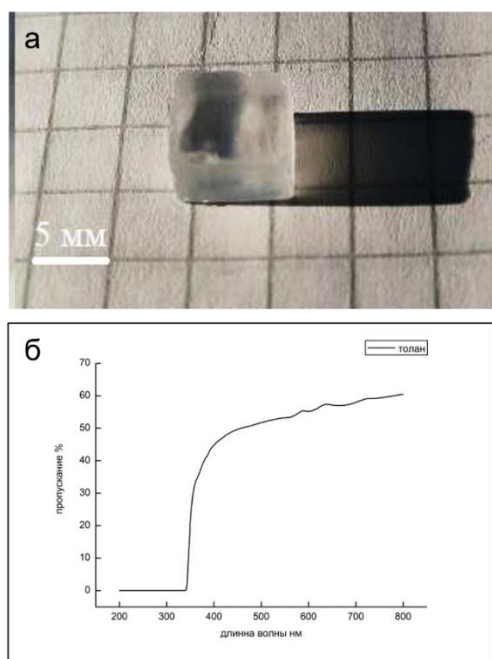


Рис. 2. Оптический элемент на основе монокристалла толана (а) и его спектр пропускания (б).

Из полученного монокристалла толана (рис. 1б) для исследования оптического пропускания был вырезан оптический элемент размером 6 мм × 6 мм × 5 мм (рис. 2а). Спектры поглощения монокристалла измеряли на автоматическом двулучевом спектрофотометре Cary 300 UV-Vis. На рис. 2б представлен спектр пропускания оптического элемента. Как видно, в УФ области до 350 нм монокристалл толана непрозрачный, а в интервале от 400 до 800 нм его пропускание возрастает от 45 до 60%.

Закключение

В результате проведенных экспериментов были определены эффективные органические растворители, изучена растворимость в используемых растворителях и подобраны условия роста, позволяющие получать крупные монокристаллы толана из растворов. Изготовленный из выращенного монокристалла оптический элемент с размерами 6 мм × 6 мм × 5 мм характеризуется высоким оптическим пропусканием в видимом диапазоне. Габаритные размеры и качество оптического элемента позволяют в дальнейшем использовать его для исследования сцинтилляционных свойств с целью разработки детектора ионизирующего излучения.

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

Список литературы

1. Longo E. Calorimeters: Key detectors for LHC physics // J. Phys. – 2009. – V. 160. – P. 012042.
2. Yanagida T., Watanabe K., Fujimoto Y. Comparative study of neutron and gamma-ray pulse shape discrimination of anthracene, stilbene, and p-terphenyl // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. – 2015. – V. 784. – P. 111–114.
3. Zaitseva N.P. et. al. Neutron Detection with Single Crystal Organic Scintillators // Proceedings of the Hard X-Ray, Gamma-Ray, and Neutron Detector Physics XI. – 2009. – V. 7449. – P. 744911.
4. Лясникова М.С., Кулишов А.А., Юрасик Г.А., Постников В.А., Каракаш А.И., Волошин А.Э. Монокристалл транс-стильбена, выращенный из раствора и его сцинтилляционные свойства // Кристаллография. – 2023. – Т. 68. – №4. – С. 628–636.

УДК 544.022.347.3:548.4 546.22

Лаврик А.Д., Зыкова М.П., Ким К.Г., Кхань Чан Конг, Аветисов И.Х.

Исследование полиморфизма теллурида кадмия

Лаврик Анастасия Дмитриевна – студент 3 курса бакалавриата;

Зыкова Марина Павловна – к.х.н., доцент кафедры ХТК;

Ким Карина Геннадьевна – студент 1 курса магистратуры;

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

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

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Кхань Чан Конг – старший научный сотрудник, Научный Университет Хошимина,

Вьетнам, Хошимин, 700000

В работе рассмотрена проблема существования полиморфных модификаций в кристаллическом теллуриде кадмия. Методом рентгенографии исследованы структурные изменения в нестехиометрических образцах теллурида кадмия. Показано, что нестехиометрия состава CdTe существенно влияет на дефектообразование в кристаллах, в том числе на образование преципитатов теллура. Высокая растворимость сверхстехиометрического теллура способствует сильному искажению кристаллической решетки, что отражается на интенсивности рефлекса (200).

Ключевые слова: теллурид кадмия, полиморфизм, нестехиометрия

Study of polymorphism of cadmium tellurideLavrik A.D.¹, Zyкова M.P.¹, Kim K.G.¹, Khanh Tran Cong², Avetisov I.Ch.¹¹D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation²Ho Chi Minh University of Science, Ho Chi Minh, Vietnam

The problem of existence of polymorphic modifications in crystalline cadmium telluride is considered in the work. Structural changes in non-stoichiometric samples of cadmium telluride were studied by X-ray diffraction methods. It is shown that nonstoichiometry of the composition significantly affects defect formation in crystals including the formation of tellurium precipitates. High solubility of nonstoichiometric tellurium contributes to strong distortion of the crystal lattice, which is reflected in the intensity of the reflection (200).

Key words: cadmium telluride, polymorphism, nonstoichiometry

Введение. Проблема существования полиморфного перехода в кристаллах теллурида кадмия (CdTe) до сих пор активно обсуждается в виду существующих сложностей выращивания монокристаллов с высоким структурным совершенством. Например, при выращивании методом Бриджмена в монокристаллах CdTe часто наблюдаются микропреципитаты теллура или кадмия, образование которых сильно зависит от условия роста [1]. При этом, рост кристаллов CdTe из паровой фазы, где процесс выращивания происходит при температурах менее 1300 К, микропреципитаты практически не наблюдаются или вовсе отсутствуют. Существуют предположения, что данная проблема связана с наличием высокотемпературного полиморфного перехода, на который неоднократно указывают ряд авторов [2, 3]. Согласно литературным данным, существование фаз со структурами вюрцита и сфалерита подтверждено для всех халькогенидов кадмия и цинка [4]. При этом во всех случаях фазой, существующей при высоких температурах, является структура вюрцита, а при низких структура сфалерита. Как известно [5] структуры сфалерита ($a = 6,480 \text{ \AA}$) и вюрцита ($a = 4,571 \text{ \AA}$, $c = 7,501 \text{ \AA}$) демонстрируют определенное сходство в симметрии, метрике их решеток и положении атомов. Авторами работы [2] удалось, провести исследование диффузии индия в монокристаллах теллура кадмия, которые позволили выявить две высокотемпературные полиморфные модификации CdTe. В зависимости от парциального давления температуры полиморфных переходов,

описанных в работе, варьировалась от 1210 до 1250 К для первого и от 1270 до 1290 К для второго перехода (Рис.1).

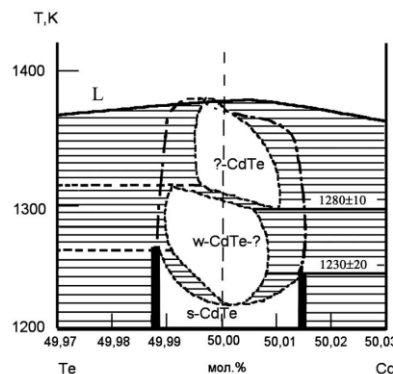


Рис. 1. Возможный вид фрагмента T-x проекции диаграммы системы Cd-Te при наличии полиморфных переходов [2].

Несмотря на столь длительные исследования полиморфного перехода CdTe, до сих пор не существует прямого подтверждения существования перехода «сфалерит-вюрцит».

Экспериментальная часть

В ходе исследований были синтезированы два нестехиометрических препарата с избытком кадмия CdTe(Cd) и теллура CdTe(Te), соответственно. Синтез проводили в кварцевых ампулах, предварительно графитизированных, при 1263 К с последующей закалкой в ледяной воде для фиксации высокотемпературного равновесия. Теллурид кадмия, элементарный кадмий и теллур загружались в кварцевые ампулы подобно схеме, представленной на

рис. 2. Затем ампулы вакуумировали до давления остаточных газов $4,5 \cdot 10^{-5}$ Па, герметично запаивали и загружали в вертикальную печь для отжига. При этом поддерживался заданный градиент температуры ($T_0 > T_1 > T_2$), где на носике ампулы температура T_0 была на (5-7 °C) градусов выше, чем на стаканчике с препаратом T_1 , что позволяло не допустить пересублимацию CdTe в верхнюю часть ампулы.

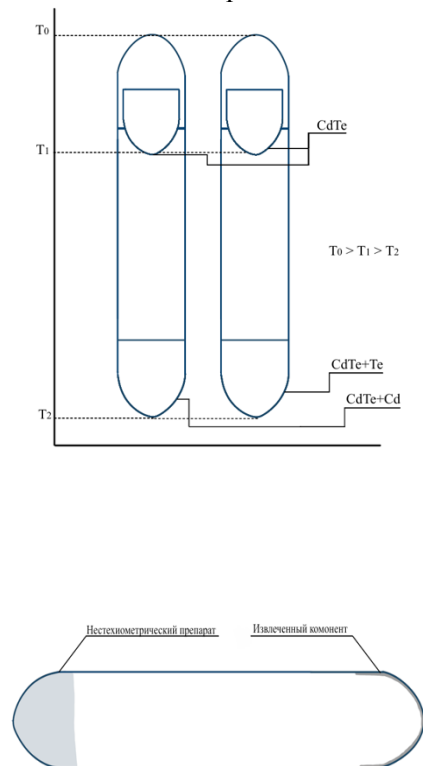


Рис. 2. Схема конфигурации ампул и градиент температур в условиях моновариантного равновесия $S_{CdTe}L_{(Cd(Te))}V$ (вверху), схема ампулы для метода «извлечения» (внизу).

Извлечение избыточных компонентов из полученных нестехиометрических препаратов проводили согласно методике «извлечения»

избыточного компонента из нестехиометрических препаратов CdTe ранее разработанной на кафедре химии и технологии кристаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева. Полученные после насыщения препараты CdTe(Cd) и CdTe(Te) загружали с помощью кварцевой воронки в ампулы, которые затем вакуумировали до давления $4,5 \cdot 10^{-5}$ Па и отпаивали. Отжиги происходили в горизонтальной печи, для препарата с избытком кадмия при температуре 723 К в течение 10 часов, а для препарата с избытком теллура при температуре 820 К в течение 5 часов. После проведения извлечения избыточного компонента, ампулы, вскрывали и содержимое носика смывали горячей HNO_3 (99,9999 мас. %), после проводили количественный анализ методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) с использованием NexIon 2000G (Perkin Elmer Inc, США). Максимальная растворимость кадмия в условиях моновариантного равновесия при температуре 1263 К составила $(5,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$ моль изб. Cd / моль CdTe, а для теллура $(1,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-2}$ моль изб. Te / моль CdTe.

Исследование фазового состава проводили при помощи рентгеновского прибора TG-3700 (Tonga, Китай). Во всех препаратах была зафиксирована кубическая структура, параметры которой варьировались в зависимости от условий их получения. Для CdTe с избытком Te после насыщения зафиксировано искажение кристаллической решетки, особенно сильно увеличена интенсивность (200), что может свидетельствовать о наличии текстурирования, а также об образовании вакансий в подрешетке кадмия и увеличении параметра кристаллической решетки до 6,499(1) Å из-за размерного эффекта атома Te. Подобные локальные искажения решетки свидетельствуют о высокой растворимости теллура, что подтверждается результатами «извлечения». Для препаратов после извлечения параметр кристаллической решетки оказался одинаковый в пределах погрешности и был равен 6,481(1) Å для CdTe(Te)_{изв} и 6,480(9) Å для CdTe(Cd)_{изв}.

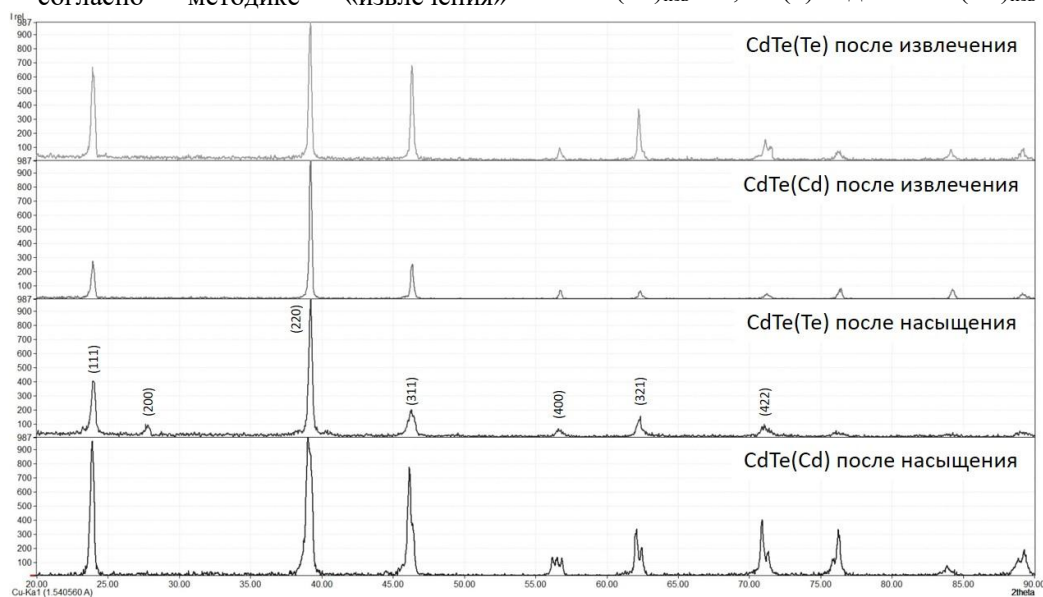


Рис. 3. Дифрактограммы препаратов CdTe до и после извлечения сверхстехиометрического компонента.

Попытки зафиксировать фазу вюрцита CdTe методом «заморозки» высокотемпературного состояния не привели к успеху. По-видимому, энергия полиморфного перехода невелика, что не позволяет выявить такие переходы ввиду их быстрой структурной перестройки.

Заключение

Установлено, что избыток Te приводит к образованию вакансий по кадмию и значительно искажает структуру теллурида кадмия. Это подтверждается данными РФА для CdTe(Te) и CdTe(Cd), где параметр кристаллической решётки a увеличивается для образца с избытком теллура. Методом «заморозки» высокотемпературного состояния не удалось зафиксировать существование вюрцитной модификации CdTe, из-за ее быстрой структурной перестройки.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках гранта FSSM-2025-0006. Авторы выражают благодарность Национальной аналитической сертификационной лаборатории (НАСЛ) высокочистых веществ и материалов РХТУ

им. Д.И. Менделеева за помощь в проведении инструментальных исследований.

Список литературы

1. Курбакова Н.К. Взаимосвязь между условиями синтеза, нестехиометрией и свойствами полупроводникового теллурида кадмия: Дис...канд. хим. наук. М., 1992.
2. Аветисов И.Х., Иванов Ю.М., Зорин А.В. Проблемы полиморфных переходов в CdTe // Поверхность. Рентгеновские синхронные и нейтронные исследования. 2001. № 10. С. 82.
3. Ivanov Yu.M. Growth and homogeneity region of CdTe // J.Crys.Growth. 1996. V. 161. P. 12
4. Физика и химия соединений $A^{II}B^{VI}$. / под редакцией С.А. Медведева. М.: Мир, 1970. 525с.
5. Бетехтин А. Г. Курс минералогии. – М.: КДУ, 2023. 736с.
6. Иванов Ю. М., Меньшенин Ю. В., Масленников В. А. и др. Исследование области гомогенности теллурида кадмия методом высокотемпературной масс-спектрометрии: тезисы докладов / Проблемы физики соединений АПВVI Вильнюс. 1972. Ч. 1. С. 305-310.

УДК 548.55

Лясникова М.С., Ковалёв С.И., Баскакова С.С., Задорожная Л.А., Дымшиц Ю.М., Волошин А.Э.

Кристаллизация белков в космосе на отечественных беспилотных биоспутниках

Лясникова Мария Сергеевна – младший научный сотрудник, lyasnikova.m@crys.ras.ru;

Ковалёв Сергей Иванович – научный сотрудник;

Баскакова Светлана Сергеевна – младший научный сотрудник;

Задорожная Людмила Александровна – кандидат геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник;

Дымшиц Юрий Мейрович – заместитель начальника опытно-экспериментального отдела;

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", 117342, г. Москва, ул. Бутлерова, 17а;

Кристаллизация белков с последующим определением их структур методом рентгеноструктурного анализа является одним из самых перспективных направлений современной структурной биологии. Для расшифровки структур нужны кристаллы дифракционного качества, пригодные для детального структурного анализа. Результаты многочисленных экспериментов показывают, что кристаллизация белков в невесомости значительно улучшает качество получаемых кристаллов. В Институте кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН разработаны устройства кристаллизации УК 1 и УК 2, предназначенные для выращивания кристаллов белков в космосе методами жидкостной и паровой диффузии соответственно. Оба устройства входят в комплект научной аппаратуры БЕЛКА. С 2013 года на биоспутниках «Бион» и «Фотон» проводятся эксперименты по кристаллизации белков в условиях невесомости с использованием научной аппаратуры БЕЛКА. На август 2025 года запланирован новый космический эксперимент на модернизированной научной аппаратуре БЕЛКА 2 на биоспутнике «Бион М» № 2. В результате космического эксперимента планируется получение высококачественных кристаллов белков с последующей расшифровкой их структуры.

Ключевые слова: кристаллы белков, рост кристаллов, рост кристаллов в космосе, биоспутник, Бион, Фотон, НА БЕЛКА

Protein crystallization in space on domestic pilotless biosatellites

Lyasnikova M.S., Kovalyov S.I., Baskakova S.S., Zadorozhnaya L.A., Dymshits Y.M., Voloshin A.E.

A.V. Shubnikov Institute of Crystallography of the Kurchatov Complex Crystallography and Photonics of the NRC "Kurchatov Institute", Moscow, Russian Federation

Protein crystallization with subsequent determination of their structures by X-ray diffraction analysis is one of the most promising areas of modern structural biology. To decipher the structures, we need diffraction-quality crystals suitable for detailed structural analysis. The results of numerous experiments show that protein crystallization in zero gravity significantly improves the quality of the resulting crystals. At the A.V. Shubnikov Institute of Crystallography, RAS has developed crystallization devices YK 1 and YK 2, designed for growing protein crystals in space using liquid and vapor diffusion methods, respectively. Both devices are included in the BELKA scientific equipment package. Since 2013, experiments on protein crystallization in zero gravity using scientific equipment BELKA have been conducted on the Bion and Photon biosatellites. A new space experiment is planned for July 2025 using the upgraded scientific equipment BELKA 2 on the Bion M biosatellite No. 2. As a result of the space experiment, it is planned to obtain high-quality protein crystals with subsequent decoding of their structure.

Key words: protein crystals, crystal growth, crystal growth in space, biosatellite, Bion, Photon, SE BELKA

Кристаллизация биологических макромолекул и их комплексов является важным этапом в методике установления атомарного строения биосистем – клеток в организме, бактерий и вирусов для фундаментальной и прикладной биологии, медицины, фармакологии и биоэлектроники. Для расшифровки структур нужны кристаллы дифракционного качества, пригодные для детального рентгеноструктурного анализа (РСА). Результаты многочисленных экспериментов показывают, что кристаллизация в невесомости значительно улучшает качество получаемых кристаллов белков. Это подтверждается увеличением предела разрешения РСА и отношением средней интенсивности к фоновому рассеянию [1]. В условиях микрогравитации отсутствуют конвективные потоки в объёме, где растёт кристалл, массоперенос

осуществляется главным образом за счёт диффузии, что способствует морфологической стабильности граней [2]. Скорость диффузии примеси в растворе меньше, чем у молекулы белка, вследствие чего концентрация примеси на фронте кристаллизации ниже, чем в среднем в растворе. Таким образом, кристалл растёт в поле, обеднённом примесью, способной блокировать места изломов и снижать скорость роста. Это позволяет получать кристаллы большего размера и лучшего качества, чем в земных условиях.

Первые предварительные кратковременные эксперименты по изучению процесса диффузии растворов белка β-галактозидазы и осадителя через буферную зону инертного геля в невесомости (6 минут в условиях микрогравитации) были проведены в начале 1983 года на зондирующей ракете TEXUS

(европейская программа). Несмотря на короткое время эксперимента, были получены кристаллы β -галактозидазы. Впервые полноценный космический эксперимент по кристаллизации белков β -галактозидазы и лизоцима реализован в ноябре 1983 на борту лабораторного модуля «Спейслаб 1» Европейского космического агентства во время международного космического полёта пилотируемого шаттла «Колумбия» НАСА (США). Эксперименты по кристаллизации белков в невесомости, проведённые на станции «Спейслаб 1», показали, что таким образом могут быть получены более крупные и более однородные по морфологии кристаллы, чем в параллельных экспериментах на Земле [3].

В СССР первый космический эксперимент по росту кристаллов белков в космосе был реализован в апреле 1988 г. на биоспутнике «Фотон» [4]. Биоспутники – специализированные аппараты для изучения влияния факторов космического полёта на живые организмы – были разработаны во второй половине 1960-х годов. В качестве прототипа был использован советский пилотируемый корабль «Восток». Благодаря его удачной конструкции были созданы беспилотные космические летательные аппараты – научные лаборатории. Для биологических исследований служили космические аппараты (КА) серии «Бион», а на «Фотонах» их совмещали с технологическими. Первый спутник серии «Бион» под названием «Космос-605» отправился в космос 31 октября 1973 г., а первый «Фотон» – 16 апреля 1985 г. По программе «Бион» (рис. 1) проведено 12 запусков, по программе «Фотон» – 16, что делает их самой большой серией биоспутников [5].

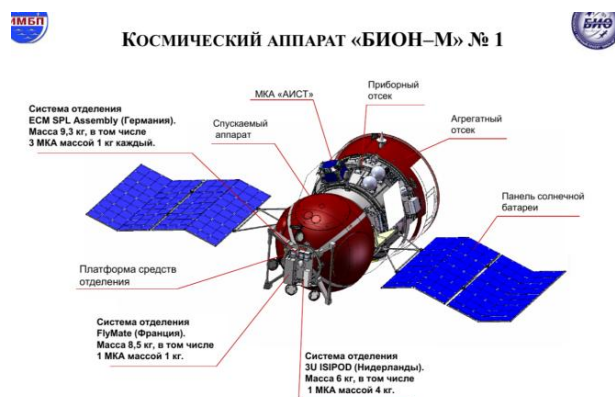


Рис. 1. Схема «Бион-М», полёт 2013 года

В результате эксперимента 1988 года на «Фотоне» были получены кристаллы белков: малая субчастица рибосомы *Thermusthermophilus*, церуллоплазматина из плазмы крови человека, каталазы гриба *Penicillium vitale*. В качестве метода кристаллизации в этом космическом эксперименте был применён метод диффузии через границу раздела фаз, так как такой метод легче всего было реализовать конструктивно-технически. Проведённый эксперимент показал, что кристаллы, выращенные в условиях

микрогравитации, крупнее и качественнее, чем кристаллы, полученные при нормальной гравитации – в параллельных, одновременных земных экспериментах [4].

С тех пор эксперименты по выращиванию кристаллов различных белков в космосе не прекращаются ни в США, ни в Российской Федерации. Были разработаны и апробированы различные методы и устройства для получения совершенных по структуре монокристаллов белков, пригодных для рентгеноструктурного анализа [6].

С 2009 по 2022 год эксперименты по кристаллизации белков в условиях микрогравитации проводились на борту Российского сегмента Международной космической станции в рамках международного сотрудничества между Госкорпорацией «Роскосмос» и Японским агентством аэрокосмических исследований (JAXA). Это самая продолжительная серия таких экспериментов. Японская научная аппаратура (НА) «JAXA PCG» предназначена для выращивания кристаллов биологических макромолекул методом встречной диффузии. За время проведения экспериментов получены кристаллы более 270-и белков и их комплексов, расшифрованы структуры более чем 160-ти белков и их комплексов, депонированы в международную базу данных свыше 50-и белковых структур [6]. Несмотря на все результаты, полученные на НА «JAXA PCG», в данной конструкции есть определённые недостатки. К основным можно отнести отсутствие контролируемого управления началом и окончанием процесса кристаллизации и температурным режимом.

С учётом перечисленных требований, а также для реализации программы импортозамещения по заказу филиала АО «ЦЭНКИ» – НИИ СК в Институте кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН разработаны устройства кристаллизации УК-1 и УК-2, предназначенные для выращивания кристаллов белков методами жидкостной и паровой диффузии соответственно. Оба устройства входят в комплект НА БЕЛКА (рис. 2).

Отличительной особенностью НА БЕЛКА по сравнению с аналогами является автоматическое управление температурным режимом. Контроль температуры обеспечивает управление процессом роста кристаллов и на этапе образования зародышеобразования, и в процессе кристаллизации, влияя на растворимость белка и скорость роста кристаллов [7]. Принцип работы и результаты КЭ по кристаллизации белков в УК-1 и УК-2 НА БЕЛКА во время орбитального полёта КА «Бион-М» № 1 представлены в работе [8]. В 2014 году был проведен КЭ с использованием НА БЕЛКА на борту КА «Фотон-М» № 4. В результате двухмесячного орбитального полёта КА были получены кристаллы белков ARNVIII, 2Q02, 2PMV и 3E8O. Проведённые исследования подтвердили возможность получения в невесомости более качественных кристаллов белков и кристаллизации белков, кристаллизация которых на Земле практически невозможна.

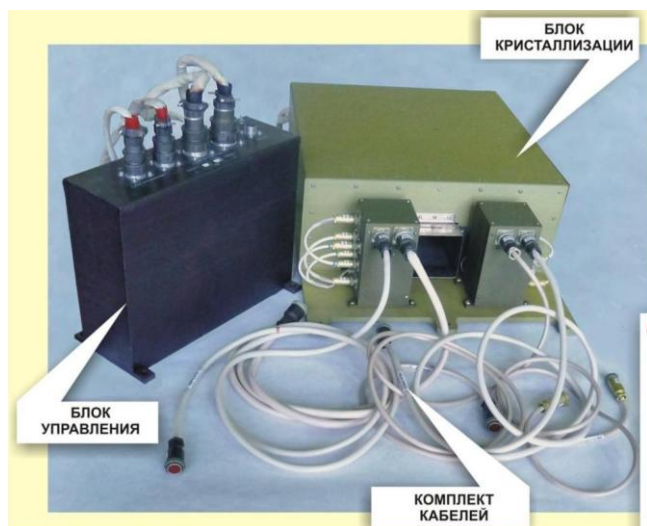


Рис. 2. Научная аппаратура БЕЛКА

Полёты биоспутников являются значимым дополнением к программе российских научно-прикладных исследований на борту Российского сегмента Международной космической станции. В земных условиях многие белки не кристаллизуются, что вынуждает проводить данный процесс в космосе в условиях невесомости. На август 2025 г. запланирован новый космический эксперимент на модернизированной НА БЕЛКА-2 на биоспутнике «Бион-М» № 2. На момент подготовки статьи идут активные работы по наземной подготовке: апробация аппаратуры, отработка режимов и условий выращивания монокристаллов белков. Перед проведением космического эксперимента всегда проводится тщательный подбор условий кристаллизации белков. Найденные условия модифицируются применительно к методам, используемым в устройствах УК-1 и УК-2. В результате космического эксперимента планируется получение высококачественных кристаллов белков с последующей расшифровкой их структуры.

Выполнено при финансовой поддержке
Госкорпорации «Роскосмос», контракт
№ 1723730202042217000241353/2154.20.02 от
09.09.2020 г.

Список литературы

1. McPherson A. Crystallization of Biological Macromolecules Cold Spring Harbor, New York: Cold Spring Harbor Laboratory Press, 586 pp.
2. Куранова И. П. Кристаллизация белков на земле и в невесомости // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2004. – № 6. – С. 4–12.
3. Littke W., John C. Materials: protein single crystal growth under microgravity // Science. – 1984. – V. 225. – P. 203–204.
4. S.D. Trakhanov, et al. Crystallization of protein and ribosomal particles in microgravity // Journal of Crystal Growth. – 1991. – V. 110, № 1–2. – P. 317–321.
5. Роскосмос. Идущие перед человеком [Электронный ресурс] // Новости – Госкорпорация Роскосмос: сайт. – <https://www.roscosmos.ru/32604/> (дата обращения 29.05.2025).
6. McPherson A., DeLucas L. Microgravity protein crystallization // npj Microgravity. – 2015. – V. 1. – № 15010.
7. Безбах И. Ж. Развитие метода температурно-управляемой кристаллизации белков в условиях микрогравитации // Идеи К.Э. Циолковского в инновациях науки и техники: материалы 51-х Научных чтений памяти К.Э. Циолковского, Калуга, 01 сентября 2016 года. – Калуга: Эйдос, 2016. – С. 305–306.
8. Баскакова С. С. и др. Новая научная аппаратура "БЕЛКА" для кристаллизации белков в условиях микрогравитации и ее апробация на космическом аппарате "Бион-м" № 1 // Кристаллография. – 2015. – Т. 60, № 1. – С. 150–157.

УДК 548.55, 548.73, 544.228

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

Получение, структура и спектральные характеристики смешанных кристаллов $\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

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;

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

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

Работа посвящена изучению фазовых равновесий в системе $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – H_2O , получению смешанных кристаллов $\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, исследованию их структуры и оптических свойств. Выращены смешанные кристаллы $\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ методом изотермического испарения растворителя. Методом рентгеноструктурного анализа изучена структура смешанных кристаллов $\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Изучены спектральные характеристики полученных кристаллов в интервале $\lambda = 200 - 800$ нм.

Ключевые слова: фазовые равновесия, смешанные кристаллы, рентгеноструктурный анализ, комплексные соединения, оптический спектр.

Obtaining, structure and spectral characteristics of $\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mixed crystals

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

A.V. Shubnikov Institute of Crystallography of the Kurchatov Complex Crystallography and Photonics of the NRC "Kurchatov Institute", Moscow, Russian Federation

This work is devoted to the study of phase equilibria in the $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – H_2O system, the preparation of $\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mixed crystals, and the investigation of their structure and optical properties. $\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mixed crystals were grown by isothermal solvent evaporation method. The structure of $\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mixed crystals was studied by X-ray diffraction analysis. The spectral characteristics of the obtained crystal in the wavelength range $\lambda = 200 - 800$ nm have been studied/

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

Введение. Поиск материалов для оптических фильтров УФ диапазона является актуальным вопросом современной фотоники. В последние годы исследования были практически полностью связаны с созданием фильтров для солнечно-слепого (УФ-С) диапазона. Оптические фильтры для таких систем создаются преимущественно на основе гексагидратов простых и двойных сульфатов никеля и кобальта [1]. Наибольшей эффективностью обладают фильтры, изготовленные из смешанных кристаллов $\text{Co}_x\text{Ni}_{(2-x)}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ [2] и $\text{K}_2\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [3].

В отличие от УФ-С диапазона, использование других УФ диапазонов только начинает выходить на повестку дня. В настоящее время существует необходимость поиска кристаллических материалов, пригодных для использования в качестве оптических фильтров иных УФ диапазона в спектральных приборах, поскольку на сегодняшний день такие материалы отсутствуют. В ряде наших работ [4, 5] были исследованы кристаллы $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, чьи спектральные характеристики оказываются подходящими для оптических фильтров диапазона 250–350 нм. Спектр пропускания данных кристаллов обусловлен нахождением в их структуре комплексов $[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]$, где $\text{Me} = \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$. Однако, спектры пропускания данных кристаллов характеризуются наличием «паразитных» полос в видимой и ИК-областях спектра.

В данной работе на базе ранее изученных кристаллов $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ планируется получить смешанные кристаллы $\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,

изучить их структуру и спектральные характеристики, а также подобрать оптимальный состав смешанного кристалла, для которого «паразитные» полосы пропускания на нерабочих участках спектра будут максимально подавлены.

Экспериментальная часть

В настоящей работе были использованы следующие реактивы: гексагидрат хлорида кобальта $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ марки «ч» (ГОСТ 4525-77) 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 $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – H_2O проводилось методом одновременных параллельных кристаллизаций в диапазоне температур 25–60°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 (CuK α -излучение, пошаговый режим съемки, величина шага 0.0095°, время выдержки 0,3 сек., в интервале углов 2 θ 10–60°, неподвижный образец, на воздухе).

Рост смешанных кристаллов $\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ проводили методами изотермического испарения растворителя. Для приготовления маточного раствора исходные реактивы $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с переменным соотношением [Co]:[Ni] растворяли в тридистиллированной воде. Для получения затравочных кристаллов отбирали ~5 мл раствора и упаривали до получения кристаллов. Контроль температуры осуществляли с помощью программируемого ПИД-регулятора с точностью 0,1 °C.

Контроль элементного состава полученных образцов смешанных кристаллов проводился на рентгенофлуоресцентном энергодисперсионном спектрометре Orbis Micro-XRF (EDAX Inc., США) для неразрушающего элементного анализа различных форм и размеров с возможностью работы в условиях низкого вакуума и окружающей среды. Съемка проводилась на свежем сколе образца.

Для рентгеноструктурного анализа (РСА) были приготовлены кристаллические образцы смешанных кристаллов $\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 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). Полученные экспериментальные данные обрабатывались с помощью программы CrysAlisPro [6]. Кристаллографические расчеты (ввод поправки на аномальное рассеяние, учет поглощения, усреднение эквивалентных по симметрии отражений) осуществляли с использованием комплекса программ JANA2006 [7]. Координаты атомов кобальта, никеля, хлора и кислорода находились методом charge flipping с помощью программы Superflip [8]. Координаты атомов водорода найдены в результате анализа разностных синтезов электронной плотности, построенных на заключительном этапе уточнения структурных параметров атомов кобальта, 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

Проведено исследование фазовых равновесий в трёхкомпонентной системе $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – H_2O .

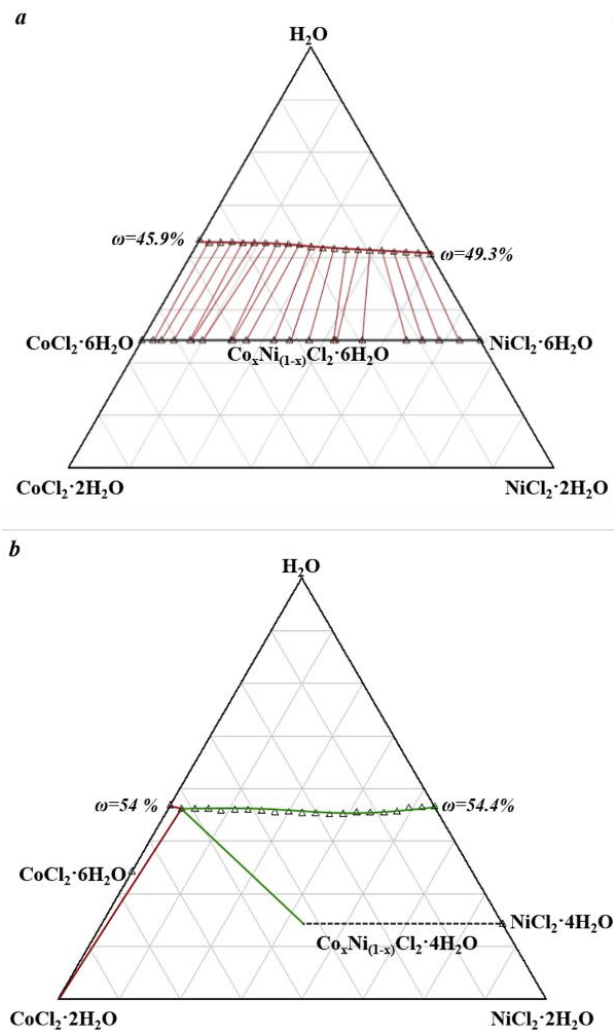
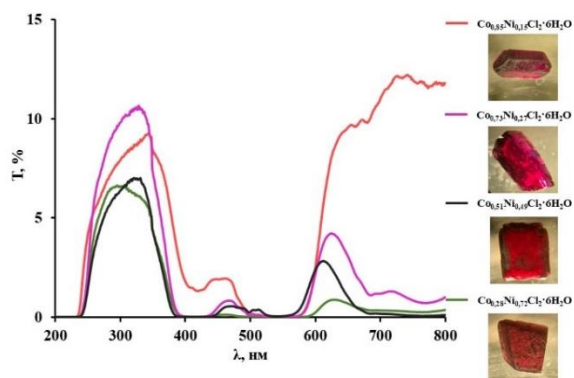


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – H_2O при температуре: а–25°C; б–45°C (в массовых %)

Для смешанных кристаллов $\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Cl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ отмечалось изменение состава кристаллогидрата в зависимости от температуры формирования. При этом соотношение [Co]:[Ni] в образцах не оказывало влияния на температуру формирования той или иной фазы. При температуре 60°C формирование смешанных кристаллов не наблюдалось, отмечалась сокристаллизация фаз $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Формирования фаз $\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ наблюдалось в диапазоне температур 40–55°C, фазы $\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ формируются в диапазоне температур 25–40°C. На Рис. 1 представлены фазовые диаграммы системы $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – H_2O для 45°C и 25°C.

Методом изотермического испарения растворителя получены смешанные кристаллы $\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ из растворов с соотношением [Co]:[Ni] = 1:4, 2:3, 3:2 и 4:1. Размеры выращенных кристаллов не превышали 10x10x5 мм. Состав выращенных кристаллов определяли методом EDAX. Для двух составов, выращенных из растворов с соотношением [Co]:[Ni] = 2:3 и 3:2 проведено рентгеноструктурное исследование. Спектры пропускания полученных кристаллов представлены на Рис. 2. Результаты РСА приведены в Табл. 1.

Рис 2. Полученный монокристалл $Rb_2NiCl_4 \cdot 2H_2O$.

Для смешанных кристаллов $Co_xNi_{(1-x)}Cl_2 \cdot 6H_2O$ наблюдается взаимное подавление полос пропускания в видимой и ИК областях спектра с увеличением доли никелевой компоненты в кристалле. Наиболее оптимальным из полученных образцов является состав $Co_{0.28}Ni_{0.72}Cl_2 \cdot 6H_2O$. Для этого кристалла наблюдается целевая полоса пропускания 250-375 нм в УФ-части и две низкоинтенсивных паразитных полосы в видимой части спектра.

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и уточнения структур соединений $Co_xNi_{(1-x)}Cl_2 \cdot 6H_2O$

Химическая формула	$CoCl_2 \cdot 6H_2O$ [5]	$Co_{0.88}Ni_{0.12}Cl_2 \cdot 6H_2O$	$Co_{0.28}Ni_{0.72}Cl_2 \cdot 6H_2O$	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$ [9]
Симметрия, пр. гр.	моноклинная, $C2/m$			
a , Å	10.4013(4)	10.3860(3)	10.3379	10.230
b , Å	7.0554(2)	7.0510(2)	7.0661	7.050
c , Å	6.6308(2)	6.6299(2)	6.6241(1)	6.570
β , °	122.071(4)	122.07(0)	122.271(0)	122.17
V , Å ³	412.34(3)	411.43(77)	409.13(16)	401.09(16)
Z	2			

Структура смешанных кристаллов $Co_xNi_{(1-x)}Cl_2 \cdot 6H_2O$, как и структура кристаллов $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ и $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (Co, Ni)²⁺-октаэдров и молекул воды. Внедрение в структуру $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ атомов никеля приводит к уменьшению параметров элементарной ячейки и ее объема, что коррелирует с величинами ионных радиусов катионов Co^{+2} (0,74 Å) и Ni^{+2} (0,69 Å).

Заключение

Установлены температурные области существования равновесных с раствором форм кристаллогидратов $Co_xNi_{(1-x)}Cl_2 \cdot nH_2O$. Впервые получен ряд смешанных кристаллов $Co_xNi_{(1-x)}Cl_2 \cdot 6H_2O$. Структура смешанных кристаллов исследована методом рентгеноструктурного анализа. Оценены полосы пропускания кристалла в диапазоне длин волн 200 – 800 нм. Выявлен оптимального состав смешанных кристаллов $Co_xNi_{(1-x)}Cl_2 \cdot 6H_2O$, для которого «паразитные» полосы пропускания в нецелевых участках спектра максимально подавлены.

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

Список литературы

1. V.L. Manomenova, E.B. Rudneva, A.E. Voloshin. Crystals of the simple and complex nickel and cobalt sulfates as optical filters for the solar-blind technology // Russ. Chem. Rev. – 2016. – Vol. 85, No. 6. – P. 585 – 609.

2. V.A. Komornikov et al. Phase formation in the $NiSO_4-CoSO_4-H_2O$ system and specifications in the structures of single crystals of $Co_xNi_{(2-x)}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2024. – V. 185. – P. 111706.

3. Н.А. Васильева и др. Выращивание и некоторые свойства смешанных кристаллов $K_2Ni_xCo_{1-x}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ // Кристаллография. – 2013. – Т. 58. – С. 630-634.

4. О.Б. Зайнуллин и др. Некоторые свойства монокристалла $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ // Физика твердого тела. – 2019. – Т. 61, №12. – С. 2408 – 2410.

5. D.S. Matveeva et al. $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ crystal growth and its spectral characteristics // Optical Materials. – 2023. – Vol. 144. – P. 114339.

6. Rigaku Oxford Diffraction, (2018), CrysAlisPro Software System, Version 1.171.39.46, Rigaku Corporation, Oxford, UK.

7. Petricek V.; Dusek M.; Palatinus L. Crystallographic Computing System JANA2006: General Features // Zeitschrift fur Kristallographie – Crystalline Materials. – 2014. – P. 229, 345–352.

8. Palatinus L. Ab Initio Determination of Incommensurately Modulated Structures by Charge Flipping in Superspace // Acta Crystallogr. A. – 2004. – A60. – P. 604–610.

9. J. Mizuno. The Crystal Structure of Nickel Chloride Hexahydrate, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ // Journal of the Physical Society of Japan. – 1961. – V. 16, No. 8. – P. 1574–1580.

УДК 535.376, 539.1.074.3

Синицына М.М., Асадчиков В.Е., Федоров В.А., Бузмаков А.В., Рошин Б.С., Дьячкова И.Г., Кузин С.В.

Разработка неорганических сцинтилляторов на основе монокристаллов YAG:Ce,Tb для рентгеновских детекторов

Синицына Мария Максимовна – студент 5 курса специалитета физического факультета;
sinitsynamm@gmail.com.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, 119991, Россия, Москва, Ленинские горы, 1.

Асадчиков Виктор Евгеньевич – д.ф.-м.н., профессор, заведующий лабораторией;

Федоров Владимир Анатольевич – к.ф.-м.н., ведущий научный сотрудник;

Бузмаков Алексей Владимирович – д.ф.-м.н., старший научный сотрудник;

Рошин Борис Сергеевич – к.ф.-м.н., старший научный сотрудник;

Дьячкова Ирина Геннадьевна – к.ф.-м.н., старший научный сотрудник;

Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, 119333, Россия, Москва, Ленинский просп., 59.

Кузин Сергей Вадимович – д.ф.-м.н., заведующий лабораторией;

Институт космических исследований Российской академии наук, 117997, Россия, Москва, ул. Профсоюзная, 84/32.

В статье представлены результаты тестирования сцинтилляторов для использования в составе детектора для рентгеновской микротомографии с высоким пространственным разрешением. Проведён сравнительный анализ различных сцинтилляторов. Установлено, что кристаллы иттрий-алюминиевого граната, легированные церием и тербием, обеспечивают получение изображений с деталями порядка шести микрон.

Ключевые слова: сцинтиллятор, иттрий-алюминиевый гранат, детектор, микротомография, CMOS-матрица

Development of inorganic scintillators based on YAG:Ce,Tb single crystals for X-ray detectors

Sinitsyna M.M.¹, Asadchikov V.E.², Fedorov V.A.², Buzmakov A.V.², Roshchin B.S.², Dyachkova I.G.², Kuzin S.V.³

¹Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

²National Research Center Kurchatov Institute, Moscow, Russia

³Institute of Space Research, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

The article presents the results of testing scintillators for use as part of a detector for high-resolution X-ray microtomography. A comparative analysis of various scintillators has been carried out. It has been established that crystals of yttrium-aluminum garnet doped with cerium and terbium provide images with details of the order of six micrometers.

Keywords: scintillator; yttrium-aluminum garnet; detector; microtomography; CMOS-matrix

Введение

Создание рентгеновских детекторов с высоким пространственным разрешением представляет собой одну из приоритетных задач в области микротомографических исследований. На сегодняшний день наибольшее распространение получили детекторные системы, основанные на применении кремниевых матриц. Однако такие матрицы малоэффективны для регистрации рентгеновского излучения с энергией более 17 кэВ. По этой причине становится необходимым использование сцинтилляционного элемента, преобразующего рентгеновские фотоны в видимое излучение, регистрируемое матрицей. Использование проекционной оптики между сцинтиллятором и фоточувствительной поверхностью открывает возможность получения изображения с высоким разрешением, однако итоговое качество визуализации напрямую определяется характеристиками самого сцинтиллятора. В данной работе особое внимание уделяется созданию тонких, но в то же время ярких монокристаллических сцинтилляторов. Основная цель заключается в достижении пространственного разрешения порядка одного микронметра при

использовании кремниевого сенсора с размером пикселя 3,45 микронметра и трехкратным оптическим увеличением. Данный подход не только позволяет улучшить качество изображения, что критически важно для научных и прикладных задач, но и служит основой для разработки отечественных детекторов в условиях ограниченного доступа к импортному оборудованию.

Основная часть

Для проведения экспериментов, требующих высокого пространственного разрешения, особенно важны определённые характеристики сцинтилляционного материала. К ключевым параметрам, определяющим пригодность сцинтиллятора в таких задачах, относятся его яркость (или световой выход), толщина рабочей области, ширина эмиссионного пика, а также спектральный состав рентгенолюминесцентного излучения. На основании анализа экспериментальных данных, представленных в исследовании [1], был сделан вывод, что монокристаллы на основе иттрий-алюминиевого граната ($Y_3Al_5O_{12}$), активированные церием и тербием (YAG:Ce,Tb), особенно перспективны для разработки рентгеновского

детектора, способного обеспечивать микронное разрешение.

Выбранный сцинтилляционный материал демонстрирует высокий световой выход и обладает достаточно узким эмиссионным пиком. Кроме того, максимум его люминесцентного спектра практически совпадает с максимумом спектральной чувствительности CMOS-матриц.

Однако для получения изображения с высоким пространственным разрешением выбора сцинтилляционного материала недостаточно. Одним из критически важных факторов остается качество обработки поверхности сцинтиллятора. Оптическая полировка, обеспечивающая высокую степень гладкости, необходима для минимизации рассеяния и искажений света при его прохождении к фоточувствительному сенсору. Таким образом, технологическая доработка поверхности играет важную роль в достижении требуемого уровня чёткости и контрастности регистрируемого изображения.

В данной работе были исследованы кристаллы YAG:Ce,Tb, которые были выращены методом горизонтальной направленной кристаллизации (метод Багдасарова) [2]. Были изготовлены образцы сцинтилляторов с диаметром 19 мм и толщиной от 100 до 475 мкм (рис. 1). Такой диапазон толщин был выбран с целью определения оптимального соотношения между уровнем светового выхода и пространственным разрешением детектора.

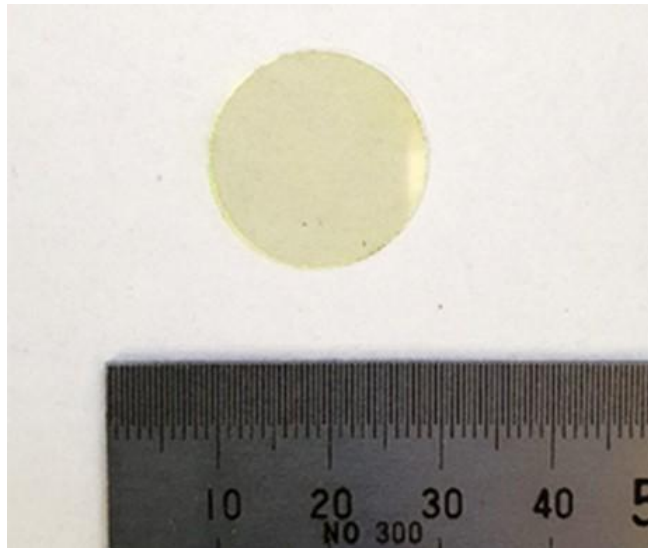


Рис. 1. Фотография сцинтиллятора YAG:Ce,Tb.

Тестирование сцинтилляторов в качестве люминесцентных экранов проводилось на лабораторном рентгеновском микротомографе «ТОМАС» [3]. В работе был использован разработанный двумерный детектор (рис. 2). Источником излучения служила рентгеновская трубка с анодом Мо ($K\alpha=17.5$ кэВ). Ускоряющее напряжение – 40 кВ, ток – 40 мА. Эксперименты проводились как с использованием тормозного излучения, так и с использованием характеристического излучения. В качестве тест-объектов были использованы золотые сетки с размером проволоки 55 и 6 мкм.



Рис. 2. Фотография детектора для рентгеновской микротомографии.

В результате эксперимента были получены изображения сеток (рис. 3) с использованием сцинтилляторов YAG:Ce,Tb толщиной 100 и 475 мкм.

Проведенные эксперименты показали, что оба сцинтиллятора позволяют получать рентгеновское изображение структуры золотой сетки с шагом 6 мкм при использовании объектива с увеличением. Таким образом, даже при значительной толщине сцинтилляционного слоя, увеличивающей размытие изображения, визуализация небольших деталей оказалась возможной, что демонстрирует допустимость применения относительно толстых кристаллов для экспериментов с высоким разрешением при наличии оптического увеличения. При этом, сцинтиллятор толщиной 475 мкм обеспечил заметно более высокий световой выход по сравнению с тонким кристаллом, что позволило получить изображение структуры сетки с периодом 55 мкм в монохроматическом пучке за разумное время экспозиции.

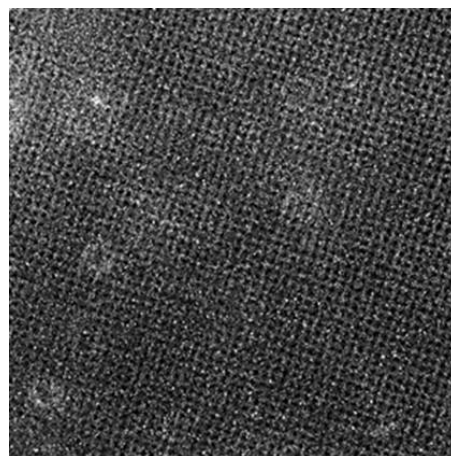


Рис. 3. Изображение сетки с размером проволоки 6 мкм в рентгеновском излучении с максимальным увеличением, экспозиция 60 с. Изображения получены с помощью YAG:Ce,Tb толщиной 100 мкм в «белом» пучке.

В ходе проведения экспериментов было осуществлено сравнение качества рентгеновских изображений сеток, полученных при использовании двух различных сцинтилляторов: YAG:Ce,Tb и серийного сцинтилляционного экрана DRZ-High, выпускаемого компанией MCI Optonix, LLC (рис. 4).

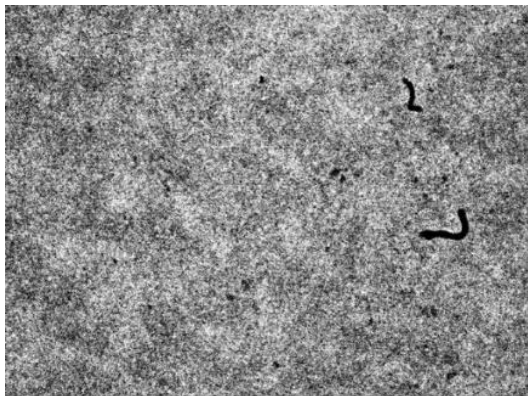


Рис. 4. Изображение сетки с периодом 55 мкм, полученное с помощью DRZ-High в рентгеновском излучении с максимальным увеличением.

При применении DRZ-High не удалось различить структуру тест-объекта, несмотря на общую высокую яркость сцинтиллятора. Причины столь низкого качества изображения связаны с частично поглощающей рентгеновское излучение полимерной подложкой, выраженной шероховатостью поверхности и значительной толщиной сцинтилляционного слоя, способствующей рассеянию света.

Использование монокристалла YAG:(Ce,Tb) толщиной 100 мкм позволило получить чёткое и контрастное изображение золотой сетки с периодом 6 мкм, несмотря на наличие отдельных поверхностных дефектов и возможную неоднородность распределения активной примеси.

Таким образом, проведенное сравнение подтвердило преимущество монокристаллических сцинтилляторов в задачах высокоразрешающей рентгеновской микротомографии.

Заключение

В результате проведённого анализа был определен тип сцинтилляционного материала, наиболее

подходящий для применения в задачах рентгеновской микротомографии с высоким пространственным разрешением. В процессе работы были выявлены технологические ограничения, обусловленные неравномерностью распределения легирующих элементов и наличием дефектов на поверхности, что в дальнейшем определяет ключевые направления оптимизации процесса производства и обработки сцинтилляторов. Полученные экспериментальные данные подтверждают эффективность использования монокристаллов YAG:Ce,Tb, при условии подбора их толщины и высокого качества обработки поверхности.

Работа проведена в рамках выполнения государственного задания НИЦ «Курчатовский институт» в части выращивания сцинтилляционных кристаллов и в рамках Соглашения № 075-15-2025-458 с Министерством науки и высшего образования РФ в части обработки поверхности сцинтилляторов и их тестирования в составе рентгеновского детектора.

Список литературы

1. Асадчиков В.Е., Федоров В.А., Григорьев А.Ю., Бузмаков А.В., Рошин Б.С., Дьячков И.Г., и др. Сцинтилляторы для двумерных рентгеновских детекторов из монокристаллов иттрий-алюминиевых гранатов, активированных церием и тербием // Приборы и техника эксперимента. – 2024. – № 6. – С. 90–99.
2. Багдасаров Х.С. Высокотемпературная кристаллизация из расплава. – М.: Физматлит, 2004. – С. 312.
3. Бузмаков А.В., Асадчиков В.Е., Золотов Д.А., Рошин Б.С., Дымшиц Ю.М., Шишков В.А. и др. // Кристаллография. – 2018. – Т. 63, № 6. – С. 1007-1013.

УДК 539.1.03

Субач А.А.

Рентгеновская стереография

Субач Алексей Андреевич – младший научный сотрудник; subach@bsu.by.

НИУ «Институт прикладных физических проблем имени А.Н. Севченко» Белорусского государственного университета

Республика Беларусь, Минск, 220045, ул. Курчатова, 7.

В статье рассмотрена методика получения рентгеновских стереоизображений слабо поглощающих рентгеновское излучение объектов с использованием лабораторных источников рентгеновского излучения. Методика включает получение двух изображений объекта под различными углами к оси рентгеновского пучка и последующую цифровую обработку изображений. Применение указанной методики позволило получить стереоизображение объекта и карты глубины.

Ключевые слова: рентгеновское излучение, стереоизображение, рентгеновская камера.

X-ray Stereography

Subach A.A.

Sevchenko Institute of Applied Physics Problems Belarusian State University, Minsk, Belarus

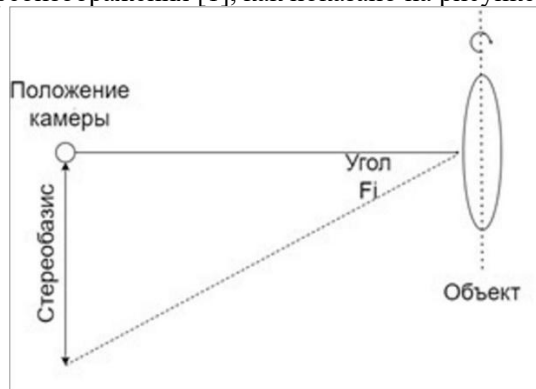
This article presents a methodology for obtaining X-ray stereo images of objects with low X-ray absorption using laboratory X-ray sources. The method involves capturing two images of the object at different angles relative to the X-ray beam axis, followed by digital image processing. This approach enabled the reconstruction of a stereoscopic image of the object and the generation of depth maps.

Key words: X-ray radiation, stereo imaging, X-ray camera.

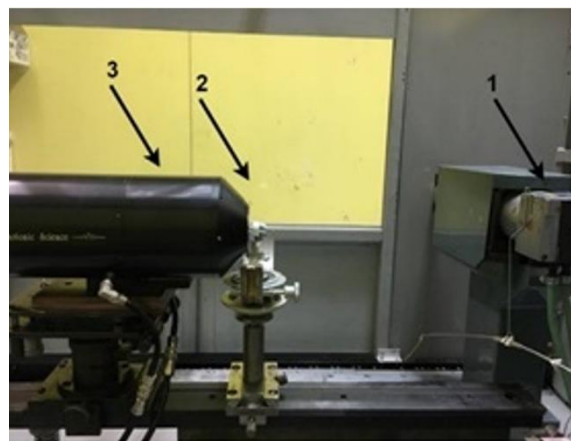
Введение

Современные методы неразрушающего контроля играют ключевую роль в различных областях науки и техники, обеспечивая точную диагностику внутренних структур объектов без их повреждения. Одним из таких методов является рентгеновская стереография — способ получения трёхмерного изображения внутреннего строения объекта путём анализа пары рентгеновских снимков, сделанных с различных ракурсов. Благодаря высокой пространственной разрешающей способности и возможности визуализации скрытых дефектов, рентгеновская стереография находит широкое применение в медицине, материаловедении, промышленной дефектоскопии и криминалистике.

Обычно для получения стереофотографического рентгеновского изображения используют две камеры или осуществляют перемещение камеры относительно объекта. Однако использование второй рентгеновской камеры или перемещение объекта и камеры часто является дорогостоящим и неудобным. Альтернативным решением является поворот самого объекта на заданный угол, что позволяет получить необходимую пару изображений для построения стереоизображения [1], как показано на рисунке 1.



а



б

Рис. 1. Схема получения рентгеновских снимков (а) и фотография макета экспериментальной установки (б): 1 – источник рентгеновского излучения; 2 – исследуемый объект на гониометрическом столике; 3 – 2-D цифровая рентгеновская камера;

Цель данной работы состоит в проведении исследований с применением квазимонохроматического источника рентгеновских лучей для получения рентгеновских стереоизображений.

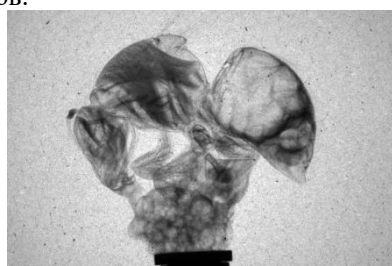
Экспериментальная часть

Для получения изображения объектов использовался источник рентгеновских лучей в виде рентгеновской трубки БСВ-17 с медным анодом, рабочее напряжение на аноде трубки регулировалось от 10 до 14 кВ, анодный ток – от 4 до 10 мА. В качестве рентгеновской камеры для регистрации изображения использовалась ПЗС камера фирмы Photonic Science (модель FDI VHR). Камера содержит ПЗС-матрицу, к которой присоединена волоконно-оптическая шайба с нанесенным сцинтиллятором. Размер рабочей области рентгеновской камеры составляет 18 x 12

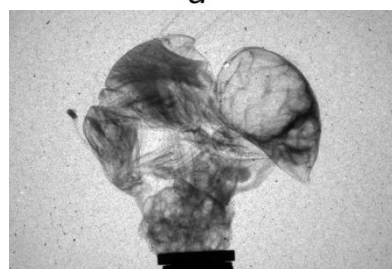
мм², число пикселей равно 4008 x 2670. Размер пикселя камеры составляет 4,5 мкм. При съемке объекта использовалась функция биннинга, которая позволяет объединять несколько пикселей камеры в один. Сигнал, от выделенных пикселей суммируется. Использовалось значение биннинга, равное 2, что соответствует эффективному значению размера пикселя 9 мкм.

Для определения пространственной разрешающей способности камеры был проведен анализ теневой картины от объекта, который сильно поглощает рентгеновское излучение. На основании данного анализа установлено, что разрешающая способность камеры составляет около 20 мкм [2]. В качестве объекта исследования был выбран слабо поглощающий рентгеновское излучение объект-пчела. Исследуемый объект на гониометрическом столике располагался на расстоянии 540 мм от рентгеновской трубки. Расстояние от объекта до рентгеновской камеры составляло 25 мм, то есть объект располагался вплотную к выходному окну камеры, на расстоянии 25 мм до нее. Такая геометрия съемки называется контактной.

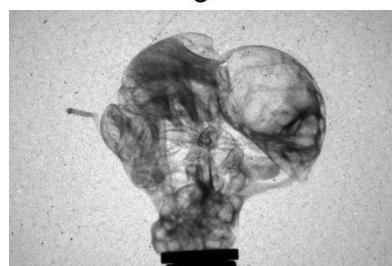
Для построения стереоизображения пчелы в рентгеновских лучах были сделаны ряд снимков с поворотом объекта на 5 градусов, экспозиция при съемке составила 3с. На рисунке 2 представлены фото пчелы в рентгеновских лучах при повороте на 0, 10 и 30 градусов.



а



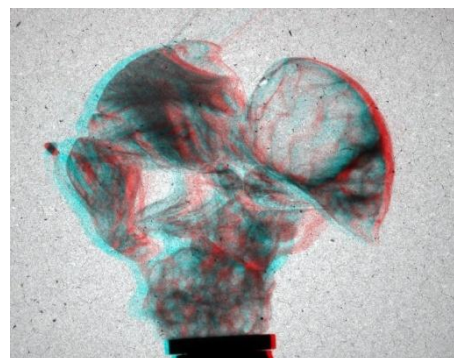
б



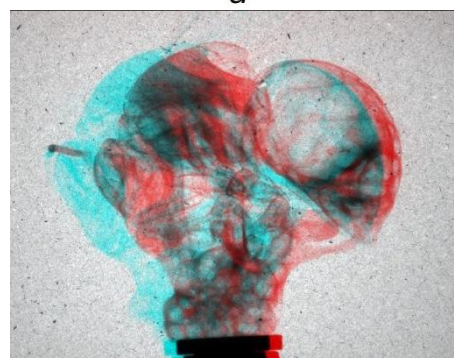
в

Рис.2. Фото пчелы в рентгеновских лучах: а – при повороте на 0 градусов; б – при повороте на 10 градусов; в – при повороте на 30 градусов;

Для обработки полученных изображений методом стереофотографии использовалась компьютерная программа StereoPhoto Maker. Исходными данными для программы являются два изображения, которые получены при различных углах поворота объекта. Программа строит стереоизображение и анаглифы объекта. На рисунке 3 показаны стереоизображения пчелы при повороте на 10 и 30 градусов соответственно.



а



б

Рис.3. Стереоизображение пчелы в рентгеновских лучах: а – при повороте на 10 градусов; б – при повороте на 30 градусов.

С помощью специально разработанного программного обеспечения из пары стереоизображений была получена карта диспаратности (disparity map). Диспаратность — это разность положения одной и той же точки объекта на двух изображениях, полученных с различных углов обзора (обычно — с двух стереокамер или при повороте объекта). Иначе говоря, это числовая мера смещения пикселей между левым и правым изображениями стереопары. Значение диспаратности обратно пропорционально глубине: чем ближе объект к камере, тем больше смещение и, соответственно, выше диспаратность; чем объект дальше, тем смещение меньше. Это позволяет использовать карту диспаратности как основу для восстановления трёхмерной геометрии сцены. В частности, в случае рентгеновской съёмки — для анализа внутренней структуры объекта без его разрушения. Таким образом, карта диспаратности является промежуточным, но ключевым этапом в построении карты глубины (depth map) и последующей реконструкции 3D-модели объекта. Disparity map,

полученная из рентгеновской стереопары изображения пчелы, представлена на рисунке 4.

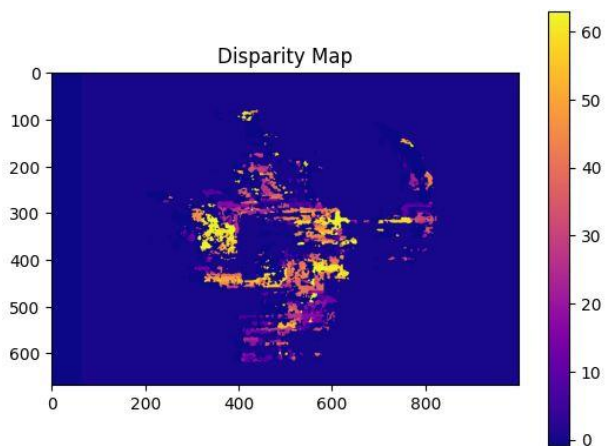


Рис.4. Карта диспаратности пчелы в рентгеновских лучах.

На ней визуализированы относительные глубины различных участков объекта в виде цветового распределения, где яркость (или цвет) указывает на степень смещения и, следовательно, расстояние до каждой точки.

Заключение

Реализована методика получения рентгеновских стереоизображений объектов с использованием лабораторных источников излучения. Методика

включает получение двух изображений объекта и их последующую цифровую обработку. В качестве объекта исследования выбрана пчела. Для обработки полученных изображений методом стереофотографии использовалась компьютерная программа StereoPhoto Maker. На языке программирования Python разработана программа обработки стереоизображений, которая позволяет строить карту диспаратности объекта. Рентгеновская стереография позволяет различать детали объекта, которые отсутствуют на единичном изображении.

Список литературы

1. Дудчик Ю.И., Получение изображения объектов в рентгеновских лучах методом стереофотографии. Материалы двенадцатой Международной научно-технической конференции Приборостроение-2019 – Минск, БНТУ, 2019 – С. 19–20.
2. Дудчик Ю.И. Определение пространственной разрешающей способности рентгеновской камеры [Текст] / Ю.И. Дудчик, И.Ю. Звягин, Г.И. Хилько // (Материалы доклада). Прикладные проблемы оптики, информатики, радиофизики и физики конденсированного состояния: Материалы третьей Международной научно-практической конференции. / Научно-исследовательское учреждение “Институт прикладных физических проблем имени А.Н. Севченко” Белорусского государственного университета. – Минск, 2015. – С. 43 – 453. Патент РФ № 2000130511/28, 04.12.2025.

УДК 546.02; 666.3.016; 666-492.2; 546.662; 546.681; 546.669

Тонов Л.Д., Смыслова В.Г., Дубов В.В., Карпюк П.В., Комендо И.Ю.

Исследование характеристик сцинтилляционной керамики состава $(\text{Gd}_{1-x-y}\text{Y}_x\text{Lu}_y)_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$ с добавлением Mg

Тонов Л.Д. – студент группы МН-15; lyuba.tonova@mail.ru

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

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, д. 9

Смыслова Валентина Геннадьевна – м.н.с.;

Дубов Валерий Валерьевич – м.н.с., к.х.н.;

Карпюк Петр Викторович – с.н.с., к.х.н.;

Комендо Илья Юрьевич, доцент, к.х.н.

Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»,

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

В статье исследованы оптические, люминесцентные, сцинтилляционные свойства керамики со структурой граната состава $(\text{Gd}_{1-x-y}\text{Y}_x\text{Lu}_y)_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$ с добавлением ионов Mg^{2+} и без них. Проведен анализ влияния Mg^{2+} на кинетику сцинтилляции образцов, а также введения разупорядоченности в структуре граната.

Ключевые слова: сцинтилляция, керамика, церий, лутетий, гранат, спекающие добавки.

Investigation of the characteristics of scintillation ceramics of the composition **$(\text{Gd}_{1-x-y}\text{Y}_x\text{Lu}_y)_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$ added with Mg**Tonova L.D.¹, Smyslova V.G.², Dubov V.V.², Karpyuk P.V.², Komendo I.Yu.²¹D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation²National Research Center “Kurchatov Institute”, Moscow, Russian Federation

The optical, luminescent, and scintillation properties of ceramics with a garnet structure of the composition $(\text{Gd}_{1-x-y-z}\text{Y}_x\text{Lu}_y)_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$ with and without the addition of Mg^{2+} ions are studied in the article. The effect of Mg^{2+} on the kinetics of scintillation of samples, as well as the introduction of disorder in the garnet structure, was analyzed.

Key words: scintillation, ceramics, cerium, lutetium, garnet, sintering additives.

Введение. На сегодняшний день особое место среди сцинтилляторов занимает прозрачная керамика на основе соединений со структурой граната, которые превосходят монокристаллические сцинтилляторы благодаря возможности широко варьировать и усложнять состав, что обеспечивает управление функциональными характеристиками и достижение высокого выхода сцинтилляций, быстрой кинетики высвечивания. Преимуществом также являются сниженные по сравнению с монокристаллами производственные затраты [1]. Керамика состава $(\text{Gd,Y,Lu})_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$ (GYLAGG:Ce) имеет высокий световыход 30600 фотон/МэВ, однако в ее кинетике сцинтилляции наблюдаются медленные компоненты, что ограничивает ее область применения [2, 3]. Легирование же $\text{Lu}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$ (LuAG:Ce) ионами Mg^{2+} увеличивает светотдачу и долю быстрых компонент сцинтилляции, как показало исследование [4].

При увеличении количества Gd^{3+} , введенных в керамику состава $(\text{Gd,Y})_3(\text{Al,Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ (GYAGG:Ce), диапазон излучения Ce^{3+} смещается в сторону больших длин волн [5], но вместе с тем уменьшается интенсивность люминесценции и световыход сцинтилляции [6, 7]. Введение Ga^{3+} открывает возможность уменьшить негативное воздействие неглубоких ловушек в запрещенной зоне материала, однако увеличение его содержания отрицательно сказывается на качестве структуры получаемого соединения [8]. Gd^{3+} , Y^{3+} , Lu^{3+} занимают додекаэдрическое положение в кристаллической структуре GYLAGG:Ce, Ga^{3+} – тетраэдрическое [8, 9]. Варьируя содержание двух редкоземельных ионов

(Gd^{3+} , Y^{3+}) при внесении в матрицу керамики ионов Lu^{3+} , можно добиться улучшения оптических свойств без потери интенсивности люминесценции, а при введении Mg^{2+} как спекающей добавки ожидается сокращение кинетики люминесценции и вклада быстрых компонент в кинетике люминесценции и сцинтилляции.

Данное исследование направлено на определение влияния избытка/недостатка ионов Gd^{3+} , Ga^{3+} в керамике состава GYLAGG:Ce с добавлением Mg^{2+} на ее люминесцентные, оптические и сцинтилляционные свойства.

Экспериментальная часть

Синтез гидроксокарбонатных прекурсоров трёх составов, содержащих 1) избыток Gd 2,5% ($\text{Gd}_{2,036}\text{Y}_{0,496}\text{Lu}_{0,496}\text{Ce}_{0,012}\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$), 2) недостаток Ga 2,5% ($\text{Gd}_{1,996}\text{Y}_{0,496}\text{Lu}_{0,496}\text{Ce}_{0,012}\text{Al}_2\text{Ga}_{2,94}\text{O}_{12}$), 3) совместный избыток Gd и недостаток Ga в количестве 2,5% каждого ($\text{Gd}_{2,036}\text{Y}_{0,496}\text{Lu}_{0,496}\text{Ce}_{0,012}\text{Al}_2\text{Ga}_{2,94}\text{O}_{12}$) проводили методом совместного обратного осаждения с использованием азотнокислых растворов металлов. Смесевой раствор, содержащий Gd, Y, Lu, Ce, Al и Ga, приливали к раствору осадителя NH_4HCO_3 при перемешивании, суспензию доводили до pH = 7,05 – 7,15. Осадок фильтровали и промывали смесью изопропилового спирта и воды на воронке Бюхнера с использованием мембранного насоса и колбы Бунзена. Сушку осадков проводили при температуре 100°C в течение 8 часов.

Далее прекурсоры подвергали термической обработке в корундовых тиглях при температурах 850°C-1500°C в течение 2 часов. Измельчение порошков выполняли в планетарной шаровой

мельнице PM-100, Retsch в стальных барабанах с футеровкой из оксида алюминия в среде изопропилового спирта (ИПС), с применением размольных тел из оксида алюминия. Пробы полученных суспензий отбирали для гранулометрического анализа на приборе Mastersizer 2000 производства, Malvern. Средний размер частиц составил порядка 2 мкм (таблица 1). Измельчённые порошки сушили при 80°C и просеивали через полиамедное сито с размером ячеек 200 мкм.

Mg-содержащую добавку в порошки GYLAGG:Ce вносили в виде раствора $Mg(NO_3)_2$ с известной концентрацией по MgO, определённой методом гравиметрии (непосредственно перед процедурой раствор разбавляли изопропанолом до 0,01 масс.% по MgO). В каждый состав вносили навеску раствора, исходя из необходимого содержания ионов Mg^{2+} 50 мол.ррм. Усреднение порошков с добавкой магния проводили с использованием размольных тел из оксида циркония в среде изопропилового спирта. Для каждого из составов подготовили образцы сравнения без добавления Mg.

После сушки при температуре 80 С, в порошки добавляли раствор поливинилового спирта (ПВС), повторно просеивали и компактировали методом одноосного прессования с использованием лабораторного пресса ПЛГ-20 и стальной пресс-формы круглого сечения диаметром 20 мм. Выжигание ПВС проводили в печи ПЛАВКА при нагревании в течение 6 часов до 600 С и выдержкой 15 минут.

Компакты спекали в атмосфере кислорода в трубчатой печи Nabertherm RHTN 80-300/18 при нагреве до 1720 °C за 6 часов и выдержке в течение 2 часов. Перед измерением оптических и фотолюминесцентных характеристик образцы шлифовали на станке ПОЛИЛАБ П12М+ с использованием абразивных материалов на основе карбида кремния и полировали с применением алмазных суспензий с размерами частиц от 1 до 0,1 мкм. Внешне образцы представляли собой плоские диски желтого цвета (представлены на рисунке 1) разной степени прозрачности.

Таблица 2. Величины пропускания и интенсивности фотолюминесценции образцов GYLAGG:Ce.

Образец	Т (λ = 550 нм), % полное	Т (λ = 550 нм), % линейное	Интенсивность ФЛ образцов относительно интенсивности ФЛ монокристалла GAGG:Ce*	
			На просвет	На отражение
GYLAGG:Ce (+2,5% Gd)	56	9	0,77	2,76
GYLAGG:Ce (-2,5% Ga)	56	8,5	0,81	1,29
GYLAGG:Ce (+2,5% Gd, -2,5% Ga)	74	63	1,15	1,37
GYLAGG:Ce (+2,5% Gd) + MgO	56	15	0,51	2,67
GYLAGG:Ce (-2,5% Ga) + MgO	55	12	0,53	0,90
GYLAGG:Ce (+2,5% Gd, -2,5% Ga) + MgO	59	17	1,33	0,92

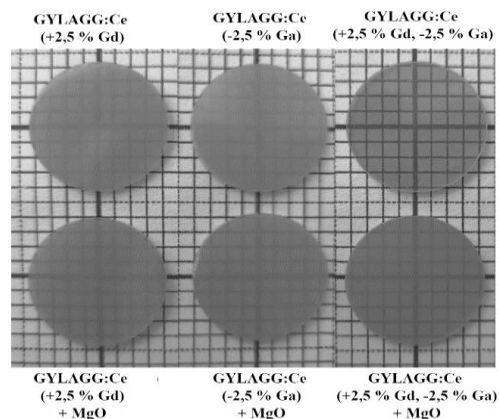


Рис.1. Внешний вид образцов различных составов.

Результаты гранулометрического анализа приведены в таблице 1. Частицы порошка после измельчения распределены равномерно.

Таблица 1. Средние размеры частиц измельчённого порошка GYLAGG:Ce

Порошок	D[4;3], мкм	d(0,1), мкм	d(0,5), мкм	d(0,9), мкм
GYL:Ce + 2% Gd	4,619	0,744	1,811	4,8
GYL:Ce - 2% Ga	3,163	0,847	2,305	5,907
GYL:Ce + 2% Gd, - 2% Ga	2,336	0,679	1,687	4,167

Измерение оптического пропускания образцов проводили на спектрофотометре Specord Plus, Analytik Jena с интегрирующей сферой в диапазоне 400-700 нм (результаты измерения пропускания представлены в таблице 2). Наибольшее пропускание продемонстрировали образцы, имеющие стехиометрическое отклонение -2,5% Ga, +2,5% Gd и не содержащие MgO. Пропускание остальных образцов с добавкой Mg и без неё было сопоставимым, что указывает на незначительное влияние добавки магния на их спекаемость при данном составе. Интенсивность люминесценции исследовали на спектрофлюориметре Флюорат-02-Панорама и оценивали в геометрии «на просвет» и «на отражение», что также отражено в таблице 2.

На рисунке 2 приведены типичные спектры возбуждения (а) и испускания (б) фотолюминесценции иона Ce^{3+} для образцов в матрице GYLAGG.

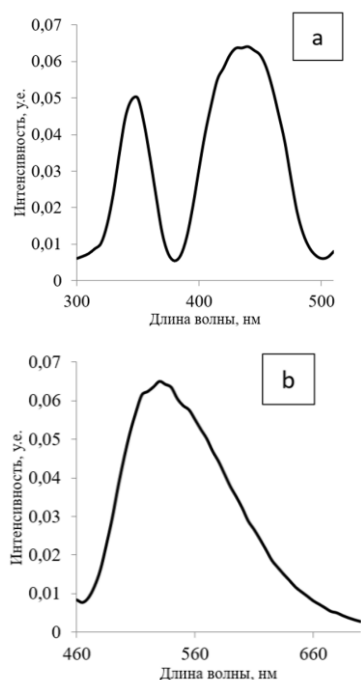


Рис. 2. Спектры возбуждения (а) и испускания (б) люминесценции.

Керамические образцы исследовали методом рентгеновской дифракции на приборе D2 Phaser, Bruker в диапазоне 2θ от 10 до 90° с шагом $0,02^\circ$. Анализ полученных рентгенограмм в программе Jana2006 позволил рассчитать параметры решётки и рентгеновскую плотность образцов (приведены в таблице 3). Результаты показали, что эти характеристики варьируются в зависимости от избытка и недостатка компонентов: введение избытка Gd приводит к росту параметра решётки.

Таблица 3. Результаты рентгеновской дифракции.

Состав	Параметр решётки, Å	Рентгеновская плотность, г/см ³
GYLAGG:Ce (+2,5% Gd)	12,241	6,53
GYLAGG:Ce (-2,5% Ga)	12,236	6,54
GYLAGG:Ce (+2,5% Gd, -2,5% Ga)	12,248	6,52
GYLAGG:Ce (+2,5% Gd) + MgO	12,243	6,53
GYLAGG:Ce (-2,5% Ga) + MgO	12,235	6,54
GYLAGG:Ce (+2,5% Gd, -2,5% Ga) + MgO	12,250	6,52

Эффективное время затухания фотолюминесценции определяли по кривым затухания, полученным на спектрофлуориметре Fluotime 250 (PicoQuant) во временном интервале

1 мкс. Для возбуждения использовали светодиодный источник с длиной волны 340 нм и длительностью импульса 500 пс. Полученные кинетические кривые аппроксимировали суммой четырёх экспонент и рассчитывали эффективное время высвечивания по полученным трём константам затухания люминесценции. Согласно гистограмме (приведена на рисунке 3), образцы с избытком 2,5% Gd и недостатком 2,5% Ga с добавкой MgO демонстрируют самую быструю кинетику фотолюминесценции (55-60 нс).

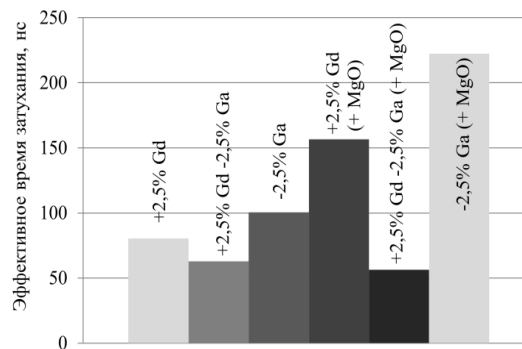


Рис.3. Время затухания в зависимости от избытка Gd и недостатка Ga.

Отклонение от стехиометрии значительно увеличивает эффективное время затухания как для образцов без MgO (+2,5% Gd - 80 нс, -2,5% Ga - 100 нс), так и для образцов с добавкой MgO (+2,5% Gd - 157 нс, -2,5% Ga - 222 нс). Добавка MgO для данных составов увеличивает время затухания, что противоречит типичному ее влиянию на люминесценцию гранатов, активированных Ce^{3+} . Световой выход сцинтилляции образцов определяли, сравнивая их амплитудные спектры, полученные при возбуждении γ -источником ^{137}Cs (662 кэВ) на сцинтилляционном стенде с фотоэлектронным умножителем Hamamatsu R2059, с амплитудным спектром эталона CsI (61000 фотонов/МэВ). На основании амплитудных спектров обсуждаемых составов керамики построена гистограмма значений световых выходов сцинтилляций (рисунок 4).

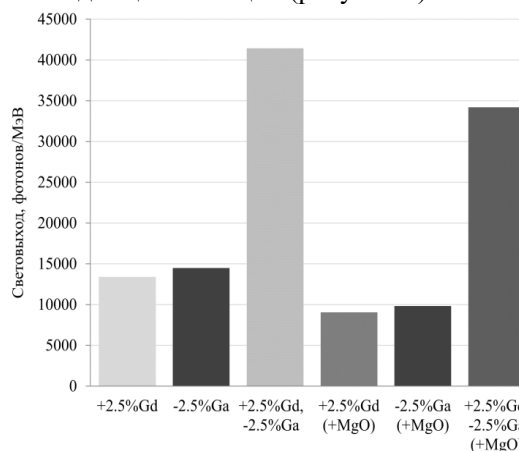


Рис. 4. Диаграмма значения световых выходов для образцов керамики состава GYLAGG:Ce.

Согласно представленным данным, максимальный световой выход наблюдается у образцов с двойным отклонением от стехиометрии (+2,5% Gd, -

2,5% Ga). Образец этого же состава, но без добавки MgO имеет световыход примерно на 10% выше, достигая ~ 41 500 фотонов/МэВ. Световыход образцов с индивидуальным избытком или недостатком компонентов близок, и добавление MgO в них также приводит к уменьшению световыхода.

Заключение

Лучшими значениями пропускания, интенсивности люминесценции, световыхода сцинтилляций обладают образцы с одновременным избытком Gd и недостатком Ga. Добавление Mg^{2+} ускорило кинетику люминесценции лишь в случае граната с отклонением -2,5% Ga, +2,5% Gd, в остальных составах положительной тенденции не наблюдали. Снижение световыхода при введении ионов Mg^{2+} связано с тем, что они способствуют частичному изменению валентного состояния ионов Ce с 3+ на 4+. Ионы Ce^{4+} в свою очередь являются ловушками электронов, предотвращают их захват дефектами решётки и обеспечивают быструю излучательную рекомбинацию. Тем не менее, при введении Mg создаются дефекты вида $MgMe'$ и компенсирующие их анионные вакансии $VO^{\bullet}$, которые обеспечивают безызлучательную рекомбинацию с электронами из зоны проводимости, что снижает световыход.

Выполнено при финансовой поддержке Российской Федерации в лице Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-1353 от 12 октября 2021 г. Аналитические исследования выполнены с использованием научного оборудования ЦКП «Исследовательский химико-аналитический центр НИЦ «Курчатовский институт».

Список литературы

1. Gektin A. Inorganic scintillators for detector systems / A. Gektin. Berlin, Germany: Springer, 2017. P. 20-77.
2. Role of the dilution of the Gd sublattice in forming the scintillation properties of quaternary (Gd, Lu)₃Al₂Ga₃O₁₂: Ce ceramics / M. Korzhik [et.al.] // Crystals. 2022. V. 12. I. 9. P. 1196.
3. New insights into phosphorescence properties of LuAGG: Long afterglow phosphor-in-glass for optical data storage / J. An [et al.] // Ceramics International. 2021. V. 47. I. 3. P. 3185-3194.
4. Effect of Mg^{2+} co-doping on the scintillation performance of LuAG:Ce ceramics / L. Shuping [et al.] // Rapid Research Letters. 2014. V. 8. I. 1. P. 105-109.
5. Scintillator-oriented combinatorial search in Ce-doped (Y,Gd)₃(Ga,Al)₅O₁₂ multicomponent garnet compounds / K. Kamada [et al.] // Journal of Physics D: Applied Physics. 2011. V. 44. I. 50. P. 505104.
6. Optical enhancement brought by doping Gd^{3+} ions into Ce:YAG ceramics for indoor white light-emitting diodes / J. Chen [et al.] // Optics express. 2015. V. 23. I. 7. P. 292-298.
7. Tunable blue/yellow emission in high-power white LED devices packaged with Ce:(Y,Gd)AG transparent ceramics / C. Shao [et al.] // Ceramics International. 2019. V. 45. I. 11. P. 14420-14425.
8. Development of YAG:Ce, Mg and YAGG:Ce scintillation fibers / V. Kononets [et al.] // Springer International Publishing. 2017. P. 114-128.
9. Neutron detection by Gd-loaded garnet ceramic scintillators / G. Dosovitskiy [et al.] // Radiation measurements. 2019. V. 126. P. 106-133.
10. Zhang H., Li R., Bai Z. Luminescence properties and preparation of $Lu_3Al_5O_{12}$ powder doped with Ce and Pr ions // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. 2018. V. 29. P. 10753-10761.

УДК 54.057:543.426/.427.4

Тузова М.О., Серкина К.С., Булышко В.С., Степанова И.В., Рунина К.И., Стрекалов П.В.

Люминесцентные свойства поликристаллического германоэвлитина

Тузова Мария Олеговна – студент магистратуры; tumariy02@gmail.com

Серкина Ксения Сергеевна – аспирант, ассистент кафедры ХТК;

Булышко Виктория Сергеевна – студент; кафедры ХТК;

Степанова Ирина Владимировна – к.х.н., доцент кафедры ХТК;

Рунина Кристина Игоревна – к.х.н., м.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, д. 9.

Были получены образцы поликристаллического германоэвлитина ($\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$) методом контролируемой кристаллизации стеклянного порошка путем термической обработки с различным временем выдержки. В данной статье дана оценка влиянию продолжительности термической обработки на фотолюминесцентные и рентгенолюминесцентные свойства синтезированного поликристаллического материала.

Ключевые слова: оксид германия, металлический висмут, германоэвлитин, люминесценция, рентгенолюминесценция.

Luminescent properties of polycrystalline germanoeulytite

Tuzova M.O., Serkina K.S., Bulynko V.S., Stepanova I.V., Runina K.I., Strekalov P.V.

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

Samples of polycrystalline germanoeulytite ($\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$) were obtained by controlled crystallization of glass powder by heat treatment with different holding times. This article evaluates the effect of heat treatment duration on the photoluminescent and X-ray luminescent properties of the synthesized polycrystalline material.

Key words: germanium oxide, metallic bismuth, germanoeulytite, luminescence, X-ray luminescence.

Введение. Система оксидов висмута и германия имеет широкую область стеклования вплоть до 50 мол.% Bi_2O_3 , стекла данной системы могут быть использованы для получения уникальных кристаллических фаз, которые являются функциональными материалами для электронных и сцинтилляционных устройств [1]. Создание поликристаллических материалов является прекрасной альтернативой росту монокристаллов, поскольку данный способ более технологичен и экономически выгоден [2].

Соотношение оксидов $40\text{Bi}_2\text{O}_3:60\text{GeO}_2$, входящее в область стеклообразования в данной системе, соответствует составу стабильной кристаллической фазы со структурой эвлитина ($\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$), что позволяет создавать из стекла поликристаллические материалы на основе этой фазы. Кристаллы с высоким содержанием висмута обладают высокой радиационной стойкостью, благодаря чему они находят применение в технике высоких энергий, в частности, для детектирования рентгеновского излучения [3]. Энергетические уровни электронов, принимающих участие в возбуждении катионов Bi^{3+} , представляют собой основное состояние ($^1\text{S}_0$) и четыре возбужденных состояния ($^3\text{P}_{0,1,2}$, $^1\text{P}_1$). Излучательный переход $^3\text{P}_1 \rightarrow ^1\text{S}_0$ происходит благодаря перекрыванию уровня $^3\text{P}_1$ с уровнем $^1\text{P}_1$ за счет спин-орбитальной связи [4].

Экспериментальная часть

Были синтезированы висмутгерманатные стекла из шихты состава $40[\text{Bi}]_2-60\text{GeO}_2$ (мол.%) (с полным замещением оксида висмута на металлический висмут). Смесь порошков оксида германия (99,999%) и металлического висмута (99,98%) предварительно

спектали в корундовом тигле при температуре 730°C в течение 6 часов. Спеченную шихту плавил при температуре 1100°C в течение 30 минут, и расплав отливали на металлическую подложку, прижимая сверху второй металлической пластиной. После остывания полученное стекло измельчали до размера частиц не более 70 мкм, контроль производили ситовым анализом. Полученный порошок, помещенный в корундовую лодочку, термообработывали при температуре 660°C в течение 0,5, 1, 2, 3 и 4 часов для получения фазы германоэвлитина $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$. Температура термической обработки была выбрана на основании данных о температуре кристаллизации стекла [1].

Для идентификации получившихся после термообработки стекла кристаллических фаз использовали рентгенофазовый анализ (РФА). Рентгенограммы снимали на дифрактометре Inel Equinox-2000 со скоростью 1 градус/мин при вращении образца в собственной плоскости. Съемку проводили в интервале углов $2\Theta=20-80^\circ$, используя излучение $\text{CuK}\alpha$ с длиной волны $\lambda=1,5405 \text{ \AA}$. Первичное индиферирование проводили с использованием программы MATCH! Обработку экспериментальных данных и интерпретацию фазового состава исследуемых образцов осуществляли с помощью электронного каталога PCPDFWIN (база JCPDS-ICDD).

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) снимали при ультрафиолетовом (УФ) возбуждении (270 нм) при температуре 300 К с помощью спектрофлуориметра Fluorolog FL3-22 в диапазоне длин волн 350–700 нм.

Спектры рентгенолюминесценции (РЛ) записывали на оптоволоконном спектрометре

OpticInsight OCEAN-HDX-UV-VIS (Ocean Insight). Источником рентгеновского излучения $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0,7093$ нм) служила рентгеновская трубка модели БСВ29 с молибденовым анодом. В процессе съемки используемая мощность излучения составляла 1000 Вт.

Рентгенограммы полученных поликристаллических образцов (рис. 1) не имеют стеклянного гало, что говорит о полной кристаллизации исходного стекла. Сравнение результатов РФА показывает, что процентное содержание целевой фазы германоэвлинита (JCPDS № 34-0416), существенно возрастает с увеличением времени термической обработки (рис. 2). Однако, увеличение времени до 4 часов нецелесообразно, т.к. значительного сокращения количества побочной фазы, по сравнению с 3 часами, не происходит.

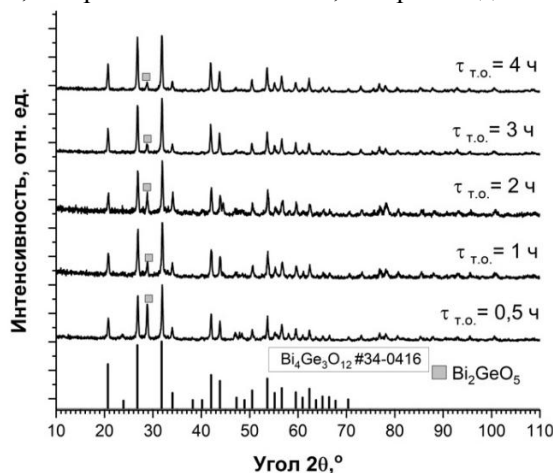


Рис. 1. Рентгенограммы полученных поликристаллических образцов.

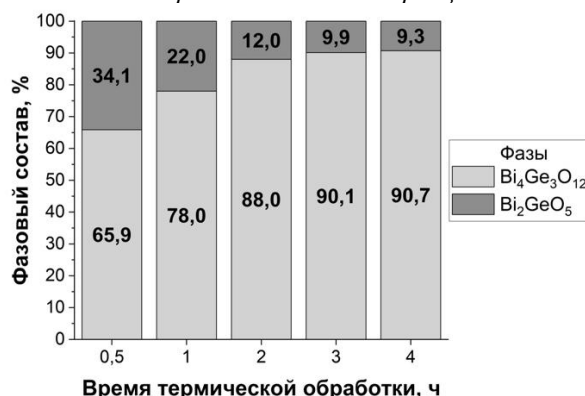


Рис. 2. Гистограммы выхода фазы полученных поликристаллических образцов.

Все поликристаллические образцы демонстрируют характерную для кристаллов $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ фотOLUMИНЕСЦЕНЦИЮ в диапазоне 400–710 нм с максимумом около 510 нм при возбуждении на длине волны 270 нм (рис. 3). В процессе термической обработки постепенно вокруг ионов Bi^{3+} тетраэдрами $[\text{GeO}_4]$ формируется кристаллическое поле, образуя структуру германоэвлинита. В результате излучательной рекомбинации между ионами Bi^{3+} и O^{2-} в данных кристаллах возникает люминесценция [4]. Помимо этого, влияние на интенсивность

люминесценции может быть связано с образующимися кислородными вакансиями [5].

При воздействии рентгеновского излучения полученные образцы демонстрируют видимую люминесценцию с максимумом около 520 нм (рис. 4). Сложный контур спектров рентгенолюминесценции обусловлен расщеплением уровней $^3\text{P}_1$, $^1\text{P}_1$ ионов Bi^{3+} под действием кристаллического поля.

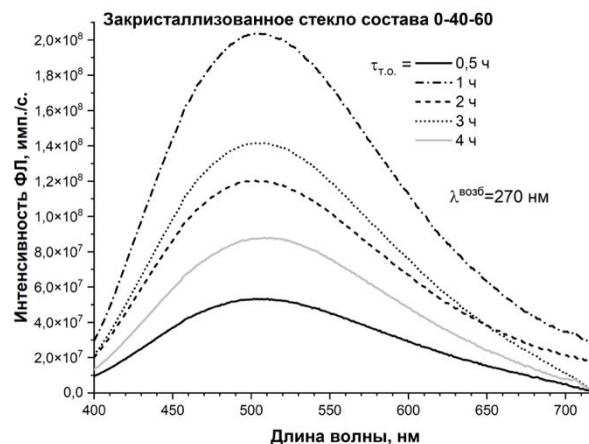


Рис. 3. Спектры фотOLUMИНЕСЦЕНЦИИ полученных поликристаллических образцов

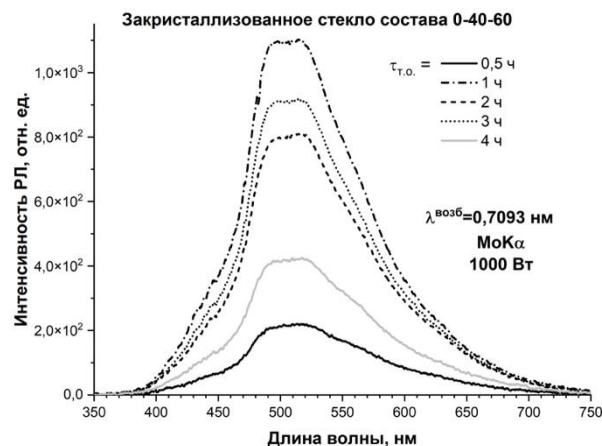


Рис. 4. Спектры рентгенолюминесценции полученных поликристаллических образцов

Как видно из рисунков 3 и 4, максимальная интенсивность как фотOLUMИНЕСЦЕНЦИИ, так и рентгенолюминесценции получена у образца, термообработанного в течение 1 часа, несмотря на неоптимальное количество фазы германоэвлинита в нем. Вероятно, люминесцентные свойства образцов зависят преимущественно от дефектности получаемой структуры германоэвлинита, обусловленной недостатком кислорода в исходной шихте. Малый размер частиц шихты обеспечивает достижение необходимой дефектности структуры за непродолжительное время термообработки.

Заключение

В работе были получены образцы поликристаллического материала на основе германоэвлинита путем термообработки висмутгерманатного стеклянного порошка при $t = 660$ °С в течение 0,5, 1, 2, 3 и 4 часов. Наличие

рентгенолюминесцентных свойств у синтезированного поликристаллического материала свидетельствует о возможности его применения в приборах для детектирования рентгеновского излучения.

Список литературы

1. Serkina K. Bismuth-Germanate Glasses: Synthesis, Structure, Luminescence, and Crystallization / Serkina K., Stepanova I., Pynenkov A., Uslamina M., Nishchev K., Boldyrev K., Avetisov R., Avetissov I. // *Ceramics*. 2023. V. 6. P. 1559–1572.
2. Macedo Z. S. Radiation detectors based on laser sintered $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ceramics. / Macedo Z. S., da Silva R. S., Valerio M. E. G., Hernandez A. C. // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*:

Beam Interactions with Materials and Atoms. 2004. V. 218. P. 153–157.

3. Polosan S., Nastase F., Secu M. Structural changes during the crystallization of the $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ glasses. // *J. Non-Cryst.* 2011. V. 357. P. 1110–1113.

4. 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.

5. Bordun O. M. Influence of oxygen vacancies on the luminescence spectra of thin $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ films. // *Journal of Applied Spectroscopy*. 2001. V. 68. No. 6. P. 974–978.

УДК 547.1'13: 535.372

Чернова Е.А., Стрекалов П.В., Рунина К.И., Петрова О.Б.

Синтез и исследование свойств гибридных материалов и пленочных структур в системе LiF-Liq

Чернова Елена Александровна – студентка 1 курса магистратуры кафедры химии и технологии кристаллов факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов, lena.chernova128@gmail.com;

Стрекалов Павел Викторович – аспирант кафедры химии и технологии кристаллов, м.н.с. кафедры химии и технологии кристаллов;

Рунина Кристина Игоревна – кандидат химических наук, научный сотрудник кафедры химии и технологии кристаллов;

Петрова Ольга Борисовна – доктор химических наук, профессор кафедры химии и технологии кристаллов;

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

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В данной работе был произведён синтез порошковых органо-неорганических люминесцентных гибридных материалов в системе LiF-Liq. Синтез осуществлялся методом соосаждения прямым и обратным способом. Спектры люминесценции полученных образцов характеризовались широкой полосой в диапазоне 400-600 нм. Порошки, показавшие наибольшее значение люминесценции, были выбраны для получения плёночных сцинтилляционных структур с матрицей ПВС. Спектро-люминесцентный анализ готовых плёнок подтвердил высокую степень эффективности разработанных материалов. Максимальная интенсивность плёночного образца достигла значения примерно 1.75×10^7 имп./с, что свидетельствует о высоком потенциале данных композитных материалов для дальнейших исследований и открывает новые пути совершенствования современной техники регистрации излучений и устройств отображения информации.

Ключевые слова: гибридные материалы; фотолюминесценция; фторид лития, 8-оксихиноляты, сцинтиллятор; плёночные структуры.

Synthesis and research of properties of hybrid materials and film structures in the LiF-Liq system

Chernova E.A., Strekalov P.V., Runina K.I., Petrova O.B.

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

The article discusses the synthesis of powdered organo-inorganic luminescent hybrid materials were synthesized in the LiF-Liq system. The synthesis was carried out by direct and reverse co-deposition. The luminescence spectra of the obtained samples were characterized by a wide band in the range of 400-600 nm. The powders showing the highest luminescence value were selected to produce film scintillation structures with a PVA matrix. The maximum intensity of the film sample reached a value of approximately 1.75×10^7 pulses/s, which indicates the high potential of these composite materials for further research and opens up new ways to improve modern radiation detection technology and information display devices.

Keywords: hybrid materials; photoluminescence; lithium fluoride, 8-hydroxyquinolates, scintillator; film structures.

Введение

Сцинтилляционные материалы играют ключевую роль в обнаружении и регистрации ионизирующего излучения и находят широкое применение в таких областях, как ядерная медицина, физика высоких энергий, радиационный контроль и безопасность. В последние годы наблюдается растущий интерес к созданию новых сцинтилляционных материалов, обладающих улучшенными свойствами, такими как высокая светоотдача, короткое время отклика, хорошее энергетическое разрешение и возможность интеграции в современные электронные системы.

В ходе предыдущих научных исследований [1-3] нами было показано, что органический координационный люминофор 8-оксихинолят лития способен проявлять выраженные сцинтилляционные свойства, что позволяет предложить принципиально новый подход к разработке высокочувствительных и экономически выгодных сцинтилляционных материалов, представленных в виде тонких плёнок. Использование гибридных материалов, состоящих из сцинтилляторов, неорганической и полимерных

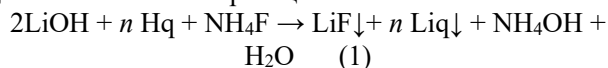
матриц, также может повысить эффективность обнаружения ионизирующего излучения. Такие материалы могут обеспечить гибкость в производстве детекторов, а также улучшить механические и термические характеристики.

Таким образом, дальнейшие исследования и разработки в области сцинтилляционных материалов могут привести к созданию новых, более эффективных и надежных детекторов и систем мониторинга, что в свою очередь будет способствовать прогрессу в ядерной медицине, безопасности и научных исследованиях в области физики высоких энергий.

Экспериментальная часть

Синтез порошков проводился методом соосаждения из водных растворов гидроксидов лития, ввиду простоты аппаратного исполнения и высокой скорости проведения процесса. Для его осуществления использовались следующие исходные реактивы: гидроксид лития, фторид аммония, 8-оксихинолин, этиловый спирт, бидистиллированная вода.

Процесс синтеза, результатом которого являлось выпадение нерастворимого осадка, протекал по данной химической реакции:



В ходе синтеза были получены гибридные материалы (ГМ) на основе LiF-Liq при смешении исходных водного раствора гидроксида лития, фторида аммония и раствора 8-оксихинолина, приготовленного в этаноле. В процессе варьировали следующие параметры: концентрацию раствора гидроксида лития, исходя из её растворимости в воде (0,93М, 1,53М и 1,94М); количество 8-оксихинолина $n(\text{8-Hq})$ от расчётного значения, определённого по уравнению реакции (1) ($n/4$, $n/3$, $n/2$); а также порядок смешения реагентов – прямой и обратный метод. В случае прямого синтеза водный раствор фторида аммония приливался к водному раствору гидроксида лития с помощью делительной воронки, и наоборот, в случае обратного. После того, как половина раствора гидроксида лития прореагировала с фторидом аммония, постепенно добавлялся 8-оксихинолин, растворенный в этиловом спирте.

В первом случае образовавшийся нерастворимый осадок был профильтрован с помощью колбы Бунзена, воронки Бюхнера и вакуумного насоса. Полученный осадок снят с фильтра и помещён в пластиковый контейнер.

Во втором случае (обратная методика синтеза) ввиду более водного раствора после проведения синтеза в течение 1 часа было проведено отстаивание, а затем отделение маточного раствора. Полученный осадок извлечён из пластиковой тубы и помещён в пластиковый контейнер. После чего все образцы были поставлены в печь на сушку на 3 часа при температуре 45-50 °С.

Из синтезированных на начальном этапе ГМ были выбраны те, которые показали наибольшую интенсивность люминесценции. Далее была подготовлена полимерная матрица с различными объёмными концентрациями (7 об.% и 9 об.%) ПВС в 40 мл водного раствора этанола в различных соотношениях. Выбранные порошки были добавлены к ПВС – матрице и поставлены в УЗ – ванночку.

С помощью воронки Бюхнера, колбы Бунзена и вакуумного насоса получили плёночные материалы методом вакуумной фильтрации. В воронку Бюхнера были помещены лавсановый и сетчатый тканевый фильтр в различных вариациях. В лавсане сделаны точечные отверстия для более эффективной фильтрации.

В первой серии получения плёнок раствор ГМ - ПВС наносился капельно тонким слоем в центр фильтра, фильтровался, затем просушивался в течение 3-5 минут до затвердевания, после чего наносилось еще 2-3 слоя таким же способом.

Во второй серии раствор ГМ - ПВС распределялся по всему объёму воронки в большем количестве по сравнению с первой серией. Раствор фильтровался, а на поверхности фильтра оставалась тонкая плёночная структура, которая также сушилась при помощи

лампы накаливания в течение 5-6 минут, после чего наносился второй слой плёнки.

Для изучения спектральных характеристик всех образцов использовался спектрально-люминесцентный анализ с помощью флюориметра Fluorolog 3D (Horiba, JobinYvon) в спектральном диапазоне 400-700 нм, для возбуждения была использована ксеноновая лампа Xenon 450W Ushio UXL-450S/O с длиной волны 370 нм. Съёмку спектров люминесцентных гибридных порошков производили при комнатных условиях. Обработку и анализ данных осуществляли при помощи программного обеспечения OriginPro8.

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) гибридных материалов в системе LiF-Liq характеризуются широкой полосой в диапазоне 400 – 600 нм. Максимум люминесценции находится в области на 449 нм (рис. 1(а)). На рис. 1(а) продемонстрированы спектры образцов LiF-Liq, синтезированных прямым методом, с $n(\text{8-Hq}) = 1/4$ и различными вариациями концентраций исходного LiOH. Наблюдается закономерное снижение интенсивности люминесценции с уменьшением концентраций LiOH. Однако при таких же его значениях, но для образцов с $n(\text{8-Hq}) = 1/3$ и $n(\text{8-Hq}) = 1/2$, тенденция не сохраняется, и происходит увеличение показателей интенсивности.

Проанализировав полученные данные спектрально-люминесцентного анализа, можно сказать, что на интенсивность люминесценции влияет концентрация исходного гидроксида лития, количество 8-оксихинолина и порядок подачи реагентов. Стоит обратить внимание на то, что наиболее удачным образцом является ГМ, полученный прямым методом соосаждения с номинальным содержанием гидроксида лития 1,54 М и $n(\text{8-Hq}) = 1/4$. Интенсивность ФЛ образца равняется $5,95 \times 10^6$ имп./с.

Образцы, полученные обратным методом соосаждения, показали слабые спектральные характеристики, поэтому в рамках данной работе мы их не рассматриваем. Обратный метод синтеза предполагает использование значительного количества воды в качестве реакционной среды. Водная фаза может способствовать вымыванию органического люминофора – 8-оксихинолята лития – из структуры материала. Это связано с его ограниченной устойчивостью в полярных растворителях, что приводит к частичной десорбции или даже разложению комплекса.

Сравнивая нормированные спектры (рис. 1(б)), со спектром порошкового препарата Liq, можно сказать, что широкая полоса люминесценции практически не смещена относительно Liq ($\lambda_{\text{max}} = 450$ нм).

После изучения спектральных данных полученных ГМ и определения образцов с наилучшей интенсивностью люминесценции, нами были синтезированы плёночные структуры на основе выбранных ГМ с матрицей ПВС. Подбирая методику наилучшего получения плёнок, первые четыре серии получали с помощью тканевого фильтра и лавсана.

Образец, полученный прямым методом соосаждения с номинальным содержанием гидроксида лития 1,54 М и $n(8\text{-Hq})=1/4$, показавший наибольшую интенсивность люминесценции, был выбран в качестве люминофора. Массовые концентрации ГМ в ПВС составили 20 % и 8%.

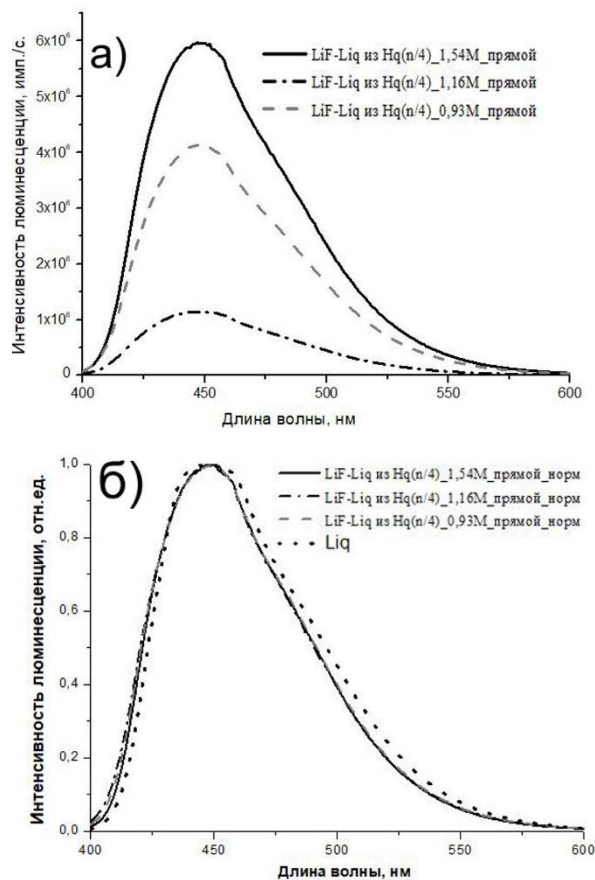


Рисунок 1. Спектры люминесценции ГМ в системе LiF-Liq – (а); нормированные – (б).

Материалом с наилучшим показателем интенсивности является тот, что получен с 8 мас.% ГМ и 7 об.% ПВС, растворенного в водном растворе этанола (25/75%). Интенсивность его люминесценции равняется $1,66 \times 10^7$ имп./с., а максимум длины волны находится в области 460 нм (рис. 2(а)).

На нормированных спектрах, показанных на рис. 2(б), очевидно, что длина волны всех полученных плёночных материалов смещена в более длинноволновую область относительно исходного Liq и исходного ГМ до значения 460 нм. Наблюдаемый батохромный сдвиг (смещение в длинноволновую область, ~460 нм) в спектрах люминесценции плёночных материалов по сравнению с исходными компонентами (Liq и ГМ до обработки) обусловлен влиянием полимерной матрицы (ПВС).

После проведения первой серии получения плёнок было замечено, что наиболее удачные и тонкие образцы получаются на лавсановом фильтре. Таким образом, получилось ещё четыре плёнки, две из которых создавались по капельно, просушивая каждый слой, а другие две равномерным распределением раствора ГМ – ПВС по всей поверхности воронки.

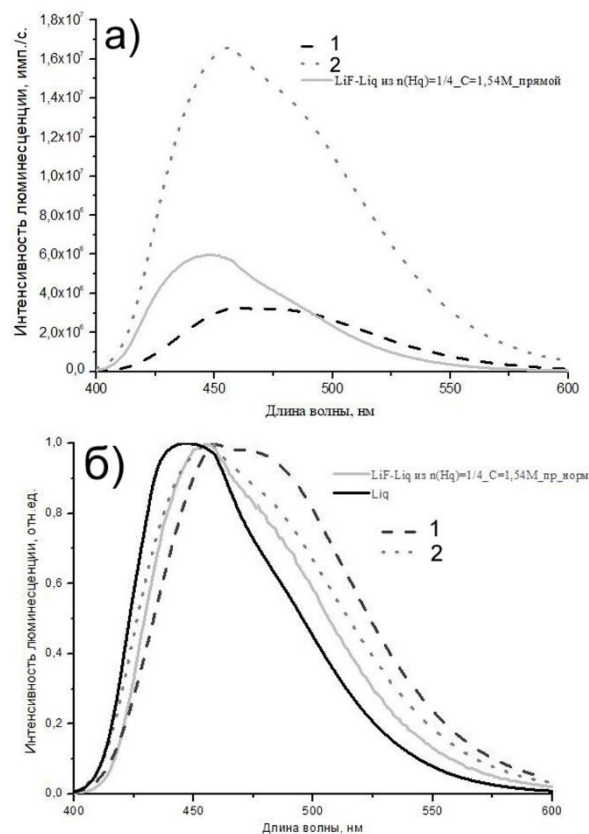
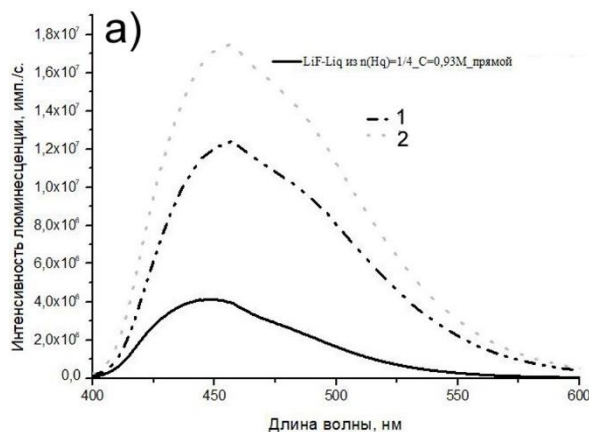


Рисунок 2. Спектры люминесценции плёнок в системе LiF-Liq с матрицей ПВС (7об.%) – (а); нормированные – (б).
1 – 7 об. % ПВС, водный раствор этанола (25/75%), ГМ 20 масс. %
2 – 7 об. % ПВС, водный раствор этанола (25/75%), ГМ 8 масс. %

Рис.3(а) является подтверждением того, что вторая серия плёнок с помощью вакуумной фильтрации оказалась более успешной. Максимальную интенсивность люминесценции, которая составляет $1,75 \times 10^7$ имп./с, проявляет образец с концентрацией ГМ 10 мас.% и концентрацией ПВС 7 об. %, растворенного в водном растворе этанола (50/50%).



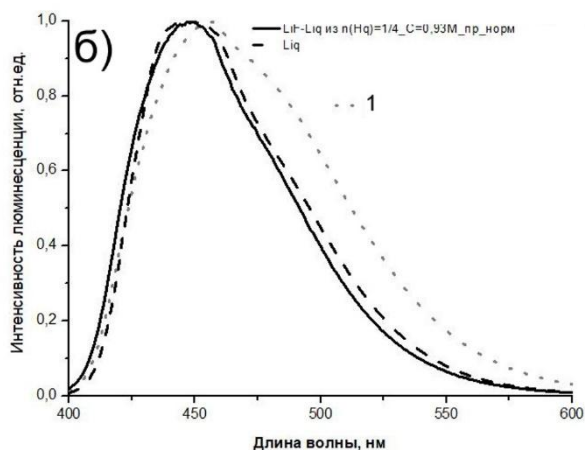


Рисунок 3. Спектры люминесценции плёнок в системе LiF-Liq с матрицей ПВС (7об.%) – (а); нормированные – (б).

1 – 7 об. % ПВС, водный раствор этанола (50/50%), ГМ 10 масс. % (вакуум. фильтрация + покапельно)
2 – 7 об. % ПВС, водный раствор этанола (50/50%), ГМ 10 масс. % (1 слой, вакуум. фильтрация)

На нормированных спектрах (рис. 3 (б)) видно, что спектры всех полученных плёночных материалов смещены в более длинноволновую область (465 нм) относительно исходного Liq и исходного гибридного материала. Данное смещение спектра в длинноволновую область можно объяснить влиянием полимерной матрицы (ПВС) на органический люминофор.

Заключение

В ходе данной работы был произведен синтез органо-неорганических люминесцентных гибридных материалов с фторидной неорганической матрицей в системе LiF-Liq. Установлено, что максимальные показатели интенсивностей свечения, равную

$5,95 \times 10^6$ имп./с и $4,1 \times 10^6$ имп./с, продемонстрировали образцы состава LiF-Liq из Hq(n/4) с начальной концентрация гидроксида лития 1,54М и 0,93М соответственно. Что может говорить о том, что изменение концентраций исходных реагентов существенно влияет на эффективность светоизлучающих свойств материала.

На основе выбранных материалов были получены плёночные образцы различными методиками, наиболее удачной оказалась вакуумная фильтрация на лавсановом фильтре.

Спектро-люминесцентный анализ готовых пленок подтвердил высокую степень эффективности разработанных материалов. Максимальная интенсивность пленочного образца достигла значения примерно $1,75 \times 10^7$ имп./с, что свидетельствует о высоком потенциале данных гибридных материалов для дальнейших исследований и практического применения.

Список литературы

1. Получение нового пленочного сцинтиллятора на основе (8-оксихинолята) лития / Рунина К.И., Зыкова С.С., Стрекалов П.В. [и др.] // Стекло и керамика. – 2022. – Т.95, №12. – С. 56–62.
2. Новый пленочный сцинтиллятор на основе (8-оксихинолята) лития / Рунина К.И., Зыкова С.С., Стрекалов П.В. [и др.] // Материалы XXVIII международной конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред». – 2022. – С. 44–48.
3. Новый сцинтилляционный и рентгенолюминесцентный пленочный материал на основе 8-оксихинолята лития / Рунина К.И., Стрекалов П.В., Зыкова С.С. [и др.] // Успехи в химии и химической технологии. – 2023. – Т.37, №7 (269). – С. 67–69.

УДК 539.23, 539.264

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

Исследование структуры пленки гептабутилового эфира аквацианокобириновой кислоты на поверхности кварцевой подложки

Шаблов Юрий Сергеевич – аспирант, shablovyura@yandex.ru;

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

Нуждин Александр Дмитриевич – н.с.;

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

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

Отделение «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.;

Федеральный исследовательский центр «Информатика и управление» Российской академии наук,
Россия, Москва, 119333, ул. Вавилова, 44.*В статье представлены данные рентгеновской рефлектометрии и рассеяния в условиях скользящего падения для пленки Ленгмюра-Шефера производного витамина B₁₂ – гептабутилового эфира аквацианокобириновой кислоты, сформированной на подложке.**Ключевые слова: рентгеновская рефлектометрия, рентгеновское рассеяние, тонкие пленки, пленки Ленгмюра-Шефера, надмолекулярные структуры, металлоорганические соединения.***Structure study of heptabutyl ester of aquacyanocobirinic acid film on the surface of quartz substrate**Shablov Y.S.¹, Roshchin B.S.¹, Nuzhdin A.D.¹, Volkov Yu.O.¹, Asadchikov V.E.¹, Mayorova L.A.²¹National Research Centre «Kurchatov Institute», Moscow, Russian Federation²Federal Research Center “Computer Science and Control”, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation*The paper presents the data of X-ray reflectometry and scattering under sliding incidence conditions for Langmuir-Schaefer film of vitamin B₁₂ derivative - heptabutyl ester of aquacyanocobirinic acid formed on a substrate.**Key words: X-ray reflectometry, X-ray scattering, thin films, Langmuir-Schaefer films, supramolecular structures, organometallic compounds.***Введение**

Гептабутиловый эфир аквацианокобириновой кислоты (ГБЭАЦКК) – полусинтетическое соединение – производное витамина B₁₂ (Рис. 1.) представляет особый интерес как вещество, используемое для создания функциональных материалов. Подобные металлоорганические соединения обладают уникальными каталитическими, сенсорными и фармакологическими свойствами из-за чего они могут применяться в качестве компонента ионоселективных электродов, а их способность к самосборке в наноразмерные структуры открывает перспективы для создания новых поколений материалов и устройств [1-3].

Ключевым этапом в изучении и применении таких систем является формирование упорядоченных тонких пленок с контролируемой архитектурой. В этом контексте технология Ленгмюра-Блоджетт позволяет управлять упаковкой молекул на границе раздела субфаза-воздух, формировать наноструктуры и переносить их на твердые подложки [4, 5].

Для полного понимания механизмов самоорганизации и оптимизации процессов формирования и нанесения пленок данного соединения на твердые и жидкие подложки необходимо использовать неразрушающие и в то же время чувствительные методы исследования поверхностей, способные определять изменения структуры вещества на молекулярном уровне.

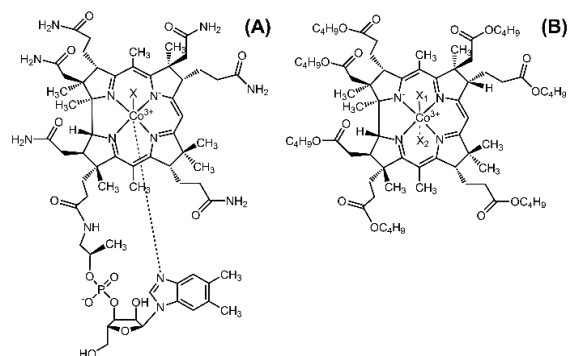


Рис. 1. Структурные формулы исходного соединения цианокобаламина (А) и гептабутилового эфира аквацианокобириновой кислоты (В). X = CN-, X₁ = H₂O, X₂=CN.

В данной работе в качестве такого метода были использованы рентгеновская рефлектометрия [6] и рассеяние в условиях скользящего падения [7]. Такой подход в исследовании структур пленочных структур обеспечивает детальную характеристику их параметров, таких как: толщина слоя, распределение плотности по глубине и шероховатости границ раздела.

Экспериментальная часть

Для детального исследования структуры слоев пленок на границах раздела веществ наиболее информативными являются методы рентгеновской рефлектометрии и малоуглового рассеяния рентгеновских лучей при скользящем падении. Эти взаимодополняющие методы позволяют получать уникальную информацию о толщине и электронной

плотности структур с нанометровым разрешением. Подход рефлектометрии основан на измерении отраженного от образца рентгеновского излучения и анализе его угловой зависимости $R(\theta)$. Очевидно, что изменения структуры, сопоставимые по размерам с длиной волны падающего излучения, будут вносить изменения в зависимость $R(\theta)$. При помощи сравнения теоретически рассчитанной кривой отражения и экспериментальной можно восстановить структуру исследуемого образца. Для решения обратной задачи существует несколько подходов, при этом в данной работе использовался модельно-независимый подход [6].

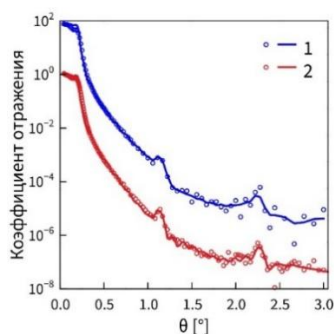


Рис. 2. Экспериментальные (точки) и смоделированные (линии) угловые зависимости коэффициента отражения для исследованного образца ЛШ пленки ГБЭАЦКК на кварцевой подложке, полученные сразу после приготовления образца (1) и спустя 6 месяцев (2).

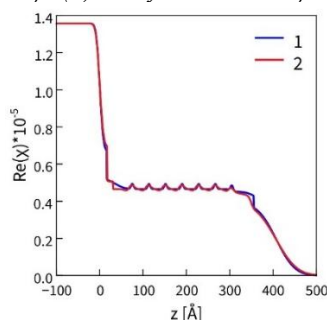


Рис. 3. Профили действительной части диэлектрической проницаемости для исследованного образца ЛШ пленки ГБЭАЦКК на кварцевой подложке, восстановленные по данным рентгеновской рефлектометрии, полученным сразу после приготовления образца (1), спустя полгода (2).

Экспериментальная работа проводилась на установке ДРШ с подвижной системой источник-детектор, оснащённой рентгеновской трубкой с медным анодом, монохроматором Si(111) (энергия излучения 8048 эВ, длина волны $\lambda = 1.5405 \pm 0.1$ Å), трёхщелевой системой коллимации, угловыми датчиками – индукционными редуктосинами, сцинтилляционным детектором SCSD4 (Radicon) и линейным детектором Mythen2 (Dectris).

Исследуемый образец был приготовлен методом Ленгмюра-Шефера (ЛШ) из слоев, сформированных на водной субфазе из раствора ГБЭАЦКК в хлороформе ($C = 8.5 \cdot 10^{-5}$ М) и перенесенных на кварцевую подложку.

Результаты

Угловая зависимости коэффициента отражения для исследуемого образца, полученные с разницей по времени 6 месяцев, представлены на рис. 2. Пики на кривой указывают на наличие стабильной периодической структуры в образце. По данным кривым были восстановлены профили действительной части диэлектрической проницаемости, представленные на рис. 3.

Заключение

По данным рентгеновской рефлектометрии, полученным с разницей по времени в 6 месяцев, установлено наличие в пленке ГБЭАЦКК, нанесенной на кварцевую подложку, стабильной периодической структуры из 8 слоев, с периодичностью в 3.9 нм.

Работа проведена в рамках выполнения государственного задания НИЦ «Курчатовский институт» в части рентгеновских исследований и в рамках Соглашения № 075-15-2025-458 с Министерством науки и высшего образования РФ в части обработки экспериментальных данных, а также в рамках комплексной темы 3Ф-КИФ в части настройки оборудования под исследуемые объекты и гранта РНФ 20-12-00175-п, ИГХТУ в части приготовления образцов. Авторы выражают благодарность Деревенькову И.А. за синтез исследованного соединения.

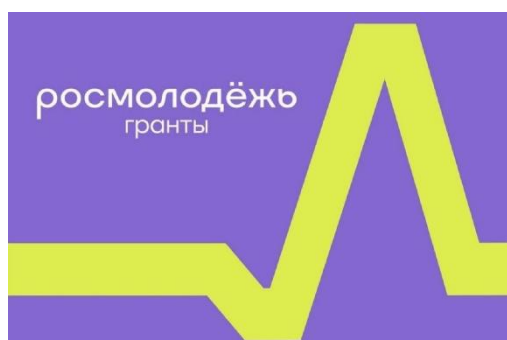
Список литературы

1. J. Wojaczynski, L. Latos-Grazyhskil. Poly- and oligometalloporphyrins associated through coordination // *Coord. Chem. Rev.* – 2000. – V. 204. – P. 113.
2. Maierova, 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. – V. 39. – P. 3246–3254.
3. Maierova L.A., Kobayashi N., Zyablov S.V., Bykov V.A., Nesterov S.I., et al. Magnesium Porphine Supramolecules and Two-Dimensional Nanoaggregates Formed Using the Langmuir–Schaefer Technique // *Langmuir*. – 2018. – V. 34. – P. 9322–9329.
4. 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.
5. 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.
6. 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. – № 12. – 125439.
7. 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*. – 2004. – V. 530. – P. 575–595.

**Российский химико-
технологический
университет
имени Д.И. Менделеева**



При поддержке



**Федерального агентства
по делам молодёжи
(Росмолодёжь)**

Научное издание

УСПЕХИ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Том XXXIX

№ 4 (292)

Компьютерная верстка: Верхососова А.И.
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