СОДЕРЖАНИЕ

Том 67, номер 6, 2022

обзоры

Развитие спектрально-селективных рентгеновских исследований на экспериментальной станции "Ленгмюр" Курчатовского источника	
синхротронного излучения	
С. Н. Якунин, Н. Н. Новикова, А. В. Рогачев, А. Л. Тригуб,	
1. М. Кузьмичева, Н. Д. Степина, О. А. Розеноерг, Э. А. Юрьева, М. В. Ковальчук	861
ДИФРАКЦИЯ И РАССЕЯНИЕ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ	
Квантовая оптика мессбауэровского излучения	
В. Л. Носик	877
Использование синхротронного излучения круговой поляризации в дифракционных и спектральных исследованиях нецентросимметричных кристаллов	
Е. Н. Овчинникова, К. А. Козловская, В. Е. Дмитриенко, А. П. Орешко	885
Рентгеновский фазово-контрастный микроскоп: теория и компьютерный эксперимент	
В. Г. Кон	892
Исследование политипных кристаллов CdInAlS ₄ , Fe $_{0.75}$ Ga $_{0.25}$ InS ₃ и Mg $_{0.7}$ Ga $_{1.4}$ In $_{0.8}$ S ₄ по электронограммам вращения	
М. Г. Кязумов, С. М. Рзаева, А. С. Авилов	900
Тонкая структура дифракционных глитчей в монокристаллических рентгеновских линзах	
Н. Б. Климова, А. А. Баранников, М. Н. Сороковиков, Д. А. Зверев, В. А. Юнкин, П. А. Просеков, А. Ю. Серегин, А. Е. Благов, А. А. Снигирев	906
ТЕОРИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР	
Структурный анализ в современной кристаллографии	
С. В. Борисов, Н. В. Первухина, С. А. Магарилл	913
СТРУКТУРА МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ	
Рентгеноструктурное исследование моноклинной кристаллической модификации церулоплазмина человека	
А. В. Соколов, В. Б. Васильев, В. Р. Самыгина	924
Моделирование взаимодействия цитохрома С с кардиолипином	
А. А. Юрченко, П. Д. Короткова, В. И. Тимофеев, А. Б. Шумм, Ю. А. Владимиров	930
Сравнительный анализ границы между мономерами в димере бактериальных гистоноподобных белков hu методом MM-GBSA	
Ю. К. Агапова, Д. Е. Петренко, В. И. Тимофеев, Т. В. Ракитина	935

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ

Рост и люминесцентные свойства регулярной структуры микрокристаллов ZnO на Si-подложках с вискерами

А. П. Тарасов, Б. В. Набатов, Л. А. Задорожная, В. Н. Яшков, В. М. Каневский

943

Компьютерное моделирование сложной границы твердооксидного топливного				
<i>И. Ю. Готлиб. А. К. Иванов-Шии, И. В. Мурин</i>				
Динамика фазового перехода в диэлектрических спектрах чистого и легированного хромом кристалла триглицинсульфата	056			
Измерение и расчет показателей преломления кристаллов семейства лангасита Sr ₃ NbFe ₃ Si ₂ O ₁₄ , Ba ₃ NbFe ₃ Si ₂ O ₁₄ , Ba ₃ TaFe ₃ Si ₂ O ₁₄ и связь оптической активности с особенностями распределения электронной плотности <i>А. Ф. Константинова, Т. Г. Головина, А. П. Дудка,</i> <i>И. О. Горячук, В. И. Соколов</i>	950			
Ионная проводимость кристаллов флюоритового твердого раствора системы PbF ₂ -CdF ₂ -MnF ₂ <i>Н. И. Сорокин, И. И. Бучинская</i>	971			
ПОВЕРХНОСТЬ, ТОНКИЕ ПЛЕНКИ				
Влияние структуры замещенных нафталоцианинов на их оптические свойства в тонких пленках А. В. Казак, М. А. Марченкова, Б. В. Набатов, И. В. Рыков, Т. В. Дубинина, Д. Н. Чаусов	977			
Влияние предварительного отжига пластин ниобата лития на характеристики протонообменных волноводов А. В. Сосунов, И. В. Петухов, Александр А. Журавлев, Р. С. Пономарев, А. А. Мололкин, М. К. Кунева	982			
НАНОМАТЕРИАЛЫ, КЕРАМИКА				
Структура нанокомпозитов с биметаллическими наночастицами Cu–Ni, полученная химическим восстановлением И. Ю. Исаева, Г. Ю. Остаева, Е. А. Елисеева, А. Л. Головин, А. Л. Васильев	990			
Структура поверхности керамики YBa ₂ Cu ₃ O _{7 – б} после воздействия потоком плазмы	,,,,			
С. Х. Гаджимагомедов, М. Ю. Пресняков, А. Э. Муслимов, М. Х. Гаджиев, М. Х. Рабаданов, Д. К. Палчаев, Н. МР. Алиханов, Р. М. Эмиров, Ж. Х. Мурлиева, П. М. Сайпулаев	999			
КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В ГУМАНИТАРНЫХ НАХ	VKAX			
Серпы позвиего броизового река из Крыма и Тамани, исследования материада				

Серпы позднего бронзового века из Крыма и Тамани: исследования материала и технологий изготовления

Т. Н. Смекалова, А. В. Антипенко, А. Ю. Лобода, П. В. Гурьева, Е. С. Коваленко, М. М. Мурашев, А. М. Исмагулов, Е. Ю. Терещенко, Е. Б. Яцишина

1004

ПРИБОРЫ, АППАРАТУРА

Микрофокусный источник характеристического рентгеновского излучения для фазово-контрастной визуализации на основе фемтосекундного	
волоконного лазера	
А. А. Гарматина, В. Е. Асадчиков, А. В. Бузмаков, И. Г. Дьячкова, Ю. М. Дымшиц, А. И. Баранов, Д. В. Мясников, Н. В. Минаев, В. М. Гордиенко	1012
Квазифазовое усиление генерации гармоник высокого порядка как метод создания затравочного излучения для рентгеновских лазеров на свободных электронах	
С. Ю. Стремоухов	1021

———— ОБЗОРЫ ———

УДК 538.87.91.97

РАЗВИТИЕ СПЕКТРАЛЬНО-СЕЛЕКТИВНЫХ РЕНТГЕНОВСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ НА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ СТАНЦИИ "ЛЕНГМЮР" КУРЧАТОВСКОГО ИСТОЧНИКА СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

© 2022 г. С. Н. Якунин¹, Н. Н. Новикова^{1,*}, А. В. Рогачев¹, А. Л. Тригуб¹, Г. М. Кузьмичева², Н. Д. Степина³, О. А. Розенберг⁴, Э. А. Юрьева⁵, М. В. Ковальчук¹

¹ Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", Москва, Россия ² "МИРЭА – Российский технологический университет", Москва, Россия

³ Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, Москва, Россия

⁴ Российский научный центр радиологии и хирургических технологий им. академика А.М. Гранова Минздрава РФ,

Санкт-Петербург, Россия

⁵ Научно-исследовательский клинический институт педиатрии им. академика Ю.Е. Вельтишева, Москва, Россия

*E-mail: nn-novikova07@yandex.ru Поступила в редакцию 29.06.2022 г. После доработки 29.06.2022 г. Принята к публикации 04.07.2022 г.

Представлен краткий обзор исследований в области биоорганического материаловедения, проводимых на экспериментальной станции "Ленгмюр" Курчатовского источника синхротронного излучения. Обсуждается специфика экспериментальной инфраструктуры станции, приведены основные рентгенооптические характеристики установки. Исследовательские возможности станции продемонстрированы на примере серии экспериментов, посвященных изучению механизмов повреждения молекулярной организации легочного сурфактанта под действием наноаэрозольных частиц. Особое внимание уделяется экспериментальной реализации метода рентгеновской спектроскопии поглощения для измерений на поверхности жидкости. Представлены результаты исследований *in situ* процессов изменения валентного состояния ионов церия на межфазной границе воздух—жидкость.

DOI: 10.31857/S0023476122060297

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение

1. Рентгеновские исследования на поверхности жидкости в Курчатовском центре синхротронного излучения

2. Возможности спектрально-селективных рентгеновских методик для исследований на поверхности жидкости

2.1. Метод СРВ

2.2. Метод рентгеновской спектроскопии поглощения в геометрии ПВО для исследований на поверхности жидкости

Заключение

введение

Современные прецизионные рентгеновские методы позволяют проводить исследования тончайших приповерхностных слоев, включая изучение процессов структурообразования на скрытых границах раздела и поверхностях единичных нанообъектов. Такая уникальная возможность появилась благодаря созданию и освоению новых мощных источников рентгеновского излучения, таких как синхротрон и рентгеновский лазер на свободных электронах. Используя высокоинтенсивные пучки рентгеновских лучей, исследователи получили реальную возможность детектировать статистически значимую картину рассеяния на ультратонких пленках толщиной в одну молекулу. Важное направление в развитии синхротронных исследований связано с нанодиагностикой слабоупорядоченных органических и биоорганических слоев, сформированных на поверхности жидкости [1-3].

Изучение процессов, протекающих на межфазных границах жидкость—жидкость и воздух жидкость, занимает одно из центральных мест в фундаментальных исследованиях целого ряда наук (коллоидной химии, физической химии поверхностей, биологии, медицины и других наук). Понимание общих закономерностей молекулярной самосборки на поверхности жидкости имеет принципиальное значение для разработки новых методов синтеза органических и биоорганических функциональных материалов самого различного назначения.

В настоящее время в исследованиях на поверхности жидкости используется практически весь спектр поверхностно-чувствительных методик, традиционно применяемых для нанодиагностики твердотельных образцов — рентгеновская рефлектометрия, поверхностная дифракция, малоугловое рассеяние в геометрии полного внешнего отражения (**IIBO**). Такие исследования позволяют наблюдать процесс самоорганизации молекулярных объектов на поверхности жидкости в режиме реального времени и контролировать особенности структурообразования планарных наносистем на каждом этапе их формирования.

Особое место в арсенале современных прецизионных методов структурной нанодиагностики занимают спектрально-селективные методики, позволяющие получать принципиально новую структурную информацию за счет выделения сигнала от атомов определенного сорта. Метод стоячих рентгеновских волн (СРВ) наиболее широко применяют для изучения молекулярной организации и композиционного состава тонких пленок, сформированных на поверхности жидкости. В таких исследованиях наряду с рентгеновским отражением регистрируют выход вторичных излучений (характеристическую флуоресценцию, фото- и оже-электроны, тепловое и комптоновское рассеяние), возникающих при неупругом рассеянии рентгеновских лучей в условиях ПВО. Форма угловой зависимости выхода вторичного излучения зависит от положения атома-источника вторичного излучения, что позволяет определять местоположение этих атомов напрямую из анализа экспериментальных кривых выхода вторичного излучения [2, 4].

Еще одна спектрально-селективная методика, адаптированная для исследований на жидкости, рентгеновская спектроскопия поглощения в геометрии ПВО [5, 6]. С ее помощью можно получать информацию о строении локального атомного кластера – нескольких ближайших координационных сфер возбуждаемого атома: длинах связей и координационных числах, а также в некоторых случаях валентных углах. Особый интерес представляет применение метода рентгеновской спектроскопии поглощения в исследованиях белковых двумерных комплексов на поверхности жидкости [6, 7]. Такие измерения позволяют изучать процессы конформационных перестроек в биоорганических молекулах при взаимодействии с компонентами жидкой субфазы.

В настоящем обзоре обсуждаются возможности экспериментальной станции "Ленгмюр" Курчатовского источника синхротронного излучения для реализации исследований на жидкости с использованием двух спектрально-селективных методик: метода СРВ и рентгеновской спектроскопии поглощения.

1. РЕНТГЕНОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ЖИДКОСТИ В КУРЧАТОВСКОМ ЦЕНТРЕ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Органические и биоорганические монослои. сформированные на поверхности жидкости, дают предельно слабый вклад в рассеяние рентгеновского излучения, поэтому экспериментальные исследования таких систем проводятся исключительно в синхротронных центрах. Рентгеновские измерения на жидкости представляют собой сложнейшую задачу. В классических методах, применяемых для структурной диагностики твердотельных образцов, измерения проводят, поворачивая образец относительно пучка. Главные трудности измерений на жидкости связаны с необходимостью наклонять рентгеновский пучок относительно поверхности, так как в этом случае положение "образца" – ленгмюровской ванны, заполненной жидкостью, – должно оставаться горизонтальным.

Сегодня на различных источниках синхротронного излучения работают девять экспериментальных станций, предназначенных для проведения рентгеновских измерений на жидкости, и в большинстве случаев для управления пространственным положением рентгеновского пучка используется рентгенооптическая схема, предложенная Алс-Нельсоном [1, 8]. В такой схеме пучок отклоняется кристаллом-дефлектором, который находится в отражающем положении и вращается вокруг оси пучка. Поворот дефлектора вокруг пучка приводит к отклонению плоскости дифракции от ее горизонтального положения, в результате дифрагированный пучок смещается относительно горизонтальной плоскости. При таком вращении кристалла-дефлектора дифрагированный пучок движется по поверхности конуса с углом раствора $4\theta_{B}$ (θ_{B} – угол Брэгга). В последние годы наиболее широко используются двухкристальные дефлекторы, несмотря на большую сложность реализации такой схемы.

В 2006 г. в нашей стране на Курчатовском источнике синхротронного излучения (КИСИ) была введена в действие станция "Ленгмюр" для исследований тонких пленок на жидкости (рис. 1). На станции используется более простая рентгенооптическая схема на основе двух плоских зеркал, работающих в геометрии ПВО. Первое кварцевое зеркало используется для формирования пучка и отклоняет его вверх под углом ~300". Второе зеркало рабочее, имеет вольфрамовое покрытие и служит для наклона пучка относительно по-



Рис. 1. Рентгенооптическая схема станции "Ленгмюр": *1* – рентгеновские щели, *2* – кристалл-монохроматор прорезного типа, *3* – мониторы пучка, *4* – аттенюатор пучка, *5* – рентгеновские зеркала ПВО, *6* – блок образца, *7* – щели Соллера с линейным детектором, *8* – точечный рентгеновский детектор, *9* – энергодисперсионный рентгеновский детектор.

верхности жидкости. Разность критических углов для используемых материалов зеркал позволяет изменять угол в диапазоне до $2\theta_W$ (θ_W – критический угол ПВО для воды).

Экспериментальная станция "Ленгмюр" расположена на канале вывода излучения 1.2 КИСИ. Источником излучения служит поворотный магнит с $E_{\text{crit}} = 7.1$ кэВ. Расстояние от точки излучения до первого оптического элемента станции составляет 15 м. Станция позволяет проводить измерения на монохроматизированном и "розовом" пучках. Для монохроматизации излучения используется кремниевый монокристалл прорезного типа со срезом (111) или (311) и энергетическим разрешением вплоть до 3×10^{-4} и $1 \times$ × 10⁻⁴ соответственно. Диапазон рабочей энергии станции составляет 5.5-25 кэВ. Максимальный угловой диапазон сканирования по поверхности жидкой субфазы составляет 20_w, шаг сканирования 0.001°. Вертикальное сечение пучка в положении образца может быть задано в диапазоне от 0.2×0.05 до 10×0.5 мм². Характерный поток монохроматизированного излучения в экспериментах в положении образца составляет 5 × $\times 10^8$ фотон/с при интегральном токе 100 мА в накопителе КИСИ с расходимостью $\Delta \theta_{\text{верт}} = 14"$ и $\Delta \theta_{\text{гориз}} = 100$ ". Параметры станции кратко представлены в табл. 1.

Ключевым узлом станции "Ленгмюр" является блок образца — ленгмюровская ванна, позволяющая формировать на поверхности жидкой субфазы мономолекулярный слой амфифильного вещества. Измерение поверхностного давления осуществляется с помощью весов Вильгельми с точностью 0.1 мН/м. Площадь поверхности ванны составляет 800 см², глубина 3 мм, объем заливаемой субфазы ~450 мл, коэффициент сжатия при формировании монослоев равен 5. Температура субфазы в ванне контролируется с точностью 0.5° С в диапазоне температур от 4 до 40°С. Исследования растворов возможны в специальном вкладыше объемом 50 мл. Применение защитного герметичного колпака позволяет создавать вокруг образца контролируемую атмосферу влажного гелия, что заметно повышает чувствительность измерений к легким элементам, а также снижает скорость изменения уровня жидкости за счет испарения до ~2.5 мкм/ч.

Таблица 1. Характеристики станции "Ленгмюр"

Источник излучения	Поворотный магнит, 1.7 Тл,
	$E_{\rm crit} = 7.1$ кэВ
Энергетический	5.5–25 кэВ
диапазон	
Энергетическое	Кристалл прорезного типа
разрешение, Δλ/λ	Si(111), 3×10^{-4}
	Кристалл прорезного типа
	Si(311), 1×10^{-4}
Размер пучка	от 0.2×0.05 до 10×0.5 мм
Максимальный поток	2 × 10 ⁸ фотон/с, 100 мА
в положении образца	
Окружение образца	Ленгмюровская ванна с регу-
	лируемой температурой жид-
	кой субфазы; контроли-
	руемая газовая атмосфера
Детекторы	SCSD-4, Mythen2 X 1k,
	Lambda 750k, Vortex EX-90,
	Dectris Pilatus 300k

Общая проблема, возникающая при отклонении падающего пучка от горизонтали, связана с тем, что при изменении угла падения заметно меняется положение области засветки рентгеновским пучком на поверхности жидкости. Поэтому в таких экспериментах после каждого шага, изменяющего наклон рентгеновского пучка, необходимо корректировать положение ванны по высоте. Для снижения негативного влияния вибраций, возникающих при работе систем позиционирования, а также вакуумных насосов и инженерных систем здания, на станции "Ленгмюр" используется специальная подставка с активной виброизоляцией. Устройство компенсирует внешние колебания в диапазоне частот от 2 до 200 Гц с амплитудой вплоть до 0.5 мм и обеспечивает виброразвязку ленгмюровской ванны с остальными узлами станции.

Базовым экспериментальным методом, определившим конструкционный облик синхротронной станции "Ленгмюр", является метод СРВ в геометрии ПВО с измерением характеристического флуоресцентного излучения [9]. В таких измерениях угол падения рентгеновского пучка изменяют с некоторым шагом в угловой области ПВО; для каждого угла падения измеряют интенсивность отраженного рентгеновского пучка и записывают спектр характеристического флуоресцентного излучения. Чтобы получить угловую зависимость выхода флуоресценции от атомов определенного сорта, интегральную интенсивность соответствующего пика в спектрах характеристического флуоресцентного излучения представляют как функцию угла падения. Детектирование флуоресцентного излучения осуществляют с помощью кремниевого дрейфового энергодисперсионного детектора Vortex EX-90, обладающего чувствительным элементом плошалью 100 мм² и энергетическим разрешением вплоть до 144 эВ. Детектор установлен по нормали к поверхности образца на защитном колпаке ленгмюровской ванны и защищен рентгенопрозрачным окном. Поверхностно-чувствительная диагностика двумерных наносистем на жидкости с использованием метода СРВ активно развивается на станции и сегодня [10].

После модернизации монохроматора и дооснащения детекторного узла на станции "Ленгмюр" была реализована еще одна рентгеновская методика — метод двумерной дифракции в геометрии скользящего падения. Метод широко применяется в исследованиях ленгмюровских слоев и позволяет изучать кинетику процессов структурообразования в двумерных системах на поверхности жидкости. В таких экспериментах первичный пучок падает на поверхность жидкости под скользящим углом менее критического угла ПВО, что ограничивает глубину проникновения излучения в жидкую субфазу. Картину рас-

сеяния излучения на монослое регистрируют под малыми углами как в плоскости слоя (in-plane, компонента рассеяния q_{xy}), так и вне плоскости (out-of-plane, компонента рассеяния q_2). Анализ двумерной картины дифракционного рассеяния позволяет получать детальную информацию об упаковке молекул в латеральном направлении и определять основные параметры двумерной кристаллической решетки монослоя, такие как размер элементарной ячейки, наклоны и повороты хвостов молекул, размер области когерентного рассеяния [11, 12]. Двумерную картину рассеяния излучения на образце получают последовательным угловым сканированием в плоскости образца с помощью линейного позиционно-чувствительного детектора. На станции "Ленгмюр" для измерений доступен диапазон сканирования по q_{xy} от 0.2 до 2.5 Å⁻¹, диапазон по q_z обусловлен геометрией эксперимента и составляет до 1.1 Å⁻¹. Излучение регистрируют с помощью вертикально установленного позиционно-чувствительного детектора Mythen2 X 1k с эффективной апертурой 64×8 мм и размером чувствительных полос 8 мм \times × 50 мкм. Детектор обладает высокой скоростью счета, вплоть до 1×10^6 фотон/с, в каждой чувствительной полосе с динамическим диапазоном 24 бит. Максимальная частота съемки составляет 1000 Гц. Детектор используют в сочетании с вакуумным пластинчатым коллиматором (щели Соллера), обеспечивающим угловое разрешение 0.11°. В [13] представлены первые результаты, полученные на станции методом двумерной дифракции. Исследования были посвящены выявлению молекулярных механизмов действия наночастиц оксидов металлов на изолированные модели клеточных мембран. В качестве модельной системы был использован липидный монослой, сформированный на поверхности гидрозолей наночастиц магнетита и диоксида церия. Проведенные измерения позволили в режиме реального времени наблюдать за процессом структурной реорганизации монослоя. Было показано, что изменение двумерной решетки монослоя зависит не только от собственных характеристик наночастиц, важная роль в процессе структурообразования принадлежит присутствующим в коллоидном растворе молекулам стабилизатора (лимонной кислоты).

Следующим важным шагом в развитии станции явилась реализация метода рентгеновской спектроскопии поглощения для исследований на поверхности жидкости. Быстрая перестройка по энергии была достигнута за счет применения кристалла-монохроматора прорезного типа с малым зазором между отражающими плоскостями. Выбранный тип кристалла позволил изменять энергию отбираемого излучения с использованием лишь одной оси без потери спектрального разрешения относительно первоначальной двухкристальной схемы. Малый зазор обеспечил возможность сканирования по энергии без подстройки оптической схемы, расположенной за монохроматором по ходу пучка.

Измерения методом рентгеновской спектроскопии поглощения проводятся во флуоресцентной моде с использованием многопроходной методики. В таком режиме усреднение отдельных спектров со сдвигами в энергетическом диапазоне приводит к дополнительному размыванию осцилляционной структуры по аналогии с применением фильтра типа "скользящее среднее", где финальное значение функции в каждой точке равно среднему значению исходных данных, измеренных на предыдущих проходах. Стохастические сбивки в положениях отдельных точек в измерениях при усреднении многих проходов работают как "гауссов фильтр" с некоторой дисперсией, также размывающий тонкие особенности экспериментального профиля. В течение всего эксперимента необходимо многократно проводить угловое сканирование кристалломмонохроматором, меняя направление его движения с повторяемостью положений в сотые доли угловой секунды. Применение обратной связи на основе оптических интерферометров в составе систем позиционирования обеспечило необходимую стабильность во времени рентгенооптической схемы станции и повторяемость положения по энергии при измерении на уровне 0.3 эВ.

2. ВОЗМОЖНОСТИ СПЕКТРАЛЬНО-СЕЛЕКТИВНЫХ РЕНТГЕНОВСКИХ МЕТОДИК ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ ЖИДКОСТИ

2.1. Метод СРВ

В рентгеновском диапазоне длин волн образование стоячей волны можно наблюдать в условиях дифракции или ПВО, когда в образце и над его поверхностью формируется отраженная волна большой амплитуды. В результате сложения двух когерентных волн одинаковой амплитуды в области их перекрытия формируется волновое поле, для которого характерно периодическое изменение амплитуды с координатой. Отличительной чертой СРВ в угловой области ПВО является обратно пропорциональная зависимость периода от угла $D_{\rm СPB} = \frac{\lambda}{2\theta}$. Чем меньше угол, тем быстрее растет период, а в пределе $\theta \rightarrow 0$ период обращается в бесконечность (рис. 2). Яркие интерференционные эффекты, наблюдаемые при формировании СРВ, связаны с изменением положения уз-

вании СРВ, связаны с изменением положения узлов и пучностей при изменении угла падения. В области малых углов у поверхности отражающего зеркала находятся узлы СРВ, так как при θ = = 0 мрад разность фаз между падающей и отраженной волнами равна π . По мере увеличения угла пучности СРВ приближаются к отражающему зеркалу и достигают его поверхности вблизи критического угла $\theta_{\rm C}$, когда разность фаз между падающей и отраженной волнами обращается в ноль.

Такие "драматические" изменения интенсивности волнового поля приводят к резким модуляциям угловой зависимости выхода вторичного излучения, поскольку его интенсивность пропорциональна интенсивности волнового поля в месте расположения атома. Идея метода СРВ состоит в том, что форма таких модуляций угловой зависимости выхода вторичного излучения строго зависит от положения атома-источника излучения. Это позволяет получать информацию о местоположении атомов определенного сорта в пленке напрямую из анализа формы соответствующей кривой выхода вторичного излучения [14, 15].

Начало спектрально-селективным рентгеновским исследованиям на жидкости было положено в работах американских ученых в конце 80-х годов прошлого столетия, которые изучали процесс сегрегации ионов металла (Mn) из водной субфазы на ленгмюровском моносле стеариновой кислоты, нанесенном на поверхность водной субфазы [16]. Анализ экспериментальных данных позволил получить информацию о профиле распределения ионов Mn у поверхности водной субфазы. Первые исследования белковых пленок на жидкости методом СРВ были выполнены в [17]. В этих экспериментах решали задачу наблюдения процессов самоорганизации, протекающих в биоорганических наносистемах, в условиях, когда белковые молекулы сохраняют свою подвижность. В настоящее время метод СРВ активно применяется в исследованиях на жидкости, главным образом для изучения взаимодействия биоорганических монослоев с компонентами водной субфазы [13, 18, 19].

В настоящем разделе представлены результаты исследований взаимодействия наночастиц с фосфолипидными монослоями, когда наночастицы попадают на монослой со стороны воздушной среды. Такие измерения представляют особый интерес, так как в этом случае для наночастиц доступна непосредственно гидрофобная область монослоя [10].

Изучение механизмов повреждающего действия наноразмерных аэрозольных частиц. Интерес к исследованиям токсического действия наноаэрозолей на организм человека вызван тем, что частицы диаметром 10—20 нм способны проникать глубоко в нижние отделы респираторной системы непосредственно в альвеолы. Благодаря наличию в эпителии альвеол и эндотелии легочных капилляров микрощелей-окон (фенестров) наночасти-



Рис. 2. Распределение интенсивности волнового поля над поверхностью рентгеновского зеркала в области ПВО.

цы проникают через альвеолокапиллярную мембрану и попадают в системный кровоток. При учете большой площади поверхности альвеол человека (около 80 м^2 при вдохе) не может не вызывать серьезной озабоченности растущее число агрессивных по отношению к легким природных и техногенных наноаэрозолей, возникающих как побочный продукт человеческой деятельности и как целевой продукт в нанотехнологическом произволстве. На сегодняшний день потенциальная опасность для здоровья человека при вдыхании наноаэрозольных частиц, а также особенности их осаждения в дыхательных путях остаются далеки от понимания. В связи с этим развитие новых подходов, позволяющих выявлять механизмы токсического действия наноаэрозольных частиц на молекулярном уровне, приобретает особое значение как для формирования нового биологического знания, так и для решения целого ряда биомедицинских задач.

Однако использование наноаэрозолей в качестве средств направленной доставки лекарственных веществ позволяет во много раз снизить терапевтическую дозу препаратов по сравнению с пероральным и парентеральными способами введением. В то же время при ингаляционном введении препараты попадают непосредственно в артериальный кровоток, минуя желудочно-кишечный тракт и печень, где метаболизируется и разрушается их большая часть. Еще одним хорошо известным преимуществом наноаэрозольных форм при ингаляционном способе введения является высокая скорость терапевтического воздействия, сравнимая с инъекционным способом. Несмотря на несомненные преимущества наноаэрозольных препаратов, их практическое применение в медицине ограничено вследствие заметных побочных эффектов.

Важным фактором, влияющим на проникновение наночастиц через альвеолярно-капиллярную мембрану в легких, является первичный контакт с легочным сурфактантом, покрывающим внутренние стенки альвеол и бронхов. Легочный сурфактант представляет собой сложную многокомпонентную смесь фосфолипидов (80-90%), нейтральных липидов (5–10%), в том числе холестерина и его эфиров, и специфических сурфактант-ассоциированных белков (около 10%). Среди фосфолипидных компонентов легочного сурфактанта преобладает фосфатидилхолин (80% от общего содержания фосфолипидов); около 55-75% фосфатидилхолина составляет дипальмитоилфосфатилилхолин (ДПФХ) [20]. Легочный сурфактант участвует во многих жизненно важных процессах, и прежде всего обеспечивает механику дыхания (вдох и выдох) за счет циклического уменьшения поверхностного натяжения. Во время выдоха легочный сурфактант обогащается ДПФХ, который при температуре млекопитающих находится в твердом кристаллическом состоянии, создавая при этом "жесткий" молекулярный каркас, что предотвращает слипание альвеол в конце выдоха (ателектаз) [21]. Легочный сурфактант осуществляет также барьерную и защитные функции как по отношению к легочной ткани, так и всему организму млекопитающих. Он активирует альвеолярные макрофаги, стимулирует механизм очистки поверхности бронхов и альвеолярного эпителия (мукоциллиарный клиренс), адсорбирует на своей поверхности и агрегирует некоторые бактерии и вирусы [22].

Молекулы фосфолипидов в легочном сурфактанте располагаются в виде упорядоченного мономолекулярного слоя на жидкости, покрывающей гликокалекс на поверхности альвеол. Гидрофобные хвосты фосфолипидных молекул сурфактанта ориентированы на воздушный просвет альвеолярных пузырьков. Очевидно, что монослой фосфолипидов, образующийся на границе воздух жидкость в ленгмюровской ванне, представляет собой идеальную модель для исследований *in vitro* проникновения наноаэрозольных частиц через альвеолярный барьер.

Представленные исследования посвящены изучению действия малых доз наночастиц Au с диаметром ядра менее 5 нм. Наночастицы Аи распыляли на монослой природного легочного сурфактанта, предварительно сформированный на водной субфазе в ленгмюровской ванне, методом электрогидродинамического распыления. Была использована установка, разработанная в Институте теоретической и экспериментальной биофизики РАН (г. Пущино) [23]. Такой способ осаждения подразумевает, что первичный контакт между наночастицами и молекулами липидов происходит на границе воздух-жидкость, что обеспечивает более адекватный подход к моделированию процесса проникновения вдыхаемых наночастиц через альвеолярный барьер.

Синтез наночастиц золота был выполнен в Институте теоретической и экспериментальной биофизики РАН (г. Пущино).

Гидрофильные наночастицы золота. Использовали частицы золота с калиброванным размером ядра 5 нм, стабилизированные цитратным буфером. Для электрораспыления цитрат заменяли неионогенным гидрофильным покрытием: к исходной суспензии наночастиц Au добавили метокси(полиэтиленгликоль)тиол (PEG800-SH).

Гидрофобные наночастицы золота. Частицы золота с гидрофобным покрытием были приготовлены путем двухфазного восстановления соли тетрахлороаурат(III) калия боргидридом натрия в присутствии гексадекантиола по методике, описанной в [24].

Рентгеновские измерения. Было использовано излучение с длиной волны 0.95 Å. Спектры характеристической флуоресценции регистрировали в каждой точке кривой отражения рентгеновских лучей при сканировании угла падения в области ПВО для воды.

Формирование монослоя легочного сурфактанта. Для проведенных исследований был выбран Сурфактант БЛ – немодифицированный природный препарат, содержаший весь набор липидов нативного легочного сурфактанта (включая минорные липидные составляющие), а также связанные с сурфактантом гидрофобные белки [25]. Препарат разработан в Российском научном центре радиологических и хирургических технологий им. А.М. Гранова (Санкт-Петербург, Россия). Сурфактант-БЛ представляет собой высокоочищенный природный сурфактант, полученный из измельченных легких крупного рогатого скота. Сурфактант-БЛ разрешен Минздравом РФ для клинического применения с 2000 г. Основным преимуществом этого препарата является близкое сходство липидно-белкового состава с легочным сурфактантом человека, что обеспечивает высокую эффективность Сурфактанта-БЛ при лечении патологий легких не только у новорожденных, но и у взрослых пациентов [26].

Для формирования монослоя препарат Сурфактант-БЛ разводили в хлороформе в концентрации 0.47 мг/мл; раствор наносили на поверхность водной субфазы в ленгмюровской ванне, была использована вода высокой степени очистки (сопротивление более 18 МОм см, Millipore Corp). После испарения растворителя (в течение 15 мин) слой поджимали до давления 25 мН/м. Все измерения проводили при температуре 21°С.

Определение положения наночастиц Аи в монослое легочного сурфактанта. Гидрофильные наночастицы. Раствор гидрофильных наночастиц Au (50 мкл концентрацией 0.01%) распыляли на монослой Сурфактанта-БЛ. Рентгеновские измерения начинали через 1 ч после завершения электрораспыления. Угловые зависимости выхода флуоресценции регистрировали непрерывно в течение 12 ч, всего было записано 17 сканов.

В первых двух сканах из-за изменения количества наночастиц Au у поверхности кривые выхода флуоресценции от атомов золота имели искаженную форму. Только спустя 3 ч после завершения электрораспыления угловая зависимость Аифлуоресценции приняла характер, обусловленный изменением интенсивности волнового поля, причем в течение последующих 9 ч измерений форма кривых выхода Аи-флуоресценции оставалась неизменной. Подчеркнем, что в общей сложности в этих измерениях поверхностное давление монослоя поддерживали постоянным в течение 18 ч, за это время площадь монослоя уменьшилась всего на 2%, что свидетельствует о высокой стабильности сформировавшегося смешанного монослоя наночастиц Аи и Сурфактанта-БЛ.



Рис. 3. Угловые зависимости (а) выхода флуоресценции фосфора (1) и золота (2), зарегистрированные через 3 ч после завершения электронапыления гидрофильных наночастиц золота на монослой Сурфактанта-БЛ (точки – экспериментальные данные, сплошная линия – расчет, наилучшее совпадение, атомы золота распределены в слое толщиной 165 Å, расположенном под липидным монослоем), и расчет (3) в случае, когда ионы золота распределены в слое толщиной 50 Å. На схеме (б) показаны параметры модели, полученные исходя из наилучшего совпадения угловой зависимости выхода Аи-флуоресценции. Энергия падающего пучка 13 кэВ.

На рис. 3 представлена угловая зависимость выхода Аи-флуоресценции, а также угловая зависимость выхода флуоресценции от атомов фосфора, присутствующих в полярных группах молекул фосфолипидов в монослое Сурфактанта-БЛ. Численное моделирование угловых зависимостей выхода флуоресценции было выполнено с использованием рекуррентного формализма, разработанного в [27]. Параметры, соответствующие наилучшему совпадению экспериментальных данных и теории, схематически показаны на вставке рис. 3. Согласно полученным данным покрытые полиэтиленгликолем наночастицы Au адсорбируются под монослоем ДПФХ, по-видимому, благодаря координации эфирных групп полиоксиэтилена (гидрофильных блоков молекул полиэтиленгликоля) с фосфатными группами молекул фосфолипида. Примечательно, что толщина слоя, в котором распределены наночастицы Au (165 Å), оказалась больше номинального диаметра их ядра (50 Å), что можно объяснить агрегацией наночастиц как в процессе электрораспыления, так и в водной субфазе.

В качестве контроля были проведены две дополнительные серии измерений с разным количеством распыляемого раствора гидрофильных наночастиц (20 и 40 мкл) и разным временем измерений (14 и 8 ч). В этих сериях измерения начинали через 4 ч после электрораспыления, когда вся система достигала равновесного состояния. Угловые зависимости Au-флуоресценции, зарегистрированные в обеих дополнительных сериях, оказались идентичными кривым выхода Au-флуоресценции в первой серии. Представленные результаты однозначно указывают, что после электрораспыления гидрофильные наночастицы Au проникают через монослой и адсорбируются у его нижней границы. Важно отметить, что проведенные измерения позволили выявить характерные временные масштабы, определяющие проникновение гидрофильных наночастиц Au в монослой легочного сурфактанта. Процесс протекает относительно медленно – потребовалось ~3 ч, чтобы система достигла равновесия.

Гидрофобные наночастицы золота. Раствор гидрофобных наночастиц Au (40 мкл концентрацией 0.001%) распыляли на монослой Сурфактанта-БЛ. Рентгеновские измерения были начаты через 50 мин после завершения электрораспыления. Угловые зависимости выхода флуоресценции регистрировали непрерывно в течение 10 ч, всего было записано 15 сканов.

В этих измерениях наблюдалось более сложное поведение гидрофобных наночастиц - оказалось, что они проникают в монослой легочного сурфактанта через ряд промежуточных стадий. Было зафиксировано три различных типа кривых Аи-флуоресценции, соответствующих выхода трем различным положениям наночастиц по отношению к монослою: кривая первого типа наблюдалась в сканах 2 и 3 (рис. 4, кривая 1); второй тип – 10 идентичных кривых выхода Аи-флуоресценции, полученных в сканах 5-14 (кривая 2); третий тип - кривая, зарегистрированная в последнем скане 15 (кривая 3). Угловые зависимости интенсивности Аи-флуоресценции, полученные в сканах 1 и 4, имели искаженную форму.



Рис. 4. Угловые зависимости (а) выхода Аи-флуоресценции, зарегистрированные через 1 ч 40 мин (*1*), 3 ч 40 мин (*2*) и 10 ч 20 мин (*3*) после завершения электронапыления гидрофобных наночастиц золота на монослой Сурфактанта-БЛ (точки – экспериментальные данные, сплошные линии – расчет, наилучшее совпадение). На схеме (б) показаны параметры модели, полученные исходя из наилучшего совпадения угловых зависимостей выхода Аu-флуоресценции. Энергия падающего пучка 13 кэВ.

В модельных расчетах гидрофобные наночастицы Аи рассматривали как одиночные объекты, распределенные по монослою. В рамках такой модели предполагается, что электрическое поле не изменяется в присутствии наночастиц Au и его интенсивность зависит только от параметров липидного монослоя (электронной плотности и толщины). Наилучшее совпадение расчетных кривых с экспериментальными было получено для трех различных положений наночастиц Au, схематически показанных на рис. 4. Нетрудно заметить общую тенденцию в изменении положения наночастиц – их часть, возвышающаяся над гидрофобной областью монослоя, со временем уменьшалась, а нижняя часть наночастиц опускалась в водную субфазу, т.е. наночастицы все глубже погружались в монослой.

Отметим, что в этих измерениях поверхностное давление поддерживали постоянным в общей сложности более суток, за это время площадь монослоя постепенно уменьшалась до минимального значения, после чего поверхностное давление упало до 19 мН/м. Наблюдаемые изменения можно объяснить дестабилизацией монослоя, вызванной напряжениями из-за встраивания в него наночастиц Au.

В экспериментах с гидрофобными наночастицами Au, так же как и с гидрофильными, были проведены две дополнительные серии измерений разной продолжительности (8 и 12 ч) с разным количеством распыляемого раствора (50 и 30 мкл). Измерения начинали через 50 мин после завершения распыления. Равновесие достигалось через 5 ч после окончания распыления. Оказалось, что после достижения системой равновесия форма кривых выхода Au-флуоресценции, зареги-

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 67 № 6 2022

стрированных в двух дополнительных сериях, совпадает с кривой *3* из первой серии измерений выхода Au-флуоресценции. На основании этих экспериментальных данных можно сделать заключение, что равновесное положение гидрофобных частиц соответствует позиции *3* на рис. 4. Различное поведение гидрофобных наночастиц, наблюдаемое в первой серии и в двух дополнительных сериях измерений, можно объяснить различиями в режиме электрораспыления. Повидимому, в первой серии при электрораспылении образовывались капли с низкой кинетической энергией, что замедляло процесс проникновения наночастиц в монослой Сурфактанта-БЛ.

Обобщая данные СРВ-измерений, можно сделать заключение, что во всех проведенных экспериментах наблюдалось накопление наночастиц Au в монослое легочного сурфактанта. Гидрофильные наночастицы проникали сквозь монослой и адсорбировались у его нижней границы. Гидрофобные наночастицы встраивались в гидрофобную область монослоя. Полученные результаты помогают глубже понять молекулярные механизмы токсического действия природных и антропогенных наноаэрозолей на дыхательную систему. Действительно, накапливаясь в монослое легочного сурфактанта, наночастицы могут оказывать заметное влияние на его физико-химические свойства.

2.2. Метод рентгеновской спектроскопии поглощения в геометрии ПВО для исследований на поверхности жидкости

Метод рентгеновской спектроскопии поглощения для исследования локального атомного строения вещества основан на изучении тонкой структуры спектров поглощения рентгеновских лучей, которая включает в себя протяженную тонкую структуру (EXAFS – Extended X-ray Absorption Fine Structure) и околокраевую тонкую структуру (XANES – X-ray Absorption Near Edge Structure). Этот метод позволяет получать структурную информацию в непосредственной близости от поглощающего атома, т.е. внутри сферы радиусом 5-6 Å. По данным рентгеновской спектроскопии поглощения удается определить координацию атома металла: количество и тип окружающих атомов, симметрию координационного полиэдра, а также межатомные расстояния с точностью, сопоставимой с точностью метода рентгеноструктурного анализа для небольших молекул. Метод также дает информацию об электронной структуре поглощающего металла – степени окисления и спиновом состоянии. Кроме того, он позволяет исследовать атомы металла с заполненной или пустой электронной *d*-оболочкой (Zn, Са) или атомы неметаллов (Se). Еще одно преимущество рентгеновской спектроскопии поглощения связано с возможностью измерения спектров не только кристаллических, но и аморфных образцов, а также растворов. Особый интерес для изучения объектов с крайне низкой концентрацией поглощающих атомов представляют измерения XANES-спектров в условиях ПВО с регистрацией интенсивности характеристической рентгеновской флуоресценции. Благодаря резкому снижению интенсивности фонового рассеяния в условиях ПВО в такой геометрии удается заметно увеличить отношение сигнал/шум, что позволяет регистрировать предельно слабый спектроскопический сигнал от ультратонких биоорганических пленок.

Захватывающие перспективы для фундаментальных и прикладных исследований в области биомедицинских наук открывают применение метода рентгеновской спектроскопии поглощения для изучения механизмов образования двумерных супрамолекулярных белковых ансамблей на межфазных границах. Проблема самоорганизации белков на поверхностях различных микрои наноструктур в клетке является ключом к пониманию многих жизненно важных метаболических реакций и сигнальных процессов, происходящих в цитоплазме в норме и патологии. Кроме того, большое значение имеет возможность получать информацию о некристаллических белковых наносистемах в условиях, приближенных к физиологическим условиям функционирования белковых макромолекул.

Первые исследования с помощью рентгеновской спектроскопии поглощения на жидкой поверхности представлены в работе [28], посвященной изучению взаимодействия монослоя жирной кислоты с ионами металла (марганец), присутствующими в водной субфазе. XANES-спектры для белковых макромолекул, организованных в виде монослоя на поверхности жидкой субфазы, были впервые получены в [6, 7]. Было экспериментально обнаружено явление формирования однотипных центров связывания цинка в неродственных белках (гемоглобине, щелочной фосфатазе и Е3-лигазе паркин). В настоящем разделе представлены результаты исследований, посвященных изучению локальной геометрии ионов церия, адсорбированных под монослоем жирной кислоты.

Исследования процессов изменения валентного состояния церия на межфазной границе воздухжидкость. Лантаноиды обладают уникальными магнитными и фотофизическими свойствами, что делает их особенно перспективными для применения в молекулярной электронике. Для получения планарных наноструктур на основе лантаноидов весьма эффективным оказался метод Ленгмюра-Блоджетт, когда упорядоченные монослои амфифильных молекул, сформированные на поверхности раствора солей лантаноидов, переносят на твердую подложку [29]. В этом случае на относительно больших площадях удается получить многослойные высокоупорядоченные металлоорганические пленки, в которых ионы металлов образуют моноатомные слои, отделенные друг от друга углеводородными радикалами амфифильных молекул длиной несколько нанометров. Это позволяет создавать двумерные магнитные материалы, в которых расстояния между ионами металлов вдоль слоя и перпендикулярно слою различаются почти на порядок. Развитие методов нанодиагностики таких структур представляет значительный интерес как для фундаментальных исследований, так и для широкого спектра технологических применений [30].

Метод рентгеновской спектроскопии поглощения широко используют для определения типа координации лантаноидов в растворах [31, 32]. Чаще всего получение структурной информации из анализа EXAFS-спектров затруднено из-за доминирующего вклада ближайших атомов кислорода и низкой симметрии в дальних координационных сферах [33]. В случае окружения атома лантаноида органическими молекулами метод рентгеновской спектроскопии поглощения позволяет получать информацию о типе координации путем определения координационных чисел для сфер с радиусами, характерными для каждого типа взаимодействия атома металла с органическими молекулами [34].

Формирование монослоя жирной кислоты на поверхности раствора нитрата церия. На поверхность водного раствора соли Ce(NO₃)₃ · 6H₂O (концентрация 3 мМ) наносили раствор арахиновой кислоты в хлороформе (концентрация 0.6 мг/мл). После испарения хлороформа слой поджимали до давления $\pi = 20$ мH/м, рентге-



Рис. 5. Расчетные угловые зависимости выхода Се-флуоресценции от монослоя арахиновой кислоты, сформированного на поверхности раствора соли Ce(NO_3)₃ · 6H₂O: 1 – наилучшее совпадение; 2 – расчет для ионов, присутствующих в слое толщиной 5 Å, расположенном на расстоянии 27 Å от границы воздух—монослой; 3 – расчет для ионов, равномерно распределенных в объеме водной субфазы. Энергия падающего пучка 6 кэВ.

новские измерения проводили в режиме поддержания постоянного поверхностного давления. Для приготовления всех растворов была использована вода высокой степени очистки (сопротивление более 18 МОм см), полученная на установке Millipore Corp.

Рентгеновские измерения на станции "Структурное материаловедение". Рентгеновские спектры для соли Ce(NO₃)₃ · 6H₂O вблизи *L*-края поглощения были получены на станции "Структурное материаловедение" КИСИ [35]. Спектры поглощения регистрировали в режиме "пропускания", т.е. измеряли интенсивность рентгеновского излучения до и после образца. Для измерения интенсивности рентгеновского пучка использовали газонаполненные ионизационные камеры.

Рентгеновские измерения на станции "Ленгмюр". Рентгеновские спектры поглощения для водного раствора соли $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, а также для монослоя арахиновой кислоты, сформированного на растворе соли $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, были получены на станции "Ленгмюр" КИСИ. Измерения проводили в геометрии ПВО. Угол падения на поверхность водой субфазы составлял 0.8 от критического угла ПВО для воды. Спектры поглощения регистрировали во флуоресцентной моде с использованием многопроходной методики. В таких измерениях коэффициент поглощения восстанавливают из модуляции интенсивности выхода флуоресценции от поглощающего атома. Каждый спектр представляет собой сумму семи единичных спектров, записанных в многопроходном режиме в одинаковом диапазоне. Регистрацию флуоресцентного сигнала осуществляли с помощью кремниевого дрейфового энергодисперсионного детектора Vortex EX-90.

Предварительные измерения методом СРВ позволили получить информацию о распределении ионов церия под монослоем арахиновой кислоты. Анализ полученных экспериментальных данных показал, что выход флуоресценции от церия представляет собой сумму двух вкладов: от ионов, присутствующих в тонком слое у поверхности (рис. 5, кривая 2), и ионов, равномерно распределенных в объеме водной субфазы (рис. 5, кривая 3). Из сравнения представленных на рис. 5 расчетных кривых хорошо видно, что в области малых углов $\theta < \theta_{C}$ вклад от ионов, присутствующих в субфазе, пренебрежимо мал, поэтому для измерений рентгеновских спектров поглощения был выбран угол 0.80_с. Это позволило разделить вклад от ионов, присутствующих в объеме водной субфазы, и ионов, адсорбированных в тонком слое у нижней границы монослоя арахиновой кислоты. Толщина и положение этого слоя были определены исходя из наилучшего совпадения расчетных кривых с экспериментальными данными. Согласно этим данным ионы церия присутствуют в слое толщиной 5 Å, который расположен на расстоянии 27 Å от границы воздухмонослой.



Рис. 6. Данные рентгеноспектрального эксперимента для соли Ce(NO₃)₃ · 6H₂O: а – XANES-спектры; б – осциллирующие части спектров EXAFS и их подгонка; в – фурье-трансформанты спектров EXAFS и их подгонка: 1 – монослой арахиновой кислоты, сформированный на поверхности раствора соли, 2 – кристалл, 3 – водный раствор соли. Сплошные линии – расчетные EXAFS-спектры, пунктирные линии – экспериментальные данные.

ХАNES-измерения для тонкого слоя церия, сформированного под монослоем арахиновой кислоты на поверхности водной субфазы, проводили непрерывно в течение 5 ч. На протяжении всего времени измерений форма XANES-спектров не менялась, что указывает на сохранение степени окисления ионов церия, адсорбированных под монослем арахиновой кислоты, несмотря на продолжительное пребывание вблизи границы раздела воздух—вода.

Анализ данных рентгеновской спектроскопии поглощения. Рентгеновские спектры поглощения обрабатывали путем стандартных процедур выделения фона, нормирования на величину скачка поглощения и выделения атомного поглощения μ_0 , после чего проводили фурье-преобразование выделенного ЕХАFS-спектра в интервале волновых векторов фотоэлектронов k от 2.5 до 9.5 Å⁻¹ с весовой функцией k^2 . Параметры ближайшего окружения иона металла в исследованных соединениях определяли нелинейной подгонкой параметров соответствующих координационных сфер

при сопоставлении расчетных данных с экспериментальными EXAFS-спектрами, выделенными из полного спектра поглощения методом фурьефильтрации. Указанную процедуру проводили с использованием пакета программ Larch [36]. Необходимые для построения модельного спектра фазы и амплитуды рассеяния фотоэлектронной волны рассчитывали по программе FEFF8 [37].

На рис. 6 представлены рентгеновские спектры поглощения для соли $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, водного раствора соли $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, а также монослоя арахиновой кислоты, сформированного на растворе соли $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$. Спектры нормированы на единичный скачок поглощения и построены в зависимости от энергии падающих фотонов. Все три спектра имеют форму, типичную для зарядового состояния Ce^{3+} , что указывает на сохранение степени окисления церия в водном растворе и при взаимодействии с функциональными группами молекул арахиновой кислоты. При сравнении экспериментальных данных XANES (рис. 6) хорошо видно, что спек-

тральные особенности всех трех серий измерений не претерпевают существенных изменений. Важное отличие спектра для монослоя арахиновой кислоты, сформированного на растворе соли $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, состоит в заметном увеличении интенсивности белой линии, что позволяет сделать заключение о более высокой степени упорядочения в локальном окружении атомов церия, адсорбированных из раствора на монослое арахиновой кислоты.

Для определения изменений в локальном атомном окружении металла был проведен анализ протяженной части рентгеновского спектра поглощения. На рис. 6 показаны осциллирующие части EXAFS-спектров и их фурье-трансформанты. Подгонка спектра EXAFS для соли Ce(NO₃)₃. · 6H₂O выполнена с использованием литературных данных для кристаллической структуры $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$: на фурье-трансформанте наблюдаются два основных пика при R = 2.0 и 3.3 Å [38]. Первый пик соответствует 10 атомам кислорода: шесть атомов кислорода относятся к трем нитрогруппам, четыре атома входят в состав молекул воды. Вклад трех атомов азота нитрогрупп. которые расположены на расстоянии ~3.2 Å, перекрывается высокоинтенсивным первым пиком. Второй пик, расположенный при R = 3.3 Å, представляет собой сумму вкладов трех атомов кислорода нитрогрупп и многократных путей рассеяния [39]. При моделировании использовали параметры кристаллической структуры $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ [40]. Многократные пути рассеяния, учтенные в расчетах, соответствовали координационным числам, пропорциональным количеству атомов азота во второй координационной сфере. Уточнение параметров Дебая-Валлера и радиусов координационных сфер проводили с использованием одних и тех же переменных для всех многократных путей. Как видно из рис. 6в, расчеты хорошо согласуются с экспериментальными данными. Незначительные различия объясняются большим количеством многократных путей рассеяния, что требует варьирования большого количества параметров и значительно усложняет подгонку EXAFS-спектров.

При анализе EXAFS-спектров для водного раствора соли церия и монослоя арахиновой кислоты, сформированного на растворе соли $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, варьировали все параметры модели. Значения параметров, которые были определены исходя из наилучшего совпадения расчетных и экспериментальных данных, представлены в табл. 2. Согласно полученным результатам в водном растворе в первой координационной сфере наблюдается уменьшение радиуса и координационной сфере координационное число осталось без изменений: удовлетворительного совпадения расчет-

Таблица 2. Параметры локального атомного окружения, определенные из анализа EXAFS-спектров: координационные числа (N), межатомные расстояния (R) и параметры Дебая–Уоллера (σ^2)

Путь рассеяния	Ν	<i>R</i> , Å	$\sigma^2, Å^2$		
Се(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O, кристалл					
Ce–O	10.0	2.58	0.010		
Ce–N	3.0	3.23	0.003		
Ce–O	3.0	4.54	0.003		
Ce–O–N	12.0	4.12	0.06		
Ce-N-O-N	6.0	4.12	0.06		
Ce-N-O-O	12.0	4.36	0.06		
Се(III), раствор					
Ce–O	8.6	2.55	0.008		
Ce–N	3.1	3.23	0.003		
Ce–O	3.1	4.23	0.003		
Ce–O–N	12.4	4.05	0.08		
Ce-N-O-N	6.2	4.05	0.08		
Се-N-О-О	12.4	4.33	0.08		
Се, монослой арахиновой кислоты					
Ce–O	8.7	2.53	0.008		
Ce-N/C	4.1	3.22	0.003		
Ce–O/C	4.1	4.15	0.003		
Ce–O–N	16.4	4.03	0.024		
Ce-N-O-N	8.2	4.03	0.024		
Ce-N-O-O	16.4	4.11	0.024		

ных и экспериментальных данных удалось добиться только с учетом трех атомов азота на расстоянии 3.23 Å от атома церия, что свидетельствует о сохранении координации трех нитратных групп вокруг атомов церия при растворении $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ в воде. Более далекие координационные сферы претерпевают существенную перестройку — изменяются расстояния до церия и увеличивается параметр Дебая—Валлера. На основании этих данных можно сделать предположение об изменении ориентации нитрогрупп относительно церия из-за взаимодействия с молекулами растворителя, в данном случае это молекулы воды.

Анализ EXAFS-спектров, полученных для монослоя арахиновой кислоты, сформированного на растворе нитрата церия, был выполнен с использованием той же модели, что и для водного раствора нитрата церия. При сравнении результатов этих измерений хорошо видны отличия, воз-



Рис. 7. Экспериментальные XANES-спектры вблизи *L*-края поглощения церия для монослоя арахиновой кислоты, сформированного на поверхности водного раствора соли $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$.

никающие на фурье-трансформанте EXAFSспектров монослоя арахиновой кислотой, - заметный рост пика при R = 3.3 Å. Оказалось, что ближайшее локальное атомное окружение церия состоит из восьми-девяти атомов кислорода в первой координационной сфере, причем ее радиус на 0.02 Å короче по сравнению с водным раствором соли. Во второй координационной сфере находятся четыре атома азота или углерода, расстояние до церия совпадает с расстоянием в водном растворе. Радиусы более далеких координационных сфер меньше, что указывает на более тесное взаимодействие церия с локальным окружением. Существенное уменьшение параметра Дебая-Валлера в случае многократных путей рассеяния для монослоя арахиновой кислоты по сравнению с водным раствором нитрата церия может свидетельствовать о более сильной связи церия с нитрогруппами или карбоксильными группами арахиновой кислоты. Такие изменения могут быть связаны с упорядочением локального атомного окружения церия. Это предположение косвенно подтверждается резким ростом интенсивности "белой линии" в спектре для монослоя

арахиновой кислоты, сформированном на растворе нитрата церия (рис. 6). Взаимодействие молекулы арахиновой кислоты и церия может осуществляться через карбоксильную группу. Однако координация атома церия нитро- и карбоксильной группами практически одна и та же, поэтому методом рентгеновской спектроскопии поглощения практически невозможно разделить вклад нитрогрупп от вклада карбоксильных групп арахиновой кислоты. Достоверно удается установить, что суммарное количество нитрогрупп и/или карбоксильных групп равно четырем, т.е. как минимум одна карбоксильная группа арахиновой кислоты участвует в координации церия. Отметим, что экспериментальные EXAFS-спектры удалось описать без использования путей рассеяния типа Ce-Ce короче 4 Å, что указывает на отсутствие тесного взаимодействия атомов металла, как, например, в [40].

Возможности рентгеновской спектроскопии поглощения для исследований *in situ* физико-химических процессов, протекающих на межфазной границе воздух—жидкость, были продемонстрированы в серии измерений, в которых на-

блюдалось изменение валентного состояния церия, адсорбированного под монослем арахиновой кислоты. Известно, водные растворы соли Ce(NO₃)₃ устойчивы на воздухе. Однако гидрооксил церия(III) имеет тенленцию к окислению и переходу в гидрооксид церия(IV). Для повышения рН в водную субфазу вне области формирования монослоя (за барьером) добавили 2 мл водного раствора гидроксида аммония (концентрация 10%), после чего XANES-спектры измеряли в течение 7 ч. На рис. 7 приведены спектры, полученные в течение последних 3 ч измерений. За счет диффузии повышалось значение рН в субфазе, что в свою очередь инициировало процесс окисления церия. На рисунке хорошо видны постепенное изменение валентности церия и увеличение фракции атомов церия, перешедших в состояние 4+. Таким образом, использование метода рентгеновской спектроскопии поглошения позволило в режиме реального времени наблюдать процесс изменения степени окисления атомов церия, адсорбированных под монослоем арахиновой кислоты.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Благодаря созданию сверхъярких источников синхротронного излучения значительно расширился класс объектов, доступных для рентгеновских исследований: появилась возможность использовать весь арсенал современных прешизионных рентгеновских методов для структурной диагностики таких сложнейших объектов, как слабоупорядоченные биоорганические наносистемы. Развитие инструментальной техники позволило исследователям проводить измерения биоорганических наносистем, сформированных непосредственно на поверхности жилкой субфазы. В таких экспериментах удается в режиме реального времени наблюдать процессы, протекающие в динамических наносистемах на межфазных границах, что открывает новые перспективы для изучения механизмов молекулярной самосборки, лежащих в основе формирования высокоорганизованных биологических объектов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (грант № 0706-2020-0026), а также Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 19-29-12052).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Pershan P.S., Schlossman M.* Liquid Surfaces and Interfaces: Synchrotron X-ray Methods. Cambridge: Cambridge University Press, 2012. 315 p.
- 2. Zheludeva S.I., Novikova N.N., Konovalov O.V. et al. X-Ray Standing Wave Technique: Principles and Ap-

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 67 № 6 2022

plications. New York: World Scientific Publishing, 2013. V. 1. P. 355.

- 3. *Narayanan T., Konovalov O. //* Materials. 2020. V. 13. № 3. P. 752.
- 4. Zheludeva S.I., Kovalchuk M.V., Novikova N.N. // Spectrochim. Acta. B. 2001. V. 56. P. 2019.
- 5. *Wang W., Kuzmenko I., Vaknin D.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. V. 16. P. 13517.
- 6. *Konovalov O., Novikova N.N., Kovalchuk M.V. et al.* // Materials. 2020. V. 13. № 20. P. 4635.
- 7. Новикова Н.Н., Якунин С.Н., Ковальчук М.В. и др. // Кристаллография. 2019. Т. 64. № 6. С. 945.
- *Rapaport H., Kuzmenko I., Kjaer K. et al.* // Synchr. Radiat. News. 1999. V. 12. № 2. P. 25.
- 9. Лидер В.В., Терещенко Е.Ю., Желудева С.И. и др. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтр. исследования. 2004. № 7. С. 5.
- 10. *Rogachev A.V., Novikova N.N., Kovalchuk M.V.* // Langmuir. 2022. V. 38. № 12. P. 3630.
- Daillant J., Gibaud A. X-ray and Neutron Reflectivity: Principles and Applications. Berlin: Springer, 2009. 348 p.
- 12. *Kaganer V.M., Möhwald H., Dutta P. //* Rev. Modern Phys. 1999. V. 71. № 3. P. 779.
- 13. *Новикова Н.Н., Ковальчук М.В., Якунин С.Н. и др. //* Кристаллография. 2016. Т. 61. № 5. С. 824.
- Ковальчук М.В., Кон В.Г. // Успехи физ. наук. 1986. Т. 149. № 5. С. 69.
- Vartanyants I.A., Kovalchuk M.V. // Rep. Prog. Phys. 2001. V. 64. № 9. P. 1009.
- Bloch J., Sansone M., Rondelez F. et al. // Phys. Rev. Lett. 1985. V. 54. P. 1039.
- 17. Zheludeva S., Novikova N., Stepina N. et al. // Spectrochim. Acta. B. 2008. V. 63. P. 1339.
- Abuillan W., Schneck E., Korner A. et al. // Phys. Rev. E. 2013. V. 88. P. 012705.
- 19. Schneck E., Rodriguez-Loureiro I., Bertinetti L. et al. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2017. V. 50. № 10. P. 104001.
- Willson D.F., Chess P.R., Wang Z. et al. The Respiratory Tract in Pediatric Critical Illness and Injury. Springer, 2009. P. 1.
- 21. *Bangham A.D.* // Medical Applications of Liposomes. Elsevier Science, 1998. P. 452.
- 22. *Розенберг О.А.* // Общая реаниматология. 2014. Т. 10. № 4. С. 51.
- 23. Morozov V.N., Kanev I.L., Mikheev A.Y. et al. // J. Aerosol Sci. 2014. V. 69. P. 48.
- 24. Brust M., Walker M., Bethell D. et al. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1994. P. 801.
- 25. Rosenberg O., Seiliev A., Zhuikov A. // Liposome Technology. CRC Press, 2006. P. 343.
- 26. Rosenberg O.A., Bautin A.E., Seiliev A.A. // Int. J. Biomedicine. 2018. V. 8. P. 253.
- 27. Parratt L.G. // Phys. Rev. 1954. V. 95. P. 359.
- Bloch J.M., Yun W.B., Yang X. // Phys. Rev. Lett. 1988.
 V. 61. № 26. P. 2941.
- 29. *Wales D.J., Kitchen J.A.* // Chem. Central J. 2016. V. 10. P. 72.

- Singh A., Mukhopadhyay M.K., Sanyal M.K. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. 2019. V. 31. № 49. P. 495803.
- Bu W., Yu H., Luo G. // J. Phys. Chem. B. 2014. V. 118. № 36. P. 10662.
- 32. Onghena B., Papagni E., Souza E.R. et al. // RSC Adv. 2018. V. 8. P. 32044.
- 33. Gismondi P., Kuzmin A., Unsworth C. et al. // Langmuir. 2022. V. 38. № 1. P. 203.
- 34. *Ellis R.J., Meridiano Y., Chiarizia R. et al.* // Chem. Eur. J. 2013. V. 19. № 8. P. 2663.

- Chernyshov A.A., Veligzhanin A.A., Zubavichus Ya.V. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2009. V. 603. P. 95.
- 36. Newville M. // J. Phys.: Conf. Ser. 2013. V. 430. P. 012007.
- Ankudinov A.L., Ravel B., Rehr J.J. et al. // Phys. Rev. B. 1998. V. 58. P. 7565.
- Beineke T.A., Delgaudio J. // Inorg. Chem. 1968. V. 7. № 4. P. 715.
- 39. *Ferrier M.G., Stein B.W., Bone S.E. et al.* // Chem. Sci. 2018. V. 9. P. 7078.
- 40. Louvel M., Etschmann B., Guan Q. et al. // Nat. Commun. 2022. V. 13. P. 1456.

ДИФРАКЦИЯ И РАССЕЯНИЕ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ

УДК 539.26, 524.1-624

КВАНТОВАЯ ОПТИКА МЕССБАУЭРОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

© 2022 г. В. Л. Носик^{1,*}

¹ Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, Москва, Россия ² Национальный исследовательский ядерный университет "МИФИ", Москва, Россия ³ Национальный исследовательский университет "МИЭТ", Зеленоград, Россия

> **E-mail: nosik@crys.ras.ru* Поступила в редакцию 08.02.2022 г. После доработки 24.03.2022 г. Принята к публикации 24.03.2022 г.

С ростом яркости современных источников синхротронного излучения и рентгеновских лазеров на свободных электронах стало возможным наблюдение нелинейных и квантово-оптических явлений для излучения рентгеновского диапазона. Пиковая интенсивность после фокусировки с помощью изогнутых кристаллов для современных источников достигает величины 10²⁰ Вт/см² и превышает внутриатомные поля. Стали доступны детекторы рентгеновского излучения с квантовой эффективностью, близкой к единице, и разрешением по числу фотонов. Это создало предпосылки для изучения фундаментальных концепций квантовой оптики в рентгеновской части электромагнитного спектра.

DOI: 10.31857/S0023476122060194

ВВЕДЕНИЕ

Сегодня основные концепции лазерной физики все чаще применяются при исследованиях с использованием фотонов, относящихся к вакуумному ультрафиолету и мягкому рентгену. Связано это прежде всего с доступностью современных мощных источников синхротронного излучения (СИ) и рентгеновских лазеров на свободных электронах (РЛСЭ), а также с развитием экспериментов по изучению динамики структурных изменений в кристаллах, наночастицах и одиночных молекулах. При этом мессбауэровские исследования пока находятся в тени, несмотря на появление специализированных ондуляторов и вигглеров, настроенных на генерацию фотонов с энергией, близкой к ядерному переходу. Между тем уникально малая ширина ядерных уровней (4-20 нэВ для изотопа ⁵⁷Fe) приводит к генерации "задержанного" ядерного излучения с характерными временами высвечивания 50-300 нс, что позволяет эффективно "управлять" степенью населенности ядерных уровней.

Отметим, что традиционные радионуклидные мессбауэровские источники достаточно успешно конкурируют с источниками СИ, РЛСЭ, лазерными плазменными и газоразрядными источниками (в основном в области мягкого рентгена) по причине малой стоимости установок, уникально высокой степени монохроматичности спонтанного излучения и генерации одиночных фотонов. Одной из уникальных особенностей "задержанного" ядерного излучения является аномально большая продольная или временная когерентность пучка [1, 2]. Например, для фотонов с энергией 14.4 кэВ, испускаемых без отдачи при радиоактивном распаде ядер ⁵⁷Со, длина продольной когерентности фотона превышает 40 м, в то время как для Европейского РЛСЭ (без учета возможностей монохроматизации излучения из-за самопосева (self-seeding) она составляет 60– 70 нм [3].

Комбинирование высокой яркости и импульсной структуры излучения современных источников СИ, РЛСЭ и когерентных источников "задержанного" ядерного излучения открывает возможности для принципиально новых экспериментов.

Значительные успехи были достигнуты в сужении разброса по энергии для источников СИ [4–7] после создания специализированных синхротронных мессбауэровских источников (СМИ) [8, 9]. Так, СМИ в Европейском центре синхротронного излучения [8] (European Synchrotron Radiation Facility, ESRF) генерирует субпикосекундное импульсное излучение. СМИ с управляемой шириной спектра излучения действует в составе комплекса SPring-8 (Япония) [9].

Несмотря на весь прогресс с ондуляторами, возможности для генерации фотонов в узком спектральном диапазоне вблизи ядерного резонанса все-таки ограничены из-за разброса по

энергии в электронном пучке, конечной длины ондуляторов и других факторов, рассмотрение которых выходит за рамки данной работы. Ниже рассмотрены новые направления фундаментальных научных исследований, которые могут привести к развитию новых технологий или послужить в качестве подтверждения физических теорий.

С точки зрения решения прикладных задач рентгеновское и мессбауэровское рассеяние и дифракция сегодня рассматриваются как один из перспективных вариантов организации среды для решения задач квантовых вычислений и квантовых коммуникаций [10—17].

Одними из особенностей квантовой рентгеновской оптики являются использование одиночных фотонов и возможность вариации параметров системы. Например, в случае изотопа ⁵⁷Fe основное состояние ядра (энергия E_g , момент $I_g = 1/2$) под воздействием внутрикристаллического поля расщепляется на два с проекциями момента $m_g =$ =+1/2, -1/2, а возбужденное (энергия E_e , момент $I_e = 3/2$) — на четыре с проекциями момента $m_e = -3/2, -1/2, +1/2, +3/2.$ Расстояния между уровнями с разными проекциями момента определяются величиной внутрикристаллического поля **H**_{cr}. Как показано в [1], под воздействием внешнего магнитного поля H_{ext} с направлением, отличным от \mathbf{H}_{cr} , за счет сложных поляризационных эффектов меняется не только расстояние между уровнями, но и сами кривые дифракционного отражения. Для дипольного магнитного ядерного возбужденного состояния разрешенными являются переходы с изменением проекции момента на 0, ± 1 . Например, переходы без изменения момента $+1/2 \rightarrow +1/2, -1/2 \rightarrow -1/2$ отвечают одной и той же энергии, и волновые функции этих двух возбужденных состояний могут интерферировать, образуя в зависимости от внешних условий как чистые, так и смешанные состояния. В такой идеальной схеме падающий фотон с энергией $E_e - E_g$ может возбудить оба этих перехода. Под воздействием внешнего магнитного поля **H**_{ext}, произвольно направленного относительно \mathbf{H}_{cr} , эти переходы перестают быть эквивалентными по энергии. Кроме того, следует учитывать, что возбужденное состояние ⁵⁷Fe является смесью переходов М1 и Е2, и электрическое квадрупольное взаимодействие может приводить к дополнительному расщеплению. Эффективность запутывания фотонов в состояниях с разными проекциями магнитного момента ядра (на время жизни возбужденных состояний), их "хранения" в субрадиантных (слабоизлучающих) модах в полостях (см. ниже), а также их последующее извлечение [18-22] становятся основными

критериями для оценки квантово-оптических экспериментов.

Отметим, что создание запутанных фотонных состояний является проблемой и в, казалось бы, хорошо изученном оптическом диапазоне. Например, в [23] запутанное вихревое состояние создавалось на основе поляризации одного фотона и волнового фронта другого.

До последнего времени наблюдение орбитального момента у фотонов в оптическом диапазоне было довольно редким явлением, хотя рентгеновский магнитный циркулярный дихроизм (РМЦД) [24] широко используется для исследования магнитных структур на микроскопическом уровне. Простота экспериментов по измерению РМЦД, основанных на наблюдении разницы в коэффициентах поглощения излучения левой и правой круговой поляризации, обеспечила им популярность при решении разнообразных задач практического материаловедения. Создание специальных циркулярно поляризованных ондуляторов для источников СИ позволило значительно повысить интенсивность поляризованного излучения, что важно для изучения наноразмерных образцов и слабых магнитных сигналов. Отметим, что теоретические основы распространения вихревых лазерных импульсов достаточно хорошо изучены [25].

Геликоидальный (винтовой) волновой фронт [25, 26] является характерным примером структурированного света, а использование фотонов с разными поляризациями (*H* и *V*) — стандартной практикой для формирования фотонов в запутанном квантовом состоянии (бифотонов) в результате спонтанного параметрического рассеяния в нелинейных средах.

В последнее время получены весомые результаты в области применения методов рентгеновской квантовой оптики для изучения новых физических явлений. Достаточно упомянуть параметрическое понижение частоты в режиме Ланжевена [27], формирование слабо и сильно излучающих мод в полостях и электромагнитноиндуцированную прозрачность для определенных мод в резонаторах [28], влияние полости на коллективный сдвиг Лэмба [29], связь квантовых когерентностей и взаимодействия ядерных возбуждений с электромагнитным вакуумом [30], особенности рассеяния мессбауэровских фотонов в многослойных структурах [31].

Также заслуживают внимания работы, посвященные определению фазы в суперпозиционных состояниях в двухуровневых ядерных системах на основе интерферометрии [32], управлению свойствами волновых пакетов резонансных фотонов [33], усилению взаимодействия излучения с ансамблем резонансно поглощающих ядер в периодических структурах [34], методикам изменения спектральной ширины волновых пакетов при использовании нестационарных ядерных поглотителей [35].

Отметим, что описание Раби осцилляций межлу супер- и субралиантными ансамблями ядер в полости [36] практически идентично описанию подавления эффекта Боррманна при ультразвуком воздействии [37]. В этом случае в условиях динамической дифракции Лауэ в кристалле образуются сильно поглощающаяся (суперрадиантная) и слабо поглощающаяся (субрадиантная) моды в силу того, что пучности одной моды находятся между атомарными плоскостями, а другой совпадают с положениями атомов, которые и увеличивают поглошение излучения для такой моды. С проникновением излучения вглубь кристалла (с течением времени) выживает только слабо поглощающаяся мода. Однако резонансные ультразвуковые колебания (квантовое взаимодействие между супер- и субрадиантными модами) все время инициируют суперрадиантную моду. В эксперименте по подавлению эффекта Боррманна это выглядит как резкое уменьшение интенсивности вблизи угла Брэгга, а в случае мессбауэровских полостей – как дополнительные резонансы. Отметим также попытки рассмотреть воздействие акустических колебаний и магнонов на коллективные ядерные состояния и экситоны [17, 38].

С технической точки зрения успехи в области мессбауэровской физики на основе СИ связаны с прогрессом в создании алмазных брэгговских зеркал для фотонов с энергией в диапазоне 10-20 кэВ и коэффициентом обратного отражения более 99% [39], кольцевых резонаторов из брэгговских зеркал и рентгеновских осцилляторов (XFELO) [40, 41]. Успешные эксперименты по генерации пар запутанных фотонов в процессе спонтанного параметрического рассеяния (spontaneous parametric down-conversion), известного также как параметрическая флуоресценция с энергиями 10.5 кэВ [42], открывают возможности для интерференционных экспериментов в рентгеновском диапазоне, в том числе для рентгеновской визуализации без взаимодействия [43].

Такие экспериментальные техники принципиально важны не только для подтверждения квантовой природы света в эффекте Хонга–У– Мандела [44], но и для развития новых методов когерентной визуализации (имиджинга) с временным разрешением менее 100 фс и квантовых вычислений и шифрования.

Основные результаты недавних теоретических исследований в области рентгеновской квантовой оптики обобщены в [4, 45–49]. Отдельно можно отметить работы по управлению населенностями ядерных состояний [46] и генерацией мессбауэровских фотонов под воздействием маг-

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 67 № 6 2022

нитного поля, расщепляющего ядерные уровни с разными проекциями магнитного момента [47]. Управление поляризацией мессбауэровских фотонов позволило продемонстрировать создание ядерных кубитов и выполнение логической операции контролируемого отрицания (C-NOT) [48]. Обзор нелинейно-оптических эффектов в ядрах (двух- и трехфотонное рассеяние и поглощение) дан в [49].

Ключевую роль в теоретических и экспериментальных исследованиях в области рентгеновской квантовой оптики играют низколежащие ядерные уровни изотопа ⁵⁷ Fe с энергией возбуждения около 14 кэВ. Из-за малой ширины ядерных уровней ($\Gamma = 4-20$ нэВ, $\Delta E/E = (2.8-14.2) \times 10^{-12}$) эффективность их возбуждения современными источниками СИ и РЛСЭ, генерирующими излучение в диапазоне энергий $\Delta E/E \sim 10^{-4}-10^{-6}$, достаточно мала. Полную ширину ядерного уровня можно уменьшить за счет выбора кристаллического материала с низким значением коэффициента внутренней электронной конверсии α :

$$\Gamma = \Gamma_0 (1 + \alpha), \tag{1}$$

однако особых успехов в этом направлении пока не наблюдается.

Именно длительное время "высвечивания" ядерных уровней ($\tau_0 = 1/\Gamma_0 = 141$ нс) позволяет создавать относительно долгоживущие запутанные фотонные состояния и проводить логические и квантовые вычисления. Встраивание мессбауэровских изотопов в тонкие слои в рентгеновских полостях позволяет существенно увеличить время жизни возбужденного ядерного состояния за счет меньшей интенсивности поля на ядре для всего набора собственных волноводных мод в резонаторе.

ВОЛНОВЫЕ ПОЛЯ В ПОЛОСТИ

Пусть полость находится под воздействием излучения, состоящего из набора импульсов с переменными амплитудами F_j , и определенными поляризацией \mathbf{e}_j , центральной частотой ω_0 и волновым вектором \mathbf{k}_0 :

$$\mathbf{E}_{in}(\mathbf{r},\omega) = \exp(i\mathbf{k}_0\mathbf{r})\sum_{j=1}^{N}\mathbf{e}_jF_j(\omega-\omega_0).$$
(2)

Пусть полость является плоской пластиной с диэлектрической проницаемостью ε_1 с плоскими слоями резонансного изотопа (рис. 1), влиянием которых на структуру поля в полости можно в первом приближении пренебречь. При рассеянии сохраняется проекция волнового вектора k_{0t} , а при решении уравнения Максвелла можно ис-



Рис. 1. Полость с двумя слоями 57 Fe и геометрия рассеяния. Показаны метастабильный слой $|2\rangle$ и верхнее суперрадиантное состояние $|3\rangle$. Скоростью распада γ_2 можно пренебречь по сравнению с γ_3 .

пользовать разделение на *s*- и *p*-поляризацию. Например, для *s*-поляризации

$$\mathbf{E} = (0, E_y, 0), \quad \mathbf{H} = (H_x, 0, H_z), \quad \mathbf{k}_0 = (k_{0t}, 0, k_{0z}).$$
 (3)

Волновое поле в полости состоит из двух волн с проекциями волнового вектора k_{1z} :

$$E_{y}^{(1)} = A \exp(ik_{1z}z) + B \exp(-i, k_{1z}z),$$

$$k_{1z} = \sqrt{\epsilon_{1} \left(\frac{\omega_{0}}{c}\right)^{2} - (k_{0t})^{2}}.$$
(4)

Поле над и под полостью, где диэлектрическая проницаемость равна ε_0 , можно представить в виде двух приходящих и уходящих от поверхности волн:

$$E_{y}^{(0,2)} = E_{1}^{(0,2)} \exp(ik_{0z}z) + E_{2}^{(0,2)} \exp(-ik_{0z}z).$$
 (5)

С учетом непрерывности компонент $\{E_y\} = \{H_x\} = 0$ на двух границах при z = 0 и z = d, а также взаимосвязи отдельных компонент электромагнитного поля, получим

$$\frac{\omega}{c}H_x = -k_z E_y, \quad \frac{\omega}{c}H_z = k_{0t}E_y. \tag{6}$$

Соотношения между коэффициентами в (4), (5) описываются выражениями

$$\begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = \hat{U} \begin{pmatrix} E_1^{(0)} \\ E_2^{(0)} \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} E_1^{(2)} \\ E_2^{(2)} \end{pmatrix} = \hat{L} \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix}.$$
(7)

Обозначив $\sigma = 1/\rho = k_{0z}/k_{1z}, K_{1,0} = k_{1z,0z}d$, получим

$$\hat{U} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 + \sigma & 1 - \sigma \\ 1 - \sigma & 1 + \sigma \end{pmatrix},$$

$$\hat{L} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} (1+\rho) \exp(i(K_1 - K_0)) & (1-\rho) \exp(-i(K_1 + K_0)) \\ (1-\rho) \exp(i(K_1 + K_0)) & (1+\rho) \exp(i(K_0 - K_1)) \end{pmatrix}.$$

Следующая матрица с равным единице детерминантом (без учета поглощения) связывает напряженности поля над и под полостью:

$$\begin{pmatrix} E_1^{(2)} \\ E_2^{(2)} \end{pmatrix} = \hat{M} \begin{pmatrix} E_1^{(0)} \\ E_2^{(0)} \end{pmatrix}, \quad \hat{M} = \hat{L}\hat{U},$$

$$M_{11,22} = \exp(\pm iK_1) \{\cos(K_0) - i\beta\sin(K_0)\},$$

$$M_{21,12} = \exp(\pm iK_1)i\alpha\sin(K_0),$$

$$\beta = (1 + \sigma^2)/2\sigma, \quad \alpha = (1 - \rho^2)/2.$$

$$(8)$$

Выражение (8) решает проблему определения электромагнитных полей в полости в общем случае. В частном случае отражения плоской волны с амплитудой $E_1^{(0)}$ амплитуда прошедшей волны равна $E_1^{(2)}$, отраженной – $E_2^{(0)}$, а $E_2^{(2)} = 0$.

В случае полости, состоящей из нескольких слоев, легко получить общие выражения для амплитуд поля в каждом слое, используя матричные выражения (8). Пусть для простоты коэффициенты *A*, *B* в (4) являются действительными величинами и определены при помощи матричного метода (8), тогда изменение интенсивности электрического поля в полости по глубине описывается выражением ($k_{1z} = k'_{1z} + ik''_{1z}$):

$$I(z) = \left| E_{y}^{(1)} \right|^{2} = C(z) + 2AB\cos(2k_{1z}'z),$$

$$C = A^{2}\exp(-2k_{1z}''z) + B^{2}\exp(2k_{1z}''z).$$
(9)

Таким образом, интенсивность поля в полости испытывает биения с амплитудой 2*AB* и периодом

$$D = \pi/k_{1z}^{"} \tag{10}$$

на фоне медленно меняющейся амплитуды C(z). Это обстоятельство сильно усложняет аналитические выражения для случая произвольного положения слоя резонансных изотопов, однако компьютерные вычисления достаточно тривиальны. Очевидно, что толщина слоя d должна быть мала по сравнению с D, но достаточно велика для наблюдения макроскопических эффектов при рассеянии излучения с резонансной энергией (альтернативой служит увеличение интенсивности падающего излучения на резонансной частоте).

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 67 № 6 2022

ИНДУЦИРОВАННАЯ ПРОЗРАЧНОСТЬ И КОЛЛЕКТИВНЫЙ СДВИГ ЛЭМБА

Несмотря на малый радиус действия ядерных сил, внутрикристаллическое магнитное поле и внутренняя электронная конверсия оказывают значительное воздействие на положение ядерных уровней и их ширину. Аналогичным образом в большом ансамбле ядер в полости отдельные ядра диполь-дипольно связаны друг с другом через виртуальное вакуумное электромагнитное поле, которое в полости имеет вид набора стоячих волн. С формальной точки зрения это описывается как взаимодействие ядерных возбуждений с виртуальными фотонами, которыми являются собственные моды полости.

Чтобы проиллюстрировать эффект, рассмотрим пару ядер, каждое из которых имеет основное состояние $|g\rangle$ и возбужденное $|e\rangle$. Пусть начальное состояние $|e_1\rangle|g_2\rangle$, т.е. возбуждается первое ядро. Из-за диполь-дипольного взаимодействия возбужденное ядро может не только распасться, но и передавать возбуждение другому ядру, что приводит к неэкспоненциальной динамике распада возбужденного состояния.

Гамильтониан системы двух ядер может быть диагонализирован в базисе симметричного $|S\rangle = (|e_1\rangle|g_2\rangle + |e_2\rangle|g_1\rangle)/\sqrt{2}$ и антисимметричного состояний $|A\rangle = (|e_1\rangle|g_2\rangle - |e_2\rangle|g_1\rangle)/\sqrt{2}$. Одно из этих состояний является сверхизлучающим с ускоренным распадом, а другое – субрадиантным (медленно высвечивающимся) с замедленным распадом. Предположим, что ядра находятся в положениях \mathbf{R}_1 и \mathbf{R}_2 и при поглощении одного фотона с волновым вектором \mathbf{k}_0 происходит возбуждение ядра из основного состояния. Результирующее состояние имеет вид

$$|\mathbf{\varphi}\rangle = \exp(i\mathbf{k}_0\mathbf{R}_1)|\mathbf{e}_1\rangle|\mathbf{g}_2\rangle + \exp(i\mathbf{k}_0\mathbf{R}_2)|\mathbf{e}_2\rangle|\mathbf{g}_1\rangle. \quad (11)$$

Для малого расстояния между атомами $\exp(i\mathbf{k}_0(\mathbf{R}_0 - \mathbf{R}_1)) \sim 1$. В этом так называемом пределе малого объема Дике внешнее поле взаимодействует в основном со сверхизлучающим состоянием $|S\rangle$. При большем расстоянии между резонансными частицами геометрия взаимного расположения частиц относительно \mathbf{k}_0 определяет, возбуждается ли одиночный собственный режим излучения или суперпозиция обоих состояний $|S\rangle$ и $|A\rangle$.

Применение этой аргументации к большому ансамблю из N ядер при диагонализации дает N собственных мод излучения. В случае ансамбля одиночный фотон создает ядерное экситонное состояние

$$\left|E\right\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n=1}^{N} \exp(i\mathbf{k}_{0}\mathbf{R}(n)) S_{+}^{(n)} \left|G\right\rangle, \qquad (12)$$

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 67 № 6 2022

которое проявляет себя через характерную временную зависимость интенсивности высвечиваемого состояния, состоящую из двух экспонент.

Такой подход к описанию возбуждений в полости имеет много общего с традиционным объяснением образования слабо и сильно поглощающихся мод в методе стоячих рентгеновских волн [50]. Различие состоит в том, что в методе стоячих рентгеновских волн регистрируется изменение выхода вторичных процессов от атомов в максимумах и минимумах стоячей волны, а в случае индуцированной прозрачности наблюдаются разные радиационные ширины уровней ансамблей ядер в максимумах и минимумах волноводной моды полости (выражения (9)).

Ансамбль ядер в полости с двумя слоями можно рассматривать как гигантский атом с тремя уровнями с разными значениями коллективного сдвига Лэмба. Сильное пространственное изменение плотности фотонных состояний внутри резонатора открывает возможность настраивать эти свойства путем сдвига слоев внутри резонатора. По сути субизлучательный ансамбль в положении $|A\rangle$ является метастабильным уровнем, время жизни возбужденных ядерных состояний в котором намного больше, чем у сверхизлучательного ансамбля. Эта трехуровневая система, где все уровни связаны через вакуумное электромагнитное поле полости, напрямую соотносится с хорошо известным явлением квантовой оптики не рентгеновского диапазона – электромагнитно индуцированной прозрачностью [51].

В [51] квантовая интерференция индуцируется внешним лазерным полем с частотой Раби Ω_C , настроенным на переход между метастабильным $|2\rangle$ и короткоживущим $|3\rangle$ возбужденными состояниями в трехуровневой системе (рис. 2). Если зондирующее лазерного поле возбуждает переход $|1\rangle \rightarrow |3\rangle$, наблюдается квантовая интерференция Фано [52], которая делает среду почти прозрачной для излучения с почти резонансной частотой. Степень прозрачности ограничена дефазированием атомарной когерентности, возникающей в результате распада состояния $|2\rangle$ [27].

ПРИМЕНЕНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ КОЛЕБАНИЙ ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ МЕССБАУЭРОВСКИХ СПЕКТРОВ

Как указано выше, одной из основных проблем в мессбауэровской оптике является сложность возбуждения уровня с экстремально малой шириной при помощи источников СИ и РЛСЭ. Существенно расширить спектральный диапазон можно, применяя кристаллические пластины, содержащие резонансные изотопы ⁵⁷Fe.



Рис. 2. f-образная схема уровней при проявленном эффекте индуцированной прозрачности: лазерное поле с частотой Раби используется для создания когерентности между метастабильным уровнем $|2\rangle$ и верхним состоянием $|3\rangle$.

Пусть в пластине возбуждаются ультразвуковые колебания с амплитудой **w**, частотой ω_s и волновым вектором K_s

$$\mathbf{u}_s = \mathbf{w}\cos(K_s x - \omega_s t). \tag{13}$$

Известно, что с учетом колебаний кристаллической решетки фактор Лэмба—Мессбауэра, описывающий модифицированную поляризуемость кристалла при дифракционном отражении мессбауэровского излучения с волновым вектором \mathbf{k}_0 ($\mathbf{k}_{\mathbf{h}} = \mathbf{k}_0 + \mathbf{h}$), принимает вид [53, 54]:

$$F\sum_{n,j} \frac{\left(\exp(i\mathbf{k}_0(\mathbf{R}_j+\mathbf{u})\right)_{0n} \left(\exp(-i\mathbf{k}_{\mathbf{h}}(\mathbf{R}_j+\mathbf{u}))\right)_{n0}}{\hbar\omega - E_{s0} - n\hbar\omega_s + i\Gamma/2}, \quad (14)$$

где $\hbar \omega$ – энергия фотона, $E_{ge} = E_e - E_g$ – энергия резонанса, $n\hbar\omega_s$ – энергия *n*-го промежуточного фононного состояния, \mathbf{R}_j – положение отдельного ядра в элементарной ячейке, F – константа. Именно это выражение чаще всего используется для описания диффузного рассеяния на тепловых фононах. Рассеяние мессбауэровского излучения проходит в два этапа: поглощение электромагнитного кванта с волновым вектором \mathbf{k}_0 и испускание кванта с волновым вектором \mathbf{k}_0 и испускание кванта \mathbf{k}_h через промежуток времени ($\tau = \hbar/\Gamma$), много больший периода характерных фононных колебаний. Однако в случае когерентных фононов (13) конечным состоянием фотона может быть любое из состояний с волновым вектором $\mathbf{k}_{ha} = \mathbf{k}_h + mK_s$ в соответствии с разложением

$$e^{-i\mathbf{k}_{\mathbf{h}}\mathbf{u}_{s}} = \sum_{n} i^{n} J_{n}(\mathbf{k}_{\mathbf{h}}\mathbf{w}) \exp[in(K_{s}\mathbf{r} - \boldsymbol{\omega}_{s}t)], \quad (15)$$

где J_n – функция Бесселя *n*-го порядка. С учетом этого выражение для поляризуемости модифици-

руется и фактически отвечает целому набору переходов с энергиями $E_{nm} = E_{s0} + (n+m)\hbar\omega_s$, относительный вклад которых пропорционален $J_n(\mathbf{k_hw})J_m(\mathbf{k_0w})$. Несмотря на то что при малых значениях аргумента ($\mathbf{k}_{0,\mathbf{h}}\mathbf{w} \ll 1$) существенно отличны от нуля только несколько первых функций Бесселя ($n = 0, \pm 1$), вместо одного возбужденного уровня появляется целый набор с разными энергиями.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данном обзоре последних экспериментов по рентгеновской квантовой оптике отражена только часть работ, связанных с применением мессбауэровского ядерного рассеяния. Несмотря на сложности с возбуждением узких ядерных уровней при помощи источников СИ и РЛСЭ, эти работы открывают новые возможности для создания квантовых запутанных фотонных состояний и проведения квантовых вычислений. Очевидно, что на этом пути остается много нерешенных проблем, но возможности создания метастабильных ядерных уровней в полостях позволяют существенно увеличить время, в течение которого квантовый рентгеновский компьютер может быть активным.

Помимо решения прикладных задач мессбауэровские эксперименты позволяют провести проверку основ современных физических теорий. Ярким примером является модификация коллективного сдвига Лэмба в волноводных полостях.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН и при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-29-12043 мк).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Nosik V.L.* // Crystallography Reports. 2002. V. 47. № 1. P. 1.
- Золотоябко Э.В., Иолин Е.М. Когерентное рэлеевское рассеяние мессбауэровского излучения. Рига: Зинатне, 1986. 176 с.
- 3. http://www.xfel.eu/
- Toellner T.S., Alp E.E., Graber T. et al. // J. Synchrotron Rad. 2011. V. 18. P. 183. https://doi.org/10.1107/S090904951003863X
- Heeg K.P., Haber J., Schumacher D. et al. // Phys. Rev. Lett. 2015. V. 114. P. 203601. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.114.203601
- Heeg K.P., Kaldun A., Strohm C. et al. // Science. 2017. V. 357. P. 375. https://doi.org/10.1126/science.aan3512

- Herkommer B., Evers J. // Phys. Rev. Res. 2020. V. 2. P. 023397. https://doi.org/10.1103/PhysRevResearch.2.023397
- Potapkin V., Chumakov A.I., Smirnov G.V. et al. // Phys. Rev. A. 2012. V. 86. P. 053808. https://doi.org/10.1103/PhysRevA.86.053808
- Mitsui T., Masuda R., Seto M., Hirao N. // J. Phys. Soc. Jpn. 2018. V. 87. P. 093001. https://doi.org/10.7566/JPSJ.87.093001
- Liao W.-T., Palffy A., Keitel C.H. // Phys. Rev. Lett. 2012. V. 109. P. 197403. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.109.197403
- Liao W.-T., Palffy A. // Phys. Rev. Lett. 2014. V. 112. P. 057401.
 - https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.112.057401
- Liao W.-T., Keitel C.H., Palffy A. // Sci. Rep. 2016. V. 6. P. 33361. https://doi.org/10.1038/srep33361
- Zhang X., Liao W.-T., Kalachev A. et al. // Phys. Rev. Lett. 2019. V. 123. P. 250504. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.123.250504
- 14. Volkovich S., Shwartz S. // Opt. Lett. 2020. V. 45. P. 2729.
 - https://doi.org/10.1364/OL.382044
- Wong L.J., Kaminer I. // Appl. Phys. Lett. 2021. V. 119. P. 130502. https://doi.org/10.1063/5.0060552
- Strizhevsky E., Borodin D., Schori A. et al. // Phys. Rev. Lett. 2021. V. 127. P. 013603. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.127.013603
- Heeg K., Kaldun A., Strohm C. et al. // Nature. 2021.
 V. 590. P. 401. https://doi.org/10.1038/s41586-021-03276-x
- Kolchin P., Belthangady C., Du S. et al. // Phys. Rev. Lett. 2008. V. 101. P. 103601. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.101.103601
- Donohue J.M., Agnew M., Lavoie J., Resch K.J. // Phys. Rev. Lett. 2013. V. 111. P. 153602. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.111.153602
- Humphreys P.C., Metcalf B.J., Spring J.B. et al. // Phys. Rev. Lett. 2013. V. 111. P. 150501. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.111.150501
- Kwiat P.G., Mattle K., Weinfurter H. et al. // Phys. Rev. Lett. 1995. V. 75. P. 4337. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.75.4337
- 22. *Gilder L*. The Age of Entanglement. New York: Vintage Books, 2008. 299 p.
- Cameron A.R., Cheng S.W.L., Schwarz S. et al. // Phys. Rev. A. 2021. V. 104. P. L051701. https://doi.org/10.1103/PhysRevA.104.L051701
- 24. Wilhelm F., Eloirdi R., Rusz J. et al. // Phys. Rev. B. 2013. V. 88. P. 024424. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.88.024424
- 25. *Kotlyar V.V., Kovalev A.A.* Accelerating and Vortex Laser Beams. Boca Raton, USA: CRC Press. Taylor & Francis Group, 2019. 287 p.

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 67 № 6 2022

- Diffractive Optics and Nanophotonics / Ed. Soifer V.A. Boca Raton, USA: CRC Press. Taylor & Francis Group, 2017. 735 p.
- Shwartz S., Coffee R.N., Feldkamp J.M. et al. // Phys. Rev. Lett. 2012. V. 109. P. 013602. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.109.013602
- 28. Rohlsberger R., Wille H.-C., Schlage K., Sahoo B. // Nature. 2012. V. 482. P. 199. https://doi.org/10.1038/nature10741
- 29. Rohlsberger R., Schlage K., Sahoo B. et al. // Science. 2010. V. 328. P. 1248. https://doi.org/10.1126/science.1187770
- Heeg K.P., Wille H.-C., Schlage K. et al. // Phys. Rev. Lett. 2013. V. 111. P. 073601. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.111.073601
- Shakhmuratov R., Vagizov F., Kocharovskaya O. // Phys. Rev. A. 2013. V. 87. P. 013807. https://doi.org/10.1103/PhysRevA.87.013807
- Heeg K.P., Ott C., Schumacher D. et al. // Phys. Rev. Lett. 2015. V. 114. P. 207401. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.114.207401
- Heeg K.P., Haber J., Schumacher D. et al. // Phys. Rev. Lett. 2015. V. 114. P. 203601. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.114.203601
- Haber J., Schulze K.S., Schlage K. et al. // Nat. Photon. 2016. V. 10. P. 445. https://doi.org/10.1038/nphoton.2016.77
- Heeg K.P., Kaldun A., Strohm C. et al. // Science. 2017. V. 357. P. 375. https://doi.org/10.1126/science.aan3512
- Haber J., Kong X., Strohm C. et al. // Nat. Photon. 2017. V. 11. P. 720. https://doi.org/10.1364/JOSAB.377328
- Nosik V.L. // J. Phys. IV Colloque C2. Suppl. J. Phys. III. 1994. V. 4. P. c2-225.
- Bocklage L., Gollwitzer J., Strohm C. et al. // Sci. Adv. 2021. V. 7. P. eabc3991. https://doi.org/10.1126/SCIADV.ABC3991
- Shvyd'ko Yu., Stoupin S., Blank V. et al. // Nat. Photon. 2011. V. 5. P. 539. https://doi.org/10.1038/NPHOTON.2011.197
- Chen J., Tomov I.V., Er A.O., Rentzepis P. // Appl. Phys. Lett. 2013. V. 102. P. 173101. https://doi.org/10.1117/2.1201307.004947
- Kim K.-J., Shvyd'ko Yu., Reicher S. // Phys. Rev. Lett. 2008. V. 100. P. 244802. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.244802
- 42. *Strizhevsky E., Borodin D., Schori A. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2021. V. 127. P. 013603. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.127.013603
- 43. White A.G., Mitchell J.R., Nairz O., Kwiat P.G. // Phys. Rev. A. 1998. V. 58. P. 605. https://doi.org/10.1103/PhysRevA.58.605
- 44. Hong C.K., Ou Z.Y., Mandel L. // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 59. P. 2044. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.59.2044

- Röhlsberger R., Evers J., Shwartz S. // Synchrotron Light Sources and Free-Electron Lasers: Accelerator Physics, Instrumentation and Science Applications / Eds. Jaeschke E.J. et al. Springer International Publishing Cham., 2020. P. 1399. https://doi.org/10.1007/978-3-030-23201-6 32
- Liao W.-T., Palffy A., Keitel C.H. // Phys. Lett. B. 2011.
 V. 705. P. 134. https://doi.org/10.1016/j.physletb.2011.09.107
- Liao W.-T., Palffy A., Keitel C.H. // Phys. Rev. Lett. 2012. V. 109. P. 197403. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.109.197403
- 48. Gunst J., Keitel C.H., Palffy A. // Sci. Rep. 2016. V. 6. P. 25136. https://doi.org/10.1038/srep25136

- 49. *Li T., Wang X.* // J. Phys. G. 2021. V. 48. P. 095105. https://doi.org/10.1088/1361-6471/ac1712
- 50. Ковальчук М.В., Желудева С.И., Носик В.Л. // Природа. 1997. № 2. С. 54.
- Fleischhauer M., Imamoglu A., Marangos J.P. // Rev. Mod. Phys. 2005. V. 77. P. 633. https://doi.org/10.1103/RevModPhys.77.633
- 52. Fano U. // Phys. Rev. 1961. V. 124. P. 1866.
- 53. *Afanas'ev A.M., Kagan Yu. //* Acta Cryst. A. 1967. V. 24. P. 164.
- 54. Афанасьев А.М., Каган Ю. // ЖЭТФ. 1967. Т. 25. С. 124.

ДИФРАКЦИЯ И РАССЕЯНИЕ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ

УДК 548.732

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ КРУГОВОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ В ДИФРАКЦИОННЫХ И СПЕКТРАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЯХ НЕЦЕНТРОСИММЕТРИЧНЫХ КРИСТАЛЛОВ

© 2022 г. Е. Н. Овчинникова¹, К. А. Козловская^{1,*}, В. Е. Дмитриенко², А. П. Орешко¹

¹ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

² Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, Москва, Россия *E-mail: kozlovskaya@physics.msu.ru

С-тип. кодоvsкауа @physics.msu.ru Поступила в редакцию 04.02.2022 г. После доработки 04.02.2022 г. Принята к публикации 18.03.2022 г.

Рассмотрены возможности, которые дает использование рентгеновского излучения с круговой поляризацией в геометрии пропускания и дифракции для изучения свойств нецентросимметричных кристаллов: электронных состояний, оптической активности, абсолютной хиральности и распределения хиральных доменов в мультиферроиках.

DOI: 10.31857/S0023476122060200

введение

Цель настоящей работы – обратить внимание на новые возможности, которые дает использование циркулярно поляризованного рентгеновского излучения для исследования локальных свойств магнитных и нецентросимметричных кристаллов. Постановка задачи проведения таких поляризационных измерений стала актуальной только после появления источников синхротронного излучения, поскольку лабораторные источники принципиально не дают такой возможности. Особенно проблематичным представлялось создание рентгеновского циркулярно поляризованного излучения, которое в оптике видимого диапазона реализуется с помощью четвертьволновой пластинки, что ранее было невозможно в рентгеновском лиапазоне ллин волн. Илея созлания такой пластинки была независимо предложена в [1-3], она основана на использовании линейного двупреломления вблизи областей с дифракционным рассеянием в монокристаллах (подробнее в обзорах [4, 5]). Недостатком таких четвертьволновых рентгеновских пластинок, которые имеются сейчас на многих синхротронных станциях, является то, что они «работают» в определенных интервалах длин волн и требуют тщательной ориентации. Эта проблема отсутствует при использовании специального типа ондуляторов, создающих циркулярную поляризацию излучения, имеющихся на некоторых станциях, например ID12 ESRF [6].

Эффективность использования поляризованного излучения для исследования магнитных структур давно обоснована и успешно применяется. При исследовании магнетизма в кристаллах или наноструктурах особенно востребованным является метод рентгеновского кругового дихроизма **XMCD** (X-ray Magnetic Circular Dichroism) на L₂₃-краях переходных металлов [6–10]. Благодаря использованию правил сумм [11-13] измерение коэффициентов поглощения право- и левополяризованных волн, а также их разности (т.е. дихроизма XMCD) позволяет отдельно изучать спиновый и орбитальный вклады в магнитный момент атома. В антиферромагнетиках направление антиферромагнитной оси может быть определено с помощью XMLD (X-ray Magnetic Linear Dichroism) с использованием зависимости коэффициента поглощения от угла между вектором поляризации излучения и выделенным антиферромагнитной осью направлением [14]. Создание пучков с малым размером позволило проводить визуализацию распределения магнитных доменов по поверхности образца, изучать связь между доменами в разных слоях многослойных пленок [15], а также использовать циркулярную поляризацию синхротронного излучения в микроскопии магнитных наноструктур [16]. Еще более перспективным является использование для этих целей когерентного рентгеновского излучения [17].

Циркулярно поляризованное рентгеновское излучение дает большие перспективы и для исследования распределения доменов с разной хиральностью. Определение абсолютной хирально-

сти вещества является достаточно нетривиальной задачей, которая особенно актуальна в биологии и мелицине. Если вешество не является прозрачным для волн видимого диапазона. то необходимо использовать рентгеновское излучение. Давно известный метод аномальной дифракции при ллинах волн. близких к краям поглошения атомов вещества, позволяет решить эту задачу. Однако возможность создания циркулярно поляризованного рентгеновского излучения привела к развитию и других методов. В частности, одним из них является XNCD (X-ray Natural Circular Dichroism), впервые реализованный на станции ID12 ESRF и продемонстрированный на значительном количестве разнообразных объектов, как на неорганических кристаллах, так и на органических [18–20]. Условием для наблюдения XNCD является отсутствие центра симметрии у исследуемого объекта, а также наличие смешанных p-dэлектронных состояний. Использование пучков малого размера позволяет провести визуализацию распределения доменов различной хиральности в том случае, если кристалл является рацемическим, т.е. состоит из одинакового числа правых и левых доменов. В этом случае сигнал от целого объекта может отсутствовать. Такой эксперимент был выполнен на станции ID12 ESRF. Поверхность мультиферроика $RFe_3(BO_3)_4$ сканировалась пучком размером 30 × 30 мкм сначала с правой, а затем с левой круговой поляризацией [21]. Было обнаружено, что знак сигнала кругового дихроизма меняется при сканировании по определенной части кристалла, что означает наличие домена иной хиральности, чем остальная часть сканируемой области. В случае, когда в размер пучка попадают несколько областей разной хиральности, сигнал кругового естественного дихроизма может отсутствовать. Большие перспективы для визуализации нанообъектов имеет использование дифракции когерентного рентгеновского излучения [22].

Поляризационный анализ прошедшего и рассеянного излучения становится все более распространенным. Наиболее часто используются линейные σ- и π-поляризации. Линейный дихроизм использовался в геометрии поглощения, например, для изучения распределения соединений кальция в костной ткани [23]. В области рентгеновских частот эффекты преломления малы, но при энергиях вблизи краев поглощения их необходимо учитывать наряду с изменением поляризации при распространении волн в среде. Обычно эти эффекты не принимались во внимание, но в последнее время достигнут существенный прогресс как в теории, так и в проведении экспериментальных исследований, направленных на создание полноценной поляриметрии в рентгеновской области [24-28].

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КРУГОПОЛЯРИЗОВАННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ В РЕЗОНАНСНОЙ ДИФРАКЦИИ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Изменение поляризации рентгеновского излучения в процессе рассеяния возможно не только вблизи краев поглощения, но и, например, в нерезонансном магнитном рассеянии или при многоволновом отражении. Вблизи краев поглощения амплитуда рассеяния анизотропна, она описывается матрицей размерности 2 × 2 в поляризационных индексах. и в общем случае содержит как диагональные, так и недиагональные элементы [29]. Измерение σσ'-, ππ'- и σπ'-компонент матрицы является обычным делом при исследовании «запрещенных» отражений при энергиях вблизи краев поглощения атомов [30, 31] (здесь $\sigma, \sigma', \pi, \pi'$ – векторы линейных поляризаций падающего и дифрагированного излучения). Такие измерения требуют использования кристалла-анализатора, а также надежного знания поляризации падающего излучения. В качестве анализаторов, как правило, используются кристаллы. в которых имеются отражения с углом Брэгга 45° при нужной энергии излучения. Так как очень редко угол точно равен такой величине, а падающее излучение может содержать примесь ортогональной поляризации, то всегда есть опасность, что измеренный сигнал измеряется не с высокой степенью точности.

Использование кругополяризованного рентгеновского излучения для изучения магнитных свойств вещества также дает интересные результаты, например, в [31–34] оно применялось для исследования свойств мультиффероиков $Ni_3V_2O_8$ и TbMnO₃. Эти вещества обладают как магнитной структурой, так и спонтанной электрической поляризацией.

Использование круговых поляризаций падающего рентгеновского излучения в экспериментах по резонансной дифракции синхротронного излучения продемонстрировало предложенную много лет назад [35] возможность определения абсолютной хиральности кристаллов. В качестве примеров на синхротроне SPring-8 были измерены запрешенные отражения 001 в кварце [36]. Показано различие интенсивности отражений, измеренных с правой или левой круговой поляризациями, что эквивалентно замене на образец противоположной хиральности. Подобное исследование было проведено в кристалле теллура [37], а в [38] дифракция кругополяризованого синхротронного излучения была использована для изучения хирального мотива квадрупольных моментов и его доменной структуры в монокристаллическом образце DyFe₃(BO₃)₄. Для этого дифракционный сигнал снимался при сканировании малым пуч-



Рис. 1. Энергетические спектры отражений типа (110) и (330) (сплошные линии) и спектры кругового дихроизма (пунктирные линии) в кристалле метабората меди CuB_2O_4 при энергиях падающего излучения, близких к *К*-краю поглощения меди.

ком с правой и левой круговыми поляризациями по поверхности кристалла.

Для характеристики различия интенсивности рассеянных волн с двумя ортогональными круговыми поляризациями часто используется понятие параметра асимметрии:

$$k = \frac{I^R - I^L}{I^R + I^L},\tag{1}$$

где I^R – интенсивность рассеяния падающего излучения с правой поляризацией, а I^L – с левой.

Однако это определение плохо применимо при изучении запрещенных отражений, так как при отклонении энергии излучения от края поглощения их интенсивность обращается в нуль. Можно использовать следующее определение для кругового дихроизма в геометрии рассеяния:

$$\Delta I = I^R - I^L. \tag{2}$$

Сигнал дифракционного кругового дихроизма можно представить через компоненты матрицы структурной амплитуды в линейных поляризациях:

$$\Delta I(hkl) = I^{R} - I^{L} =$$

$$= 2[F'_{\pi'\pi}F''_{\pi'\sigma} - F'_{\pi'\sigma}F''_{\pi'\pi} + F'_{\sigma\pi}F''_{\sigma\sigma} - F'_{\sigma\sigma}F''_{\sigma\pi}], \qquad (3)$$

где *F*' и *F*'' – действительная и мнимая части матрицы структурной амплитуды, σ , σ' , π , π' – векторы линейных поляризаций падающего и дифрагированного излучения. Из выражения (3) следу-

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 67 № 6 2022

ет, что круговой дихроизм в дифракционном отражении может присутствовать, только если в рассеянии присутствуют недиагональные члены, описывающие рассеяние с изменением поляризации. В [39] показано, что круговой дихроизм в запрещенном отражении может наблюдаться не только в хиральных кристаллах, но и в любых нецентросимметричных структурах.

На рис. 1 представлены результаты измерения запрешенных отражений 110 и 330 в метаборате меди CuB_2O_4 , измеренные на станции ID12 ESRF. Из рисунка видно, что, хотя отражение 330 является гораздо более сильным, дихроизм в этом отражении мал, тогда как в отражении 110 его величина почти равна величине самого отражения. Это говорит о том, что данный кристалл отражает почти полностью только левополяризованное рентгеновское излучение при энергии падающего излучения вблизи К-края поглощения меди. В работе также измерены азимутальные зависимости энергетических спектров запрешенных отражений и кругового дихроизма. Показано, что полученный набор данных позволяет определить некоторые физические параметры, характеризующие расщепление электронных состояний в кристаллическом поле.

Широкое применение метода, основанного на изучении кругового дихроизма в запрещенных отражениях, ограничено тем, что группа симметрии исследуемой структуры должна быть не-симморфной, хотя многие функциональные



Рис. 2. Рассчитанные интенсивности $I_{\pi\pi}$, $I_{\pi\sigma}$ и $I_{\sigma\pi}$ компонент отражения 202 в кристалле FeTe для энергий падающего излучения, близких к *K*-краю поглощения железа (а); рассчитанные интенсивность отражения 202 с правой поляризацией, а также сигнал кругового дихроизма в отражении 202 (б).

материалы описываются симморфными группами симметрии. В [40] предложено использовать поляризационный анализ для изучения разрешенных отражений. Во многих случаях при энергии вблизи краев поглощения в дифракционном отражении содержится резонансный вклад с измененной поляризацией, но он маскируется гораздо более сильным нерезонансным рассеянием. Одним из путей выделения резонансного вклада в дифракционное отражение является измерение σπ рассеяния с помощью кристалла-анализатора. Кроме того, желательно выбирать достаточно слабые брэгговские отражения. В [41] показано, что измерение энергетических спектров слабых отражений (без анализа поляризации) в титанате стронция SrTiO₃ позволило наблюдать малые (порядка пикометров) атомные смещения при помещении кристалла в электрическое поле.

Впервые величина кругового рентгеновского дихроизма для разрешенного отражении 300 была измерена на станции ID12 ESRF в кристалле оксида цинка ZnO [42]. Точечная группа симметрии этого кристалла 6mm запрещает существование сигнала XNCD, но допускает существование векторного вклада в оптическую активность (вектор Войта—Федорова), который в рентгеновской области частот определяется диполь-квадрупольным мультипольным вкладом в тензор восприимчивости. Выполненное измерение сигнала кругового дихроизма в специально выбранной геометрии позволило обнаружить данный вклад.

Измерение кругового дихроизма разрешенных отражений может быть целесообразно также в тех случаях, когда выделение вклада с измененной поляризацией $\sigma \leftrightarrow \pi$ затруднительно, например, из-за того, что не удается подобрать хороший кристалл-анализатор или поляризация падающего излучения не четко фиксирована. Как следует из выражения (3), сигнал кругового дихроизма представляет собой комбинацию диагональных и недиагональных компонент матрицы амплитуды рассеяния, но не содержит вкладов только от диагональных компонент. Это исключает примесь чисто нерезонансных вкладов в сигнал дихроизма. Кроме того, из-за большого вклада от диагональных компонент сигнал кругового дихроизма может быть достаточно большим, в то время как интенсивность отражения с измененной поляризацией может быть мала. На рис. 2 приведен расчет интегральной интенсивности разрешенного отражения 202 в кристалле с пр. гр Р4/птт, в качестве примера использован кристалл FeTe. На рис. 2а представлен расчет интенсивности $\pi\pi$, $\pi\sigma$ и $\sigma\pi$ компонент отражения 202 (предполагается, что падающее излучение π – поляризовано) при



Рис. 3. Азимутальные зависимости интенсивности отражения 001 в правом и левом изомерах кварца, рассчитанные (два верхних графика) и измеренные с двумя ортогональными круговыми поляризациями при энергии падающего излучения 4.5 КэВ (два нижних графика). Серая и черная линии соответствуют противоположным поляризациям падающего излучения.

энергиях излучения, близких к К-краю поглощения железа (7112 эВ). На рис. 26 показаны интегральная интенсивность отражения 202 лля правой круговой поляризации и разность интенсивности отражения с правой и левой круговыми поляризациями. Расчеты были выполнены с помощью программы FDMNES [43] по методу многократного рассеяния. Из сравнения рис. 2а и 26 видно, что сигнал кругового дихроизма значительно сильнее, чем интенсивность $\sigma \leftrightarrow \pi$ канала рассеяния. Существует, однако, опасность присутствия вклада от линейного дихроизма, но этот вопрос можно решить, измеряя сигнал кругового дихроизма при двух значениях азимутального угла, для которых сигнал имеет противоположный знак.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АБСОЛЮТНОЙ ХИРАЛЬНОСТИ КРИСТАЛЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЦИРКУЛЯРНО ПОЛЯРИЗОВАННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Как упоминалось выше, определение абсолютной хиральности вещества представляет со-

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 67 № 6 2022

бой непростую задачу, для решения которой используются рентгеновские методы в геометрии поглощения и дифракции при энергии падающего излучения вблизи краев поглощения. В [44] предложен и апробирован новый подход к определению абсолютной атомной структуры хиральных кристаллов по азимутальным зависимостям интенсивности многократных отражений (рефлексы Реннингера), измеренных с правой и левой круговыми поляризациями падающего излучения в случае, когда однократное рассеяние рефлекса запрещено (запрещенное отражение). Для отработки методики использованы два кристалла кварца с известными правой и левой конфигурациями. Измерения были выполнены на станции ID12 ESRF. На рис. 3 представлены азимутальные зависимости отражения 001, измеренные с правой и левой круговыми поляризациями на кристалле кварца с правой и левой энантиоморфными конфигурациями. Из рисунка видно, что изменение круговой поляризации падающего излучения приводит к появлению сигнала кругового дихроизма, который меняет знак при замене хиральности образца. Несмотря на кажущуюся сложность данного метода, он имеет огромное преимущество перед другими, так как не требует громоздких квантово-механических вычислений и может быть реализован при любых длинах волн, далеких от краев поглощения атомов вещества.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе показано, что в последние годы создано несколько методов с использованием круговой поляризации рентгеновского излучения в геометрии брэгговской дифракции, которое не только важно для изучения хиральности вещества, но при дальнейшем развитии позволит получить некоторую количественную физическую информацию о расщеплении электронных состояний в кристаллах [39]. Предлагаемые методы могут быть реализованы не только для запрещенных, но и для разрешенных отражений. Однако в последнем случае требуется очень высокая степень круговой поляризации, поскольку даже небольшое количество линейной поляризации может существенно исказить результаты.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 19-52-12029), при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (грант № 075-15-2021-1353). Работа В.Е. Дмитриенко выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках Государственного задания ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Баранова Н.Б., Зельдович Б.Я. // ЖЭТФ. 1980. Т. 79. С. 1779.
- 2. Дмитриенко В.Е., Беляков В.А. // Письма в ЖТФ. 1980. Т. 6. С. 1440.
- 3. Пономарёв Ю.В., Турутин Ю.А. // Кристаллография. 1982. Т. 52. Вып. 1. С. 185.
- Беляков В.А., Дмитриенко В.Е. // Успехи физ. наук. 1989. Т. 158. С. 679.
- Rogalev A., Goulon J., Goulon-Ginet C. et al. // Magnetism and Synchrotron Radiation. Lecture Notes in Physics / Eds. Eric Beaurepaire et al. Berlin; Heidelberg: Springer, 2001. V. 565. P. 60. https://doi.org/10.1007/3-540-44954-x_3
- Rogalev A., Fabrice W., Nicolas J. et al. // Lect. Notes Phys. 2006. V. 697. P. 71. https://doi.org/10.1007/3-540-33242-1 4
- Van Der Laan G., Thole B.T., Sawatzky G.A. et al. // Phys. Rev. B. 1986. V. 34. P. 6529. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.34.6529
- Schtz G., Wagner W., Wilhelm W. et al. // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 58. P. 737. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.58.737

- Schtz G., Frahm R., Mautner P. et al. // Phys. Rev. Lett. 1989. V. 62. P. 2620. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.62.2620
- Chen C.T., Sette F., Ma Y. et al. // Phys. Rev. B. 1990.
 V. 42. P. 7262. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.42.7262
- Thole B.T., Carra P., Sette F. et al. // Phys. Rev. Lett. 1992. V. 68. P. 1943. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.42.7262
- Carra P., Thole B.T., Altarelli M. et al. // Phys. Rev. Lett. 1993. V. 70. P. 694. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.70.694
- 13. *Altarelli M.* // Phys. Rev. B. 1993. V. 47. P. 597. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.47.597
- 14. Van Der Laan G., Arenholz E., Chopdekar R.V. et al. // Phys. Rev. B. 2008. V. 77. P. 1. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.064407
- Nolting A., Scholl J., Stohr J.W. et al. // Nature. 2000. V. 405. P. 767. https://doi.org/10.1038/35015515
- Stöhr J., Wu Y., Hermsmeier B.D. et al. // Science. 1993. V. 259. P. 658. https://doi.org/10.1126/science.259.5095.658
- Duckworth T.A., Ogrin F., Dhesi S.S. et al. // Opt. Express. 2011. V. 19. P. 16223. https://doi.org/10.1364/oe.19.016223
- Alagna L., Prosperi N., Turchini S. et al. // Phys. Rev. Lett. 1998. V. 80. P. 4799. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.80.4799
- Goulon J., Goulon-Ginet C., Rogalev A. et al. // J. Chem. Phys. 1998. V. 108. P. 6394. https://doi.org/10.1063/1.476046
- Goulon J., Rogalev A., Wilhelm F. et al. // J. Exp. Theor. Phys. 2003. V. 97. P. 402. https://doi.org/10.1063/1.476046
- Platunov M.S., Gudim I.A., Ovchinnikova E.N. et al. // Crystals. 2021. V. 11. P. 1. https://doi.org/10.3390/cryst11050531
- 22. Li N., Labat S., Leake S. et al. // ACS Nano. 2020. V. 14. P. 10305. https://doi.org/10.1021/acsnano.0c03775
- Stifler C.A., Wittig N.K., Sassi M. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2018. V. 140. P. 11698. https://doi.org/10.1021/jacs.8b05547
- 24. Lovesey S.W., Collins S.P. // J. Synchrotron Rad. 2001. V. 8. P. 1065. https://doi.org/10.1107/S0909049501007452
- Joly Y., Collins S.P., Grenier S. et al. // Phys. Rev. B. 2012. V. 86. P. 1. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.220101
- 26. Lovesey S.W., Scagnoli V., Dobrynin A.N. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. 2014. V. 26. P. 125504 . https://doi.org/10.1088/0953-8984/26/12/125504
- Lovesey S.W., Collins J.T., Collins S.P. // Phys. Rev. B. 2019. V. 99. P. 1. https://doi.org/10.1088/0953-8984/26/12/125504
- Schmitt A. T., Joly Y., Schulze K.S. et al. // Optica. 2021. V. 8. P. 56. https://doi.org/10.1364/optica.410357

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 67 № 6 2022

- 29. Dmitrienko V.E., Ishida K., Kirfel A. // Acta Cryst. A. 2005. V. 61. P. 481. https://doi.org/10.1107/S0108767305018209
- Collins S.P., Laundy D., Stunault A. // J. Phys.: Condens. Matter. 2001. V. 13. P. 1891. https://doi.org/10.1088/0953-8984/13/9/312
- Fabrizi F., Walker H.C., Paolasini L. et al. // Phys. Rev. Lett. 2009. V. 102. P. 1. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.102.237205
- 32. *Kenzelmann M., Harris A.B., Aharony A. et al.* // Phys. Rev. B. 2006. V. 74. P. 1. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.014429
- Kenzelmann M., Harris A., Jonas S. et al. // Phys. Rev. Lett. 2005. V. 95. P. 1. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.95.087206
- 34. Lawes G., Harris A.B., Kimura T. et al. // Phys. Rev. Lett. 2005. V. 95. P. 1. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.95.087205
- 35. *Dmitrienko V.E.* // Acta Cryst. A. 1983. V. 39. P. 29. https://doi.org/10.1107/S0108767383000057
- Tanaka Y., Takeuchi T., Lovesey S.W. et al. // Phys. Rev. Lett. 2008. V. 100. P. 1. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.145502
- Tanaka Y., Collins S.P., Lovesey S.W. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. 2012. V. 24. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.145502

 Usui T., Tanaka Y., Nakajima H. et al. // Nat. Mater. 2014. V. 13. P. 611. https://doi.org/10.1038/nmat3942

891

- Ovchinnikova E.N., Rogalev A., Wilhelm F. et al. // J. Synchrotron Rad. 2021. V. 28. P. 1455. https://doi.org/10.1107/S1600577521005853
- 40. Овчинникова Е.Н., Дмитриенко В.Е., Козловская К.А. и др. // Письма в ЖЭТФ. 2019. Т. 110. С. 563. https://doi.org/10.1134/s0370274x19200098
- 41. *Richter C., Zschornak M., Novikov D. et al.* // Nat. Commun. 2018. V. 9. P. 1. https://doi.org/10.1038/s41467-017-02599-6
- 42. Goulon J., Jaouen N., Rogalev A. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. 2007. V. 19. P. 156201. https://doi.org/10.1088/0953-8984/19/15/156201
- 43. Bunău O. Ramos A.Y., Joly Y. Crystallography: The FDMNES code // International Tables for Crystallography. V. I. X-ray Absorption Spectroscopy and Related Techniques. 2021. https://doi.org/10.1107/S1574870720003304; http://fdmnes.neel.cnrs.fr
- 44. *Kozlovskaya K., Ovchinnikova E., Kokubun J. et al.* // Crystals. 2021. V. 11. № 1389. P. 1. https://doi.org/10.3390/cryst11111389

ДИФРАКЦИЯ И РАССЕЯНИЕ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ

УДК 548.73

РЕНТГЕНОВСКИЙ ФАЗОВО-КОНТРАСТНЫЙ МИКРОСКОП: ТЕОРИЯ И КОМПЬЮТЕРНЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ

© 2022 г. В. Г. Кон^{1,2,*}

¹ Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", Москва, Россия ² Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, Москва, Россия

> **E-mail: kohnvict@yandex.ru* Поступила в редакцию 29.01.2022 г. После доработки 29.01.2022 г. Принята к публикации 26.02.2022 г.

Теоретически анализируется новый метод рентгеновской микроскопии с использованием синхротронного излучения. Метод использует идею фазового контраста в ближнем поле и идею нанофокусировки с помощью планарной составной преломляющей линзы, которая создает вторичный источник с малым поперечным размером на небольшом расстоянии от образца. Выполнен компьютерный эксперимент по изображению двумерного фотонного кристалла с периодом 0.5 мкм. Разработана универсальная программа для проведения компьютерных экспериментов в области когерентной рентгеновской оптики. Показано, что метод обладает высоким разрешением, локальностью, большой светосилой и слабо чувствителен к поперечному размеру реального источника синхротронного излучения. Экспериментальная установка может иметь небольшие размеры. Можно получить увеличение изображения более чем в 100 раз.

DOI: 10.31857/S0023476122060133

введение

Рентгеновская когерентная оптика широко используется в научных исследованиях с середины 90-х годов прошлого века, после того как появились источники синхротронного излучения (СИ) третьего поколения, первым из которых был европейский источник в г. Гренобле (Франция). Из списка методов, получивших развитие за последние 25 лет, отметим метод фазово-контрастного изображения микрообъектов [1] и метод фокусировки пучка СИ составными преломляющими линзами (СПЛ) [2].

В течение ста лет после открытия рентгеновского излучения в медицине и диагностике материалов использовали методы изображения, основанные на поглощении излучения объектами большого размера без заметного преломления, т.е. изменения траектории лучей. Контраст поглощения объектами малых размеров (менее 50 мкм), состоящими из легких атомов, очень слабый. Когерентное излучение позволяет регистрировать контраст, возникающий при неоднородном преломлении лучей в объекте, если измерять интенсивность СИ на некотором расстоянии от объекта. Сильный контраст можно получить при быстром изменении фазы волны всего лишь на $\pi/4 = 0.785$. Например, в кремнии такой сдвиг фазы при энергии фотонов E = 12.4 кэВ реализуется на толщине 4 мкм вдоль направления пучка СИ. Слабый контраст можно получить на толщинах меньше 1 мкм.

В стандартном методе фазового контраста используется широкий пучок СИ, позволяющий засвечивать большой объем кристалла. Это удобно, например, при изображении микропустот в объеме кристалла карбида кремния [3], когда местоположение объекта внутри образца заранее неизвестно. Из теории следует, что дифракция излучения на объектах с ограниченным поперечным сечением, размер которого *D*, дает принципиально разные изображения в зависимости от расстояния z_1 между объектом и детектором. От расстояния зависит диаметр первой зоны Френеля $D_f = 2(\lambda z_1)^{1/2}$. Здесь и далее $\lambda = hc/E - длина волны$ СИ после прохождения через монохроматор, <math>h – постоянная Планка, c – скорость света.

Если $D \gg D_f$ (ближнее поле), то интенсивность изменяется только на краях объекта, и его поперечный размер можно определить непосредственно. Если $D \ll D_f$ (дальнее поле), то интенсивность излучения, регистрируемая детектором, равна квадрату модуля функции, которая представляет собой преобразование Фурье волновой функции излучения сразу после объекта, дополнительно измененной в процессе интерференции части излучения, рассеянного объектом, и части

излучения, прошедшего мимо объекта. Промежуточный интервал расстояний относят к дифракции Френеля, которая носит более сложный характер.

Дальнее поле рассматривают в методе когерентного дифракционного имиджинга [4]. Для подавления интерференции и увеличения когерентности используют узкий пучок, ограниченный щелью. Очевидно, что для непосредственного определения поперечных размеров микрообъекта наиболее предпочтительно ближнее поле. Однако в этом случае существуют две проблемы. Во-первых, расстояние, на котором выполняется условие ближнего поля, весьма мало и может быть порядка десятых долей миллиметра.

Во-вторых, размер микрообъекта настолько мал, что его невозможно измерить детектором даже с максимально высоким на данный момент разрешением ~0.5 мкм. Следовательно, изображение надо увеличивать. Аналогом фокусирующих линз оптики видимого света являются рентгеновские СПЛ, на основе которых можно создать стандартный микроскоп [5]. Такой микроскоп работает на основе формулы линзы

$$z_0^{-1} + z_1^{-1} = z_f^{-1}$$

где z_0 — расстояние между СПЛ и местом, в котором "изображается" интенсивность СИ, z_1 — расстояние между СПЛ и детектором, установленным после СПЛ, z_f — фокусное расстояние СПЛ. Обычно "изображается" интенсивность СИ на небольшом расстоянии после объекта, но перед СПЛ. Микроскоп способен увеличивать любое неоднородное распределение интенсивности.

Преимуществом указанного метода является то, что изображение получается сразу и с высоким разрешением, которое определяется только размером пучка СИ в фокусе СПЛ. Фактор увеличения, т.е. отношение размера изображения к размеру объекта, $M = z_1/z_0$. С учетом того, что z_0 должно быть больше z_f и фокусное расстояние СПЛ не очень мало, такая схема имеет большой продольный размер.

Так, в [5] $z_0 = 0.25$ м, $z_1 = 6$ м. Удалось получить двумерное изображение фотонного кристалла с периодом 300 нм. Как было теоретически показано позднее [6, 7], фазово-контрастное изображение большого фотонного кристалла сохраняет его периодичность, но само изображение очень быстро меняется с увеличением расстояния после объекта, и даже эффект Тальбота [8] наблюдается на относительно малом расстоянии.

В настоящей работе теоретически исследована другая схема микроскопа, которая значительно проще и компактнее схемы на основе формулы линзы. Для ее успешного применения необходимо иметь нанофокусирующую СПЛ, т.е. пучок в фокусе должен иметь минимально возможные

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 67 № 6 2022

размеры. Такие линзы в настоящее время изготавливают на поверхности кремния методами микроструктурирования (например, [9–11]). Они фокусируют пучок СИ только по одному направлению и называются планарными. Новая схема микроскопа использует стандартную схему фазового контраста в ближнем поле, но в перевернутом виде. Источник и образец устанавливают на малом расстоянии (z_0), а структура получаемого изображения почти не зависит от расстояния до детектора, установленного после образца (z_1). Важным преимуществом такой схемы является то, что размер изображения быстро увеличивается с ростом расстояния z_1 .

Обеспечить указанные условия с помощью реального источника СИ невозможно. Поэтому предлагается использовать вторичный источник, который возникает в фокусе СПЛ. Разрешение такой схемы зависит от размера пучка СИ в фокусе СПЛ и от угловой расходимости СИ после фокусировки.

ОСНОВЫ ТЕОРИИ И ПАРАМЕТРЫ ЧИСЛЕННОГО РАСЧЕТА

Для иллюстрации идеи предлагаемого метода рассмотрим хорошо известную теорию фазового контраста. Когерентное СИ излучают отдельные электроны на орбите, но излучение разных электронов некогерентно. Планарные СПЛ фокусируют излучение только по оси x, поэтому рассмотрим плоскость (x, z). Координату точечного источника обозначим как x_s . Волновую функцию СИ, т.е. напряженность электрического поля после прохождения монохроматора, представим в виде произведения быстрой и медленной функций

$$E(x, x_s, t) = \exp(ikz - i\omega t)A(x, x_s, \omega), \qquad (1)$$

где *t* — время, $k = 2\pi/\lambda$, $\omega = c/k$, медленная функция равна

$$A(x, x_s) = \int dx_0 P(x - x_0, z_1) T(x_0) P(x_0 - x_s, z_0).$$
 (2)

В формуле (2) z_0 и z_1 – расстояния источник– объект и объект-детектор соответственно. Пропагатор Френеля

$$P(x,z) = (i\lambda z)^{-1/2} \exp(i\pi x^2/\lambda z)$$
(3)

позволяет вычислить распространение пучка СИ в пустом пространстве. Он представляет собой поперечную часть сферической волны в параксиальном приближении. Микрообъект описывает трансмиссионная функция

$$T(x) = \exp(-ik[\delta - i\beta]t_0(x)), \qquad (4)$$

где $\delta - i\beta = 1 - n$, n - комплексный коэффициент преломления СИ в материале микрообъекта, $t_0(x) -$ профиль толщины микрообъекта вдоль оси *z* при заданной координате *x*.

Формула (2) имеет наглядный физический смысл. Излучение из точки x_s проходит расстояние z_0 , затем проходит объект. Прохождение расстояния z_1 до детектора учитывается сверткой пропагатора Френеля и волновой функции согласно принципу Гюйгенса—Френеля. Используя математику и свойство пропагатора Френеля (3), это уравнение можно преобразовать к другой форме, а именно:

$$A(x, x_s) = P(x - x_s, z_t)a_i(x_i, z_i),$$
 (5)

$$a_i(x_i, z_i) = \int dx_0 P(x_i - x_0, z_i) T(x_0), \qquad (6)$$

$$z_{t} = z_{0} + z_{1}, \quad z_{i} = z_{0}z_{1}/z_{t},$$

$$x_{i} = (z_{0}/z_{t})[x + x_{s}(z_{1}/z_{0})].$$
(7)

Первый множитель в (5) не влияет на распределение интенсивности и только масштабирует его обратно пропорционально полному расстоянию z_t . А второй множитель зависит от поперечной координаты и расстояния в собственной системе координат изображения.

В стандартных условиях эксперимента на источнике СИ выполняется условие $z_0 \gg z_1$. При этом z_i очень мало отличается от z_1 , лишь немного меньше. Условие ближнего поля можно обеспечить, уменьшая расстояние z_1 . В этом случае координата x, очень мало отличается от реальной координаты x, и изображение не увеличивается. Как уже отмечено выше, такие условия не годятся для изображения микрообъектов. Более привлекательным является обратное условие $z_0 \ll z_1$. В этом случае z_i почти равно z_0 , а $x = (z_t/z_0)x_i$, если $x_s = 0$. То есть условие ближнего поля не зависит от z_1 . Следовательно, изображение примерно сохраняется при увеличении расстояния между объектом и детектором, а вот его размер пропорционален z_1 , и можно добиться весьма сильного увеличения.

Проблема в том, что реальный источник придвинуть близко к образцу невозможно. Более того, размеры его проекции также будут сильно увеличены, что полностью испортит качество изображения. Проблему можно решить, используя нанофокусирующую СПЛ. Для этого в стандартную схему фазового контраста необходимо ввести еще один элемент перед образцом. Аналитическая теория фокусировки СИ с помошью нанофокусирующей СПЛ была развита в [12, 13] для случая, когда эффективная апертура СПЛ в 2 раза меньше реальной апертуры. Недавно [14, 15] был развит алгоритм учета реальной апертуры СПЛ для жесткого излучения, когда указанное выше условие не выполняется.

Известно, что теория когерентной рентгеновской оптики на основе уравнений Максвелла и квантовой теории взаимодействия излучения с веществом описывает экспериментальные результаты с весьма высокой точностью при условии, что все параметры эксперимента и образца точно известны (например, [16]). Если какой-либо из параметров точно неизвестен, то его можно определить из сравнения эксперимента с расчетом (например, [17]). Для проведения компьютерных экспериментов в области когерентной рентгеновской оптики автором разработана универсальная компьютерная программа XRWP1 на собственном языке программирования ACL, который исполняет программа-интерпретатор vkACL.jar, написанная на языке Java. Интерпретатор и описание языка можно свободно получить в интернете [18].

Для иллюстрации возможностей нового метода фазового контраста были выбраны следующие параметры компьютерного эксперимента: энергия фотонов СИ E = 25 кэВ, расстояние от источника СИ до СПЛ $z_s = 50$ м, параметры СПЛ взяты из реального эксперимента [11]: апертура A = 50 мкм, радиус кривизны параболической поверхности R = 6.25 мкм, длина одного двояковогнутого элемента p = 102 мкм, всего СПЛ имеет 150 элементов. С помощью онлайн-программы [19] легко определить, что фокусное расстояние такой СПЛ $z_f = 2.1664$ см, в то время как длина самой СПЛ $\dot{L} = 1.53$ см. Эффективная апертура СПЛ равна $A_{\rho} = 18$ мкм, что удовлетворяет условию $A_{\rho} < A/2$, при котором реальная апертура не влияет на результат.

Размер (полуширина кривой интенсивности) пучка в фокусе *w_h* для точечного источника (дифракционный предел) без учета апертуры [19] равен 39 нм, а более точный расчет по программе XRWP1 с учетом апертуры дает 40 нм. Для реализации условия ближнего поля необходимо придвинуть образец как можно ближе к фокусу СПЛ. Но при этом возникает проблема конечной угловой расходимости пучка СИ после фокусировки. Из теории известно, что в указанных условиях профиль интенсивности в фокусе имеет вид гауссиана, а фаза равна нулю. Угловая расходимость пучка может быть вычислена методом преобразования Фурье. Она полностью определяется размером пучка в фокусе, имеет вид гауссиана, и ее полуширина равна

$$w_a = (2 \ln 2/\pi)(\lambda/w_b) = 0.4413(\lambda/w_b).$$
 (8)

Для указанных выше параметров ($w_b = 40$ нм, $\lambda = 0.0248$ нм) из (8) получаем $w_a = 2.74 \times 10^{-4}$ рад.

Образец показан на рис. 1. Он представляет собой фрагмент двумерного фотонного кристалла в виде квадратной решетки цилиндров с периодом 0.5 мкм. Диаметр цилиндров 0.3 мкм. Фраг-

894


Рис. 1. Образец для компьютерного эксперимента как часть двумерного фотонного кристалла: *1* – полное число цилиндров, *2* – узкий пучок СИ. Внизу – трехмерное изображение фотонного кристалла.

мент имеет 11 и 30 периодов в перпендикулярном и продольном направлениях соответственно. Продольный размер образца 15 мкм. Размер пучка на расстоянии $z_0 = 0.4$ см от фокуса линзы $w_a z_0 = 1.1$ мкм. Однако полуширина модуля волновой функции в 1.5 раза больше, следовательно, пучок СИ освещает три периода. Ситуация весьма похожа на ту, которая возникает в методе когерентного дифракционного имиджинга. Для фотонного кристалла узкий пучок является преимуществом, так как повышает локальность метода. Весь поперечный размер кристалла можно изучить, сканируя образец под пучком. Таким же способом можно изучать другие более крупные образцы.

Диаметр первой зоны Френеля для указанного расстояния $2(\lambda z_0)^{1/2} = 0.63$ мкм, т.е. условие ближнего поля уже не выполняется. Тем не менее период кристалла все же можно определять с относительно высокой точностью. Влияние размера пучка в фокусе на разрешение метода оценить с помощью простых формул не удается. Однако компьютерный эксперимент позволяет получить достоверные результаты. Полная схема эксперимента и указанные выше расстояния показаны на рис. 2.

Расчет такой схемы эксперимента выполняется последовательно. Сначала определяется вол-

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 67 № 6 2022

новая функция перед СПЛ в виде сферической волны в параксиальном приближении. Потом вычисляется ее прохождение через СПЛ. Для этого применяются разные методы [14, 15], каждый из которых использует преобразование Фурье. Вычисляется быстрое преобразование Фурье [20] на сетке $N = 2^k$ (k – целое число) точек с постоянным шагом. Шаг сетки и число k выбирают таким образом, чтобы получить максимально точный результат с нужной детализацией изображения.

Затем вычисляется волновая функция СИ, проходящего через пустое пространство, и снова используется метод быстрого преобразования Фурье. Прохождение СИ через объект учитывается умножением на трансмиссионную функцию (4), затем еще раз учитывается прохождение через пустое пространство. Такой модульный принцип позволяет симулировать экспериментальные схемы любой степени сложности. Если это возможно, то все расчеты делают на одной и той же системе точек. Но в исключительных случаях систему точек можно менять, а переход из одной системы в другую выполнять либо путем интерполяции волновой функции, либо при расчете прохождения СИ через объект. Все результаты были получены при использовании одной и той же системы точек с шагом 4 нм и числом точек 2¹⁶.



Рис. 2. Общая схема компьютерного эксперимента: 1 – составная преломляющая линза, 2 – образец, 3 – детектор.



Рис. 3. Фазово-контрастные изображения фотонного кристалла при $z_0 = 10$ см и z_1 : 0 (а), 0.01 (б), 0.1 (в), 0.4 см (г). Интенсивность I_0 относится к началу СПЛ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Схема эксперимента (рис. 2) может быть использована в обоих вариантах ближнего поля, т.е. и когда $z_0 > z_1$, и когда $z_1 > z_0$. Рассмотрим стандартную схему, т.е. первый вариант. На рис. 3 показаны четыре графика распределения интенсивности после прохождения модельного объекта (рис. 1). Расстояние от вторичного источника до объекта $z_0 = 10$ см. Поперечный размер пучка в данном случае достаточно большой, и пучок освещает весь кусок фотонного кристалла, состоящий из 11 периодов размером 5.5 мкм. Отметим, что все рассмотренные на этом рисунке расстояния пока нельзя реализовать в реальном экспери-

менте. Но для компьютерного эксперимента возможно все.

На рис. За показано распределение интенсивности сразу после объекта ($z_1 = 0$). Видно, что каждый цилиндр очень слабо поглощает излучение, причем поглощение максимально для луча, проходящего через его центр. Относительный контраст равен 0.002. Чтобы его различить за пределами дробового шума, необходимо, чтобы детектор регистрировал более чем 10⁶ фотонов.

На рис. Зб расстояние $z_1 = 0.01$ см. На таком ничтожно малом расстоянии появляется весьма сильный фазовый контраст. Относительный контраст чуть больше, чем 0.1. Это в 50 раз больше, чем в предыдущем случае. Известно, что цилиндры



Рис. 4. Фазово-контрастные изображения фотонного кристалла при $z_0 = 0.4$ см и z_1 : 0.4 (a), 1.2 (б), 2.8 (в), 6.0 см (г). Интенсивность I_0 относится к началу СПЛ.

дают интерференционные пики интенсивности на краях (например, [17]). Расстояние между пиками одного цилиндра больше, чем 0.3 мкм, и оно больше, чем расстояние между пиками двух соседних цилиндров, которое меньше, чем 0.2 мкм. То есть структура пиков позволяет расшифровать структуру самого фотонного кристалла непосредственно, без математической обработки.

На рис. Зв $z_1 = 0.1$ см. Видно, что структура изображения стала намного проще, хотя контраст все равно такой же высокий. Близкие пики от соседних цилиндров соединились в один пик. Но период фотонного кристалла все еще хорошо виден на изображении, и его можно непосредственно измерить при наличии детектора со столь высоким разрешением. На рис. Зг расстояние $z_1 =$ = 0.4 см. Изображение снова изменило свою структуру. Видно, что периоды по краям заметно искажены краевым эффектом. В центральной части период еще хорошо фиксируется, и его тоже можно было бы измерить. Однако отсутствие увеличения изображения сделать это не позволяет.

Перейдем к анализу результатов, полученных в новой схеме. В ней вполне возможно придвинуть образец к вторичному источнику на любое сколь угодно малое расстояние, потому что фокусное расстояние СПЛ равно $z_f = 2.1664$ см, и это расстояние макроскопическое. Но проблема в том, что пучок в этом случае будет слишком узким. Был выбран промежуточный вариант, при котором расстояние $z_0 = 0.4$ см. Как было показано выше, на этом расстоянии период фотонного кристалла еще хорошо фиксируется. На рис. 4 показаны четыре графика распределения интенсивности для указанного расстояния и разных расстояний до детектора.

На рис. 4а расстояние $z_1 = 0.4$ см. Структура изображения немного напоминает рис. Зв. Но есть различия. Во-первых, период структуры в 2 раза больше, что полностью соответствует теории фазового контраста, т.е. формуле (7), так как фактор увеличения равен $M = 1 + z_1/z_0$. В данном случае $z_1 = z_0$ и M = 2. Во-вторых, пучок имеет гауссову форму с относительно узкой шириной, поэтому контраст показан в другой шкале. Фактически минимально искажен только центральный период, соответствующий максимуму функции Гаусса.

На рис. 46 $z_1 = 1.2$ см и M = 4. Видно, что структура изображения изменилась слабо, а период увеличился в 4 раза. На рис. 4в, 4г $z_1 = 2.8$ и 6.0 см, а M = 8 и 16. Структура изображения продолжает слабо изменяться и, кроме того, контраст немного уменьшается. Причина этого — конечный размер пучка в фокусе. Для очень малого размера пучка, как это следует из теории, при больших расстояниях до детектора ничего не должно изменяться. Но эти изменения не носят принципиального характера. И период фотонного кристалла отлично определяется. Более того, на рис. 4г он



Рис. 5. Фазово-контрастные изображения фотонного кристалла при $z_0 = 0.4$ см, $z_1 = 6.0$ см и x_s : 0 (средняя кривая), 50 (правая кривая), -50 мкм (левая кривая). Средняя кривая совпадает с кривой рис. 4г.

равен 8 мкм, и его легко измерить детектором с разрешением 0.5 мкм. Но расстояние легко можно увеличить еще в 10 и более раз.

Для учета влияния размеров реального источника СИ на изображение фотонного кристалла необходимо вычислить распределение интенсивности для всех точек поперечного сечения источника с учетом их яркости и просуммировать все эти изображения. На рис. 5 средняя кривая соответствует рис. 4г, который получен при поперечной координате точечного источника $x_s = 0$. На этом же рисунке показаны кривые для $x_s = 50$ мкм (правая кривая) и -50 мкм (левая кривая). Можно заметить, что кривые не только смещаются горизонтально, но и слабо меняют свою форму.

Грубую оценку для смещения можно получить следующим образом. Из теории нанофокусирующих СПЛ [21, 22] известно, что при поперечном смещении точечного источника на расстояние $x_s = 50$ мкм его изображение в фокусе смещается как целое на расстояние $-M_1x_s$, где параметр M_1 вычисляет онлайн-программа [19]. В рассматриваемом случае получаем $M_1 = 6 \times 10^{-4}$. Отрицательное смещение вторичного источника приводит к положительному смещению изображения объекта с фактором увеличения $M_2 = z_1/z_0 = 15$. Общее смещение $M_1M_2x_s = 0.45$ мкм.

Полученная оценка в среднем соответствует результату расчета, показанного на рис. 5. Однако кривая не смещается как целое по той причине, что пучок имеет очень малый поперечный размер, и разные части изображения соответствуют разной освещенности объекта, который имеет очень сложную структуру. Тем не менее искажения кривой очень слабые и позволяют непосредственно измерить период фотонного кристалла даже на источнике СИ второго поколения. Что касается источников СИ третьего поколения, то они имеют существенно меньшие размеры, которые совсем не испортят изображение.

Таким образом, на основании выполненного компьютерного эксперимента можно сделать вывод, что новая схема микроскопии на основе фазового контраста и нанофокусирующей СПЛ вполне способна изображать структуры с периодом 0.5 мкм и меньше. Преимуществом такой схемы является также высокая локальность изображения, так как пучок имеет естественные малые размеры, которые можно регулировать. Более того, метод характеризуется высокой светосилой за счет фокусировки исходного излучения от источника СИ. Хотя апертура нанофокусирующих линз небольшая, можно использовать конденсоры, т.е. СПЛ с большой апертурой, и фокусировать пучок каскадным способом.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 19-29-12043мк) в части разработки компьютерной программы, а также при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (грант № 075-15-2021-1362) в части проведения компьютерного эксперимента и анализа результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Snigirev A., Snigireva I., Kohn V. et al. // Rev. Sci. Instrum. 1995. V. 66. P. 5486.
- Snigirev A., Kohn V., Snigireva I. et al. // Nature. 1996.
 V. 384. P. 49.
- Аргунова Т.С., Кон В.Г. // Успехи физ. наук. 2019. Т. 189. С. 643. https://doi.org/10.3367/UFNr.2018.06.038371

- Просеков П.А., Носик В.Л., Благов А.Е. // Кристаллография. 2021. Т. 66. С. 843. https://doi.org/10.31857/S002347612106028X
- Bosak A., Snigireva I., Napolskii K.S. et al. // Adv. Mater. 2010. V. 22. P. 3256. https://doi.org/10.1002/adma.201000173
- Кон В.Г., Цвигун Н.В. // Кристаллография. 2014. Т. 59. С. 5. https://doi.org/10.7868/S002347611401007X
- Kohn V., Snigireva I., Snigirev A. // J. Synchrotron Radiat. 2014. V. 21. P. 729. https://doi.org/10.1107/S160057751401056X
- 8. *Kohn V.G.* // J. Synchrotron Radiat. 2018. V. 25 P. 425. https://doi.org/10.1107/S1600576717018490
- Schroer C.G., Kuhlmann M., Hunger U.T. et al. // Appl. Phys. Lett. 2003. V. 82. P. 1485. https://doi.org/10.1063/1.1556960
- Schroer C.G., Kurapova O., Patommel J. et al. // Appl. Phys. Lett. 2005. V. 87. P. 124103. https://doi.org/10.1063/1.2053350
- Snigirev A., Snigireva I., Kohn V. et al. // Phys. Rev. Lett. 2009. V. 103. P. 064801. https://doi.org/10.1103/ PhysRevLett.103.064801

- 12. Кон В.Г. // Письма в ЖЭТФ. 2002. Т. 76. С. 701.
- 13. Кон В.Г. // ЖЭТФ. 2003. Т. 124. С. 224.
- Kohn V.G., Folomeshkin M.S. // J. Synchrotron Radiat. 2021. V. 28. P. 419. https://doi.org/10.1107/S1600577520016495
- 15. *Kohn V.G.* // J. Synchrotron Radiat. 2022. V. 29. P. 615. https://doi.org/10.1107/S1600577522001345
- 16. Kohn V.G., Kazimirov A. // Acta Cryst. A. 2012. V. 68. P. 331. https://doi.org/10.1107/S0108767312012305
- 17. Kohn V., Snigireva I., Snigirev A. // Phys. Rev. Lett. 2000. V. 85. P. 2745.
- 18. Кон В.Г. 2021. http://kohnvict.ucoz.ru/acl/acl.htm
- 19. Кон В.Г. 2021. http://kohnvict.ucoz.ru/jsp/1-crlpar.htm
- Cooley J.W., Tukey J.W. // Math. Comp. 1965. V. 19. P. 297.
- 21. Кон В.Г. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтр. исследования. 2009. № 5. С. 32.
- 22. *Kohn V.G.* // J. Synchrotron Radiat. 2012. V. 19. P. 84. https://doi.org/10.1107/S0909049511045778

ДИФРАКЦИЯ И РАССЕЯНИЕ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ

УДК 548.74

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИТИПНЫХ КРИСТАЛЛОВ CdInAlS₄, Fe_{0.75}Ga_{0.25}InS₃ И $Mg_{0.7}Ga_{1.4}In_{0.8}S_4$ ПО ЭЛЕКТРОНОГРАММАМ ВРАЩЕНИЯ

© 2022 г. М. Г. Кязумов^{1,*}, С. М. Рзаева¹, А. С. Авилов^{2,**}

¹Институт физики НАН Азербайджана, Баку, Азербайджан

²Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, Москва, Россия

E-mail: eaisaeva@mail.ru* *E-mail: avilovanatoly@mail.ru* Поступила в редакцию 07.12.2021 г. После доработки 27.02.2022 г. Принята к публикации 27.02.2022 г.

По электронограммам, полученным с помощью специального наклона кристаллодержателя с монокристаллической пленкой и его последующего вращения, установлены 2*H*-политипы (пр. гр. $P6_3mc$) соединений: CdInAlS₄ (a = 3.87, c = 24.65 Å), Fe_{0.75}Ga_{0.25}InS₃ (a = 3.78, c = 24.44 Å) и Mg_{0.7}Ga_{1.4}In_{0.8}S₄ (a = 3.81, c = 24.39 Å). Монокристаллические пленки первых двух соединений лежали на поверхности кристаллодержателя. Пленка последнего соединения была расположена под некоторым углом к плоскости кристаллодержателя. В этом случае приведена схема, объясняющая происхождение части рефлексов, находящихся в нестандартных позициях (вне линии эллипсов). Такая схема может быть использована в дальнейших электронографических структурных исследованиях нанообъектов, произвольно ориентированных на кристаллодержателе.

DOI: 10.31857/S0023476122040129

ВВЕДЕНИЕ

В слоистых кристаллах часто существуют композиционные дефекты [1] и смеси [2–4] разных политипов, которые сильно влияют на их физические свойства. Во многих случаях дифракционные картины смесей разных политипов с малыми параметрами кристаллической решетки *с* и некоторых политипов с большими параметрами *с* совпадают [3]. А это осложняет идентификацию дифракционных картин.

При исследовании слоистых кристаллов более эффективны электронно-дифракционные методы, особенно тогда, когда кристаллы состоят из смеси разных политипов. Развитие современных нанотехнологий невозможно без детальной структурной информации, получаемой различными дифракционными методами. Последнее обстоятельство стимулирует разработку новых электронно-дифракционных методов, имеющих специфические преимущества при исследовании нанообразцов [5–7].

Исследования [2, 3] показали, что в тонких (менее 500 Å) монокристаллических пленках присутствует только одна политипная модификация. В [3] продемонстрировано также, что при исследовании тонких монокристаллических пленок использование нового метода вращения в электронной дифракции существенно облегчает изучение одной политипной фазы. Но если известна одна фаза, то легко установить и другую.

Важным моментом электронографических исследований, от которого зависят точность и надежность структурного определения, является получение тонкопленочных препаратов. Тонкие монокристаллические пленки получали отслаиванием от толстого кристалла с помощью липкой ленты. Благодаря наличию двух осей поворота образца на столике гониометра (на электронографах ЭГ-400 и ЭР-102М) под электронным пучком различными способами, наклоняя и врашая кристаллодержатель, получали электронограммы вращения, имитирующие электронограммы пластинчатых или игольчатых текстур [5-7]. Для того чтобы получить электронограммы с необходимым набором рефлексов, монокристаллическую пленку вращали вокруг осей, лежащих в плоскости кристаллодержателя и перпендикулярно ей [4-6].

В практике электронографического структурного анализа слоистых кристаллов часто встречаются случаи, когда параметры кристаллической решетки слоистых полупроводников в базисной плоскости (в гексагональной и тригональной решетках параметр a) в несколько, а иногда в десятки раз меньше параметра c. Соответствующая ось c может быть либо перпендикулярна, либо косо расположена по отношению к базисной плоскости. Узловые ряды hk (в которых h и k фиксированы, меняется только l) отдалены друг от друга, тогда как узлы очень густо расположены в рядах, идущих вдоль оси c^* . Это обстоятельство позволяет легко выделить узловые ряды hk на электронограммах вращения монокристалла, что существенно облегчает их индицирование и в конечном итоге расшифровку электронограмм.

Отметим, что есть обстоятельство, осложняющее интерпретацию электронограмм. Это случаи, когда пленка неровно лежит на поверхности кристаллодержателя и основные кристаллографические плоскости расположены под некоторым углом к этой поверхности. Этот вопрос требует отдельного рассмотрения.

Настоящая работа посвящена созданию новых схем вращения монокристаллических пленок и получения электронограмм, имитирующих пластинчатые текстуры, а также их применению к исследованию структуры пленок CdInAlS₄, $Fe_{0.75}Ga_{0.25}InS_3$ и $Mg_{0.7}Ga_{1.4}In_{0.8}S_4$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В настоящих исследованиях тонкие монокристаллические пленки получали отслаиванием с помощью липкой ленты от толстого кристалла, который приклеивали ровной поверхностью на металлическую сетку или шайбу. На поверхности кристаллодержателя располагали шайбы, в которых входное отверстие имело диаметр около 0.8— 1 мм, а выходное — около 2 мм. Изучены два случая расположения монокристаллической пленки: в плоскости кристаллодержателя и под некоторым углом к ней.

Расположение монокристаллической пленки на поверхности кристаллодержателя

Электронографическое исследование монокристаллической пленки CdInAlS4. Монокристаллическая пленка состава CdInAlS₄ была получена указанным выше способом и расположена на поверхности кристаллодержателя. Поэтому при вращении кристаллодержателя вокруг нормали к его плоскости, наклоненной на угол ф относительно положения, перпендикулярного падающему электронному лучу, узлы на плоскости (*hk*0) обратной решетки будут регистрироваться на плоскости электронограммы вдоль малой оси эллипсов, а другие узлы, относящиеся к одной и той же лауэ-зоне, - на слоевых линиях, параллельных малой оси эллипсов. Все электронограммы были получены на электронографе ЭР-102М при ускоряющем напряжении 75 кВ, точность определения параметров решетки и межплоскостных расстояний составляла ± 0.01 Å.

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 67 № 6 2022

11/ CB. P. 11/ DOC 11/ 20/ CB. P. 10/ 11/ 20/ CB. P. 30/ 20/

Рис. 1. Электронограмма вращения тонких монокристаллических пленок CdInAlS₄ ($\phi = 60^\circ, \omega = 45^\circ$).

На рис. 1 показана электронограмма монокристаллической пленки CdInAlS₄, наклоненной на угол $\phi \approx 60^{\circ}$ относительно положения, перпендикулярного падающему электронному пучку, и осуществлено вращение (во время экспозиции) на угол $\omega \approx 45^{\circ}$ вокруг нормали к плоскости пленки. В отличие от электронограмм косых текстур, на которых различные серии рефлексов накладываются друг на друга, в данном случае они пространственно разделены. Расшифровку дифракционных картин проводили с помощью известных формул для электронограмм косых текстур [8]:

$$d_{100} = \sqrt{3a/2} = 2L\lambda h/2R_{h00},\tag{1}$$

$$D_{hkl} = (R_{hkl}^2 - R_{hk0}^2)^{1/2},$$
 (2)

$$\Delta D = c^* L \lambda = D_{hkl} - D_{hk(l-1)}, \qquad (3)$$

$$d_{001} = c = 1/c^* = L\lambda/\Delta D.$$
 (4)

Здесь L — расстояние от образца до фотопластинки, λ — длина волны падающих электронов, h, k, l — индексы Миллера, 2R — расстояния между рефлексами на электронограмме, R_{hk0} — малые оси эллипсов, d_{hkl} — межплоскостное расстояние, D_{hkl} — расстояние между узлами hkl и плоскостью (hk0) обратной решетки в масштабе $L\lambda$ при h, k == const, ΔD — расстояние между соседними узлами вдоль оси c^* в масштабе $L\lambda$, c^* — параметр обратной решетки.

Установлены параметры основной кристаллической решетки: a = 3.87, c = 24.65 Å, пр. гр. $P6_3mc$. Рефлексы, находящиеся на "слабых" (первых, третьих, четвертых, седьмых, восьмых и других) эллипсах относятся только к сверхрешетке с параметром $A_{\text{сверх}} = \sqrt{3}a$.

Параметр c = 24.65 Å соответствует толщине восьми плотноупакованных слоев серы. Как известно [9], второй сильный рефлекс в серии $11\overline{2}l$, т.е. рефлекс $11\overline{2}6$, является рефлексом-индикатором, определяющим структурный тип. Значение $l = 6 = 2 \times 3$ указывает на то, что элементарная ячейка состоит из двух пакетов типа ТО $\overline{T}\Pi$, где О, Т и \overline{T} – соответственно двумерные октаэдрические, тетраэдрические слои, ориентированные в одну сторону и в противоположные, Π – пустой межслоевой промежуток. Этот политип является изоструктурным аналогом 2*H*-политипа ZnIn₂S₄(II)а [10]. Тип упаковки анионов серы – ггкг, где г и к – соответственно гексагональная и кубическая упаковки слоев.

Электронографическое исследование монокристаллической пленки Fe_{0.75}Ga_{0.25}InS₃. В [11, 12] методом Бриджмена и химической транспортной реакции с использованием в качестве транспортера І₂ были синтезированы и с помощью порошковой дифракции изучены кристаллы некоторых составов, входящие в систему Fe-Ga-In-S. Установлено, в частности, что кристаллы $Ga_{0.75}Fe_{0.25}InS_3$, $Ga_{0.25}Fe_{0.25}InS_3$ и $Ga_{0.5}Fe_{0.5}InS_3$ состоят из чистых однопакетных тригональных (17) политипов, кристаллы Ga_{0.5}Fe_{0.25}In_{1.25}S₃ представляют собой смеси основной 3*R*-фазы (трехпакетной ромбоэдрической) и однопакетной фазы в малом количестве, а кристаллы Ga_{0.25}Fe_{0.75}InS₃ состоят из смесей 3*R*-политипа (основная фаза) и двухпакетной фазы в малом количестве. Эти политипы относятся к структурным типам ТОТП. Здесь Т и О, как и выше, - двумерные слои соответственно из тетраэдров и октаэдров, П – пустой межслоевой промежуток. Вторые фазы были в незначительной концентрации, и им соответствовало не более двух-трех слабых рефлексов. Приведенные в [13] качественные электронограммы текстур показали, что образец Fe_{0.5}Ga_{0.5}InS₃ является чистым 1*T*-политипом, а образцы $Fe_{0.25}Ga_{0.5}In_{1.25}S_3$ и $Fe_{0.75}Ga_{0.25}InS_3$ – чистые 3*R*политипы.

В настоящей работе получены шесть образцов тонких монокристаллических пленок $Fe_{0.75}Ga_{0.25} InS_3$. Электронограммы сняты с использованием развитого ранее метода вращения. Поскольку изучали пленки толщиной менее 50 нм, удалось отделить одну фазу от другой. Из всех образцов только один оказался новым двухпакетным гексагональным (2*H*) политипом (рис. 2). Остальные образцы представляли собой трехпакетный ромбоэдрический политип 3*R*.

На рис. 2 показана электронограмма, полученная вращением на угол $\omega = 45^{\circ}$ тонких монокри-



Рис. 2. Электронограмма вращения тонких монокристаллических пленок $Fe_{0.75}Ga_{0.25}InS_3$ ($\phi = 40^\circ, \omega = 45^\circ$).

сталлических пленок вокруг нормали к плоскости пленки, которая заранее наклонена на угол $\phi = 40^{\circ}$ относительно положения, перпендикулярного падающему электронному пучку. Как видно, электронограмма не охватывает симметрийнонезависимую часть структуры. Для простоты на рисунке опущены индексы і. По соотношениям расстояний *R*_{hk0} между рефлексами, находящимися на малой оси эллипсов, определен гексагональный тип кристаллической решетки: $1:\sqrt{3}:2:\sqrt{7}=R_{100}:R_{110}:R_{200}:R_{210}$. По расстояни-ям $R_{10/}$ между рефлексами, расположенными на первом эллипсе (серия $10\overline{1}l$), установлены параметры решетки: a = 3.78, c = 24.44 Å, а по погасаниям рефлексов общего типа – пр. гр. Р63mc. Отсутствие на втором эллипсе (серия $11\overline{2}l$) рефлексов с нечетными индексами *l* указывает на то, что структура данного образца состоит из двух пакетов. По расстояниям R_{11l} между рефлексами на втором эллипсе (серия 1121) установлена толщина пакетов (12.22 Å), а по индексу l = 6 второго сильного рефлекса 1176 – структурный тип ТОТП [9]. Этот политип является изоструктурным аналогом 2*H*-политипа ZnIn₂S₄(II)а [10] и 2*H*-политипа CdInGaS₄ [2, 3].

Электронографическое исследование монокристаллической пленки Mg_{0.7}Ga_{1.4}In_{0.8}S₄, расположенной под некоторым углом к плоскости кристаллодержателя

В [14] приведена кристаллическая структура трехпакетного ромбоэдрического (3*R*) политипа $MgGa_xIn_{2-x}S_4$ (0.6 $\le x \le 1.4$) с параметрами решетки a = 3.77-3.85, c = 36.68-37.12 Å, пр. гр. *R3m*.



Рис. 3. Монокристалл 2*H*-политипа $Mg_{0.7}Ga_{1.4}In_{0.8}S_4$ ($\phi = 35^\circ, \omega = 60^\circ$): а – электронограмма вращения, б – схема вращения и регистрации узлов (и, соответственно, рефлексов) обратной решетки на сечении сферы Эвальда. Темные кружки – узлы обратной решетки, расположенные параллельно оси 00/, светлые – узлы типа 01/и11/, регистрируемые на сечении сферы Эвальда, ось И.Н. – ось исходного наклона пленки по отношению к плоскости кристаллодержателя, θ – угол между плоскостями пленки и кристаллодержателя.

В этой структуре элементарная ячейка состоит из 12 слоев, а элементарный пакет — из четырех слоев атомов серы. В пакетах к центральной октаэдрической сетке с двух сторон примыкают тетраэдрические сетки. Межпакетные октаэдры и тетраэдры пустуют.

В [15] приведена кристаллическая структура однопакетного тригонального 1T-политипа MgGaInS₄ с параметрами решетки a = 3.81, c = 12.20 Å, пр. гр. РЗт1. В этой структуре элементарная ячейка и пакет состоят из четырех слоев атомов серы. В [15] также описана кристаллическая структура двухпакетного гексагонального (2Н) политипа $Mg_{0.5}Ga_2InS_5$ с параметрами решетки *a* = 3.81, *c* = = 30.60 Å, пр. гр. *Р*6₃*mc*. В этой структуре элементарная ячейка состоит из десяти слоев, а элементарный пакет – из пяти слоев атомов серы. В пакетах к центральной октаэдрической сетке с одной стороны примыкает одна тетраэдрическая сетка, а с другой – две тетраэдрические сетки. Межпакетные октаэдры и тетраэдры пустуют. Задачей настоящей работы было исследование структуры кристаллов MgGa₂In_{2 - x}S₄ с помощью развитых здесь электронно-дифракционных методов с целью установления новых политипов и уникальных сверхрешеток, которые характерны для слоистых полупроводников.

Кристаллы для эксперимента отбирали из различных ампул и различных мест одной и той же ампулы. Определенные прямоугольные части кристаллов $MgGa_xIn_{2-x}S_4$ использовали для по-

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 67 № 6 2022

лучения тонких монокристаллических пленок, пригодных для электронографического исследования. Структурное электронографическое исследование показало, что монокристаллическая пленка лежит под наклоном к плоскости кристаллодержателя. Поэтому развитый нами ранее метод наклона и последующего вращения монокристаллической пленки был использован для объяснения дифракционных картин в данном случае.

На рис. 3 показана электронограмма, полученная вращением монокристаллической пленки (на угол $\omega = 60^{\circ}$) вокруг нормали к ней, которая заранее наклонена на угол $\varphi = 35^{\circ}$ относительно положения, перпендикулярного падающему электронному пучку. Для простоты на рисунке опущены индексы *i*.

После предварительного (до экспозиции) наклона на угол $\varphi = 35^{\circ}$ во время съемки дифракционной картины кристаллодержатель вместе с пленкой вращали вокруг нормали к плоскости кристаллодержателя (а не пленки) (рис. 3). Узлы обратной решетки, находящиеся на одинаковых расстояниях от оси *с* и от плоскости пленки (например, 10*l*, 01*l*, 11*l*, 10*l*, 01*l* и 1 1*l*, *l* = const), в отличие от случая расположения пленки на поверхности кристаллодержателя будут находиться на разных расстояниях от оси вращения и от плоскости кристаллодержателя. Поэтому несмотря на то что *R*_{hkl} одинаковы для таких узлов, при вращении вокруг нормали к плоскости кристаллодержателя эти узлы будут двигаться вдоль окружностей разных радиусов и на разных высотах относительно плоскости кристаллодержателя.

При малых углах ($\theta < 5^{\circ}$) на электронограммах наблюдаются рефлексы, расположенные на деформированных эллипсах, и в этом случае слоевые линии отсутствуют. При визуальной оценке можно прийти к выводу, что расстояния между некоторыми рефлексами вдоль эллипсов неодинаковые, что может ошибочно указывать на низкую симметрию кристаллической решетки. На самом деле в связи с тем, что не меняются длины радиус-векторов узлов R_{hkl} , при уменьшении высоты рефлексов относительно малой оси эллипсов (относительно оси наклона) рефлексы больше удаляются от большой оси эллипсов и остаются вне их линии.

Узлы 015 и $\overline{115}$, находящиеся на одинаковых расстояниях от оси *с* и от плоскости пленки, в отличие от случая расположения пленки на поверхности кристаллодержателя, где они должны налагаться друг на друга, в данном случае выходят в разных местах электронограммы (рис. 3). Как видно из рис. 3а, при вращении из узлового ряда $\overline{11}/$ на электронограмме зарегистрирован только один узел $\overline{115}$.

По электронограмме определены параметры кристаллической решетки: a = 3.80, c = 24.39 Å. Параметр *c* соответствует толщине восьми плотноупакованных слоев серы. Таким образом, элементарная ячейка состоит из восьми слоев, а элементарный пакет — из четырех слоев атомов серы.

На рис. 3 второй сильный рефлекс на втором эллипсе $11\overline{2}6$. Как известно [9], второй сильный рефлекс в серии $11\overline{2}l$ является рефлексом-индикатором, определяющим структурный тип. Индекс $l = 6 = 2 \times 3$ указывает на тип структуры. Число 2 соответствует количеству пакетов в элементарной ячейке политипа, а число 3 указывает на тип пакетов ТОТП в структуре политипа [9]. В сериях $11\overline{2}l$ отсутствуют рефлексы с $l \neq 2n$. По погасаниям рефлексов установлена пространственная группа двухпакетного политипа $P6_3mc$. Тип упаковки анионов серы – ггкг. Этот политип является изоструктурным аналогом 2H-политипа ZnIn₂S₄(II)а [10] и 2H-политипа CdInGaS₄ [2, 3].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены электронограммы тонких монокристаллических пленок CdInAlS₄, Fe_{0.75}Ga_{0.25}InS₃ и Mg_{0.7}Ga_{1.4}, In_{0.8}S₄ вращением на угол $\omega \leq 60^{\circ}$ вокруг нормали к плоскости кристаллодержателя, которая заранее (до экспозиции) наклонена на угол $\phi < 70^{\circ}$ относительно положения, перпендикулярного падающему электронному лучу. Рассимотрены два случая. В первом случае монокри-

сталлические пленки двух соединений расположены в плоскости кристаллодержателя. По электронограмме, имитирующей электронограммы косых текстур, установлен новый 2H-политип CdInAlS₄ со структурным типом TOTП и плотнейшей упаковкой слоев серы ггкг, где T, \overline{T} и O – двумерные слои соответственно из ориентированных в одну и противоположные стороны тетраэдров и октаэдров, П – пустой межслоевой промежуток, г и к – соответственно гексагональная и кубическая упаковка слоев серы.

Рентгенографическое исследование порошков $Fe_{0.75}Ga_{0.25}InS_3$ показало, что они состоят из основного известного политипа и малого количества неизвестной фазы. С помощью развитого нами метода вращения монокристалла, имитирующего пластинчатые текстуры, установлен двухпакетный гексагональный (2*H*) политип со структурным модулем $_{\rm r}T_{\rm r}O_{\rm k}T_{\rm r}\Pi$, который является новым политипом в системе Fe–Ga–In–S.

Для тонких монокристаллических пленок соединения Mg_{0.7}Ga_{1.4}In_{0.8}S₄ получены электронограммы, имитирующие пластинчатые текстуры. В этом случае пленка расположена под некоторым углом θ к плоскости кристаллодержателя. Электронограммы получены путем наклона пленки на угол $\phi = 35^{\circ}$ и последующего вращения на угол $\omega = 60^{\circ}$ вокруг нормали к плоскости кристаллодержателя. На электронограммах основные рефлексы расположены вдоль эллипсов, и они были легко проиндицированы. По этим эктронограммам в системе Mg-Ga-In-S впервые установлен двухпакетный гексагональный (2H) политип с пр. гр. Р6₃тс. Приведена схема, объясняющая происхождение дополнительных рефлексов, расположенных не на линии эллипсов. Подобные схемы должны помочь при изучении кристаллической структуры пленок нанометровой толщины и пленочных систем, нанообразцов. нанотрубок и других нанообъектов в случае их произвольной ориентации.

Работа выполнена частично в рамках госзадания ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Anagnostopoulos A.N., Manolikas C., Papadopoolos D., Spyridelis J. // Phys. Status Solidi. A. 1982. V. 72. P. 731.
- 2. *Kyazumov M.G.* // Azerb. J. Phys. Fizika. 1996. V. 2. № 4. P. 28.
- 3. *Кязумов М.Г., Рзаева С.М., Авилов А.С. //* Кристаллография. 2021. Т. 66. № 6. С. 861. https://doi.org/10.31857/S0023476121060217
- 4. *Кязумов М.Г.* // Кристаллография. 2000. Т. 45. № 4. С. 617.

- 5. Звягин Б.Б., Жухлистов А.П., Кязумов М.Г., Фоминенков А.М. // Кристаллография. 1990. Т. 35. Вып. 3. С. 602.
- 6. *Кязумов М.Г., Звягин Б.Б., Жухлистов А.П., Фоми*ненков А.М. Способ получения электронограмм типа косых текстур тонких пластинчатых кристаллов. Авторское свидетельство № 1649397 (1991).
- 7. *Кязумов М.Г.* // Кристаллография. 2014. Т. 59. № 4. С. 549.
- Звягин Б.Б. Электронография и структурная кристаллография глинистых минералов. М.: Наука, 1964. 282 с.
- 9. *Кязумов М.Г.* // Кристаллография. 2014. Т. 59. № 4. С. 572.
- Доника Ф.Г., Радауцан С.И., Киоссе Г.А. и др. // Кристаллография. 1971. Т. 16. Вып. 2. С. 235.

- Кязумов М.Г., Гусейнов Г.Г., Асадова И.Б., Султанов Р.М. // Получение и структурное исследование кристаллов, входящих в систему Ga–In–Fe–S. Тез. докл. НКРК-2002, Москва 24–29 ноября 2002, С. 230.
- 12. *Гусейнов Г.Г., Мусаева Н.Н., Кязумов М.Г. и др.* // Неорган. материалы. 2003. Т. 39. № 9. С. 1.
- Кязумов М.Г., Гусейнов Г.Г., Казымов М.Г., Рустамова Л.В. // Transac. NAS Azerbaijan. 2005. V. XXV. № 5. Р. 129.
- 14. *Haeuseler H., Cordes W. //* Z. Naturforsch. 1996. B. 51b. S. 457.
- Moldovyan N.A., Pyshnaya N.B., Radautsan S.I. // Jpn. J. Appl. Phys. 1993. V. 32. P. 781.

ДИФРАКЦИЯ И РАССЕЯНИЕ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ

УДК 548.73

ТОНКАЯ СТРУКТУРА ДИФРАКЦИОННЫХ ГЛИТЧЕЙ В МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛИНЗАХ

© 2022 г. Н. Б. Климова^{1,*}, А. А. Баранников¹, М. Н. Сороковиков¹, Д. А. Зверев¹, В. А. Юнкин², П. А. Просеков³, А. Ю. Серегин⁴, А. Е. Благов⁴, А. А. Снигирев¹

¹ Балтийский федеральный университет им. И. Канта, Калининград, Россия

² Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН, Черноголовка, Россия ³ Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, Москва, Россия ⁴ Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", Москва, Россия

> **E-mail: klimovanb@gmail.com* Поступила в редакцию 31.05.2022 г. После доработки 28.06.2022 г. Принята к публикации 30.06.2022 г.

Представлены результаты исследования монокристаллических планарных составных преломляющих линз в условиях возникновения дифракционных потерь (глитчей), когда часть упавшего на оптический элемент излучения дифрагирует от некоторого семейства атомных плоскостей. Проведен эксперимент по детальному исследованию влияния глитчей на формируемое линзами фокусное пятно с использованием синхротронного излучения. Анализ полученных данных показал, что дифракционные потери возникают в различных участках параболического профиля линзы при различающихся на несколько электронвольт энергиях излучения за счет эффекта рефракции. В результате форма сфокусированного пучка меняется при изменении энергии вблизи энергии глитча.

DOI: 10.31857/S0023476122060121

введение

Синхротронные источники (СИ) четвертого поколения позволят получать высокоэнергетический пучок рентгеновского излучения с высокой степенью когерентности с предельно малым эмиттансом и высокой яркостью. Однако для реализации всех возможностей подобных пучков и для полного раскрытия их потенциала необходимо также развивать соответствующую элементную базу рентгеновской оптики. К настоящему времени одними из наиболее перспективных элементов, зарекомендовавших себя на СИ третьего поколения, являются рентгеновские составные преломляющие рентгеновские линзы (СПЛ) [1-4]. В то же время для изменившихся параметров источников СИ следующего поколения материальная основа СПЛ должна подвергнуться пересмотру. В первую очередь, в связи с возрастающей радиационной нагрузкой материалы для СПЛ должны обладать высокой термостабильностью. чтобы предотвратить деградацию преломляющей поверхности [5]. Кроме этого, более высокая степень когерентности излучения делает его крайне чувствительным к любым неоднородностям внутренней структуры материалов, из которых изготовлены СПЛ, таким как зернистость и поликристалличность. Всем перечисленным выше

требованиям к материалу СПЛ в лучшей степени соответствуют монокристаллы, например, кремния или алмаза. Подобные материалы отличаются повышенной чистотой и невероятной воспроизводимостью параметров. Достигается это за счет того, что идеальные кристаллы таких материалов, как кремний, используемый в микроэлектронике, выращивают практически без дефектов. Соответственно, при падении рентгеновского излучения на монокристалл не возникает лиффузного рассеяния на неидеальностях структуры, характерного для аморфных или поликристаллических материалов. Данное свойство монокристаллической рентгеновской оптики используется при создании поглотителей пучка в приложениях, чувствительных к качеству излучения. Также кремниевые пластины используются в качестве подложки и метода доставки образцов белковых кристаллов в экспериментах, очень чувствительных к паразитному рассеянию кремний позволяет получить значительно более "чистую" дифракционную картину от исследуемого образца, чем при использовании подложек из аморфных материалов, таких как нитрид кремния [6].

К сожалению, у рентгеновской оптики, изготовленной из монокристаллов, есть один важный



Рис. 1. Схематичное изображение: а – пластины кремния [100] *n*-типа с чипами – ЭПО; б – структура одиночного чипа – ЭПО с наборами планарных параболических СПЛ (на вставке схематично показаны две параболические преломляющие линзы, где *R* – радиус кривизны в апексе параболы, *d* – расстояние между линзами, *A* – физическая апертура линз) и каналами настройки.

недостаток: нежелательная дифракция. При определенном соотношении длины волны рентгеновского излучения, параметра ячейки и ориентации кристаллической решетки возникает дифракция падающих на кристалл лучей. В результате часть излучения дифрагирует в направлениях, отличных от первичного направления распространения пучка, что приводит к падению интенсивности прошедшего излучения. Подобный эффект называют "эффектом дифракционных потерь" или "эффектом рентгеновских глитчей" [7, 8]. В [9, 10] было показано, что дифракционные потери (глитчи) интенсивности, возникающие при прохождении рентгеновского излучения через монокристаллическую оптику, можно в некоторых случаях достаточно точно предсказать. Применяя описанный в [8, 9] подход и разработанные программы [10], можно определить местоположение глитчей на энергетической шкале для любой ориентации кристаллической решетки относительно падающего рентгеновского пучка. Такая информация позволяет успешно проводить экспериментальные исследования, сдвигая глитчи по энергии при помощи угловой отстройки кристалла [11]. Кроме этого, местоположение глитчей на энергетической шкале предоставляет возможность определения точной ориентации кристалла относительно падающего пучка, а также параметра ячейки его кристаллической решетки [11, 12].

В данной работе представлены результаты исследования эффекта дифракционных потерь, возникающих в планарных СПЛ [13, 14] в геометрии прохождения, на примере линз, изготовленных из монокристаллического кремния. Рассмот-

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 67 № 6 2022

рено влияние глитчей на формируемое СПЛ фокальное пятно, поскольку дифракционные потери в результате рефракции на разных участках топологии параболического профиля единичной линзы будут возникать при различных значениях энергии излучения. Таким образом, рефракция на топологии линзы приводит к некоторому изменению профиля фокусного пятна.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Описание элементов преломляющей оптики (ЭПО). Для фокусировки рентгеновского излучения использовали ЭПО – микроструктуры, прецизионно изготовленные с применением технологий микроэлектроники [15] в пластине монокристаллического кремния [100] *п*-типа. Они представляют собой планарные наборы СПЛ, размещенные в плоскости кремниевой пластины параллельно их оптическим осям (рис. 1а, 1б). Кремниевая пластина (рис. 1а) имеет основной базовый срез, совпадающий с кристаллографическим направлением [110]. Высокая точность совпадения ориентации основного базового среза с кристаллографическим направлением [110] очень важна при изготовлении ЭПО, поскольку оптические оси всех СПЛ и стороны каналов для их настройки (рис. 1б) должны быть параллельны линии базового среза пластины. Это достигается за счет применения специальной процедуры ориентации пластины на столике электронного литографа [16].

Единичным элементом каждой СПЛ является параболическая линза (двояковогнутый фокусирующий элемент, представляющий собой две



Рис. 2. Оптическая схема экспериментальных исследований изготовленных ЭПО на синхротронной станции "РКФМ", "КИСИ-Курчатов", НИЦ "Курчатовский институт" (Москва) (а); схема прохождения пучков СИ через набор из трех СПЛ и канал настройки, входящие в состав ЭПО (б).

преломляющие параболические поверхности, радиус кривизны в апексе параболы R = 6.25 мкм, расстояние между линзами d = 2 мкм) с физической апертурой A = 50 мкм (вставка на рис. 1б) [16]. Наборы СПЛ представляют собой интегральные линзовые системы с различным количеством единичных линз [17]. Подобные системы необходимы для применения ЭПО при различных энергиях рентгеновских лучей. При изменении энергии выбирается набор СПЛ, обеспечивающий фокусное расстояние, удобное для проведения эксперимента. Тем самым интегральные линзовые системы обеспечивают удобство при проведении экспериментов: при смене энергии достаточно поменять одну СПЛ на другую путем параллельного перемещения предварительно настроенной кремниевой пластинки (чипа – ЭПО).

Схема эксперимента. Станция "Рентгеновская кристаллография и физическое материаловедение" (**РКФМ**) использует в качестве источника излучения поворотный магнит большого накопительного кольца источника СИ "КИСИ-Курчатов" (канал 4.6) в НИЦ "Курчатовский институт" [18, 19]. РКФМ является многоцелевой экспериментальной установкой, предназначенной для проведения исследований структуры материалов различными методами: дифрактометрии, рефлектометрии, рентгенофлуоресцентного анализа, стоячих рентгеновских волн, спектроскопии поглощения и др.

Для проведения экспериментальных исследований изготовленных ЭПО на исследовательской станции РКФМ была собрана оптическая схема (рис. 2a).

Высокоразрешающий 2D-детектор Rigaku X Sight Micron LC, оснащенный оптическим объективом с флуоресцентным экраном, обеспечивающим пространственное разрешение ~1.3 мкм (эффективный размер пикселя 0.55 мкм), позволил выполнить измерения распределения интенсивности сфокусированного при помощи СПЛ излучения. Время экспозиции для накопления кадра с хорошей статистикой составляло 10 с. Установив камеру на определенном расстоянии и используя конструкционные свойства чипа с ЭПО, в частности то, что разные наборы линз обладают различным фокусным расстоянием (рис. 2б), можно одновременно регистрировать поперечное распре-



Рис. 3. Интегральная интенсивность излучения, прошедшего через систему линз вблизи энергии излучения 19 832.5 эВ (а); вертикальными линиями отмечены энергии, на которых получены изображения (б–д). Поперечное распределение интенсивности излучения, полученного различными наборами СПЛ (девять линз и канал настройки одновременно) с разным количеством единичных линз, расположенными на чипе ЭПО (б–д).

деление интенсивности излучения на нескольких расстояниях от фокуса вдоль оптической оси.

Элементы преломляющей оптики устанавливали на позицию образца; поперечные размеры падающего на СПЛ пучка составляли 100 × 900 мкм в вертикальном и горизонтальном направлениях соответственно. Монохроматизацию и перестройку энергии падающего на СПЛ излучения осуществляли с помощью двухкристального кремниевого монохроматора, отражение 111.

Поиск энергий, на которых наблюдалось характерное падение интенсивности (глитчи), проводили при помощи сканирования энергии падающего излучения в диапазоне от 17 до 20 кэВ с малым шагом. Таким образом, найдены два "сильных" глитча на энергиях 19.835 и 20.000 кэВ, для которых проведена серия измерений. Для того чтобы зафиксировать все возникающие эффекты, измерены двумерные карты распределения интенсивностей при различных настройках 2D-детектора (например, при размере пикселя 0.55 и 2.2 мкм). Также измерено распределение интенсивности от источника в отсутствие линз данное измерение необходимо для компенсации неоднородностей излучения, генерируемого источником СИ. Результаты анализа полученных распределений интенсивностей представлены ниже.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате проведенных экспериментов определены энергии глитчей, при которых наблюдалось уменьшение интенсивности прошедшего через СПЛ излучения. Наиболее ярко выраженные глитчи зафиксированы вблизи значений энергий 19832.5 и 19998.0 эВ. Кроме того, вблизи указанных энергий на двумерных картах распределения интенсивности наблюдались изменения формы сфокусированного пятна.

На рис. За показано характерное падение интенсивности (~30%) вблизи энергии 19832.5 эВ. Ширина указанного провала на графике зависит от таких параметров, как угловая расходимость, спектральная ширина падающего пучка СИ и полуширина кривой дифракционного отражения соответствующего рефлекса. В результате эксперимента обнаружено, что ширина данного провала также зависит от топологии линзы.

Аналогичное показанному на рис. За характерное падение интенсивности наблюдалось ранее и было детально проанализировано: представлен теоретический расчет, проведено сравнение теоретических и экспериментальных данных, разработаны и имплементированы алгоритмы для учета влияния рентгеновских глитчей в случае плоскопараллельного кристалла [8–12]. Однако в [8– 12] не учтены тонкие эффекты, возникающие в результате рефракции и многократной дифрак-



Рис. 4. Детальное изображение, формируемое линзой вдали от фокуса, измеренное с шагом в 1.1 эВ, начиная с 19827 эВ (а) и заканчивая 19837 эВ (к).

ции внутри кристалла [20, 21]. Учет данных эффектов для повышения точности анализа спектров глитчей входит в дальнейшие планы авторов настоящей работы, соответствующая теория с экспериментальным подтверждением будет представлена в последующих публикациях.

В описываемом эксперименте исследовали дополнительные эффекты, возникающие в ЭПО на основе монокристалла кремния в условиях дифракционных потерь. Для этого несколько наборов СПЛ (рис. 16) устанавливали в рентгеновском пучке, далее проводили сканирование по энергии СИ при одновременной регистрации карты двумерного распределения интенсивности сфокусированного излучения с использованием 2D-детектора (рис. 26).

На рис. 3б-3д представлены изображения, формируемые разным количеством единичных СПЛ, входящих в состав ЭПО, при различных энергиях СИ 2D-детектора, установленного на фиксированном расстоянии. Лучше всего эффекты от глитчей проявляются для наборов СПЛ, фокусное расстояние которых не соответствует положению высокоразрешающей 2D ССD-камеры, т.е. при дефокусировке. Сравнивая полученные изображения для различных энергий (рис. 36–3д), можно заметить изменение в распределении интенсивности излучения после линз. Данное изменение интенсивности проявляется как затенение различных участков изображения при различных энергиях. Детальное изображение, формируемое одной СПЛ (вдали от фокуса), представлено на рис. 4. Именно наблюдаемое затенение (или изменение формы пятна) и является проявлением глитча. Подобное поведение глитча легко объяснимо, если учесть эффект рефракции рентгеновских лучей. Рентгеновское излучение падает на

разные участки топологического профиля параболической линзы (рис. 1) под различными углами к поверхности. Поэтому в силу эффекта рефракции лучи, проходящие через линзу в разных частях поперечного сечения пучка, будут распространяться внутри линзы под различными углами. Соответственно, закон Брэгга не может быть выполнен для всех лучей, проходящих сквозь линзу одновременно. А значит, дифракционные потери для лучей, падающих на разные участки линзы, будут наблюдаться при различных энергиях. Именно это наблюдается на изображении, полученном высокоразрешающей ССD-камерой (рис. 4а–4к).

Подобное влияние глитча на распределение интенсивности сфокусированного излучения в планарных монокристаллических СПЛ получено впервые — ранее в [7, 8] было зафиксировано лишь уменьшение интенсивности излучения. Более детальное наблюдение образования глитча оказалось возможным благодаря малому шагу сканирования по энергии (около 0.1 эВ), а также высокому разрешению (1.3 мкм) используемой камеры.

В эксперименте исследовали планарные СПЛ, соответственно, фокусировку выполняли только по одной оси, в данном случае по оси X (рис. 36–3д). По оси Y фокусировку не проводили, так что в силу цилиндрического профиля каждой линзы распределение интенсивности по оси Y должно быть однородным. Соответственно, интенсивность по данной оси можно усреднить и в результате получится линейный профиль фокусировки. На рис. 5а представлены линейные профили фокусировки пяти линз (по оси X) для различных энергий (по оси Y). На рис. 56–58 показано подобное распределение для одной из СПЛ для двух



Рис. 5. Двумерное распределение профиля одномерного фокуса СПЛ (по оси *X*) от энергии излучения *E* (по оси *Y*): а – для пяти СПЛ в диапазоне энергий 19 820–19 846 эВ (глитч на 19.8 кэВ); б – для одной СПЛ (вторая на рис. (а)) в том же диапазоне энергий; в – для той же СПЛ, что и (б), но в диапазоне энергий 19 994–20 012 эВ (глитч на 20 кэВ). Линейные профили сфокусированного луча для различных энергий (г–з) соответствуют сечениям рисунка (б) сверху вниз, показанным горизонтальными линиями: r - 19 841, g - 19 834, e - 19 832, w - 19 830, s - 19 824 кэВ.

различных глитчей. Как видно из рис. 5а, 5б, а также на профилях распределения интенсивности (рис. 5г, 5з) на энергиях 19824 и 19841 эВ (вдали от глитча), распределение интенсивности после линзы соответствует ожидаемому вдали от фокуса. В то же время вблизи глитча (профили на рис. 5д, 5ж) распределение интенсивности после линзы становится асимметричным за счет того, что поглощение происходит только на одной из ветвей параболического профиля линзы. При этом, когда дифракционное условие выполнено в центре параболического профиля линзы, распределение интенсивности вновь симметрично (рис. 5е), однако с меньшей интенсивностью и меньшей полушириной.

Таким образом, появление глитча приводит не только к уменьшению интенсивности прошедшего пучка, но и к изменению формы его фокуса (рис. 5).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Уточнение особенностей эффекта рентгеновских глитчей является актуальной задачей для оценки эксплуатационных параметров монокристаллических преломляющих оптических элементов, таких как рентгеновские линзы, при использовании на современных источниках СИ. С целью изучения влияния глитчей на фокусирующую способность СПЛ были выполнены измерения фокальных пятен нескольких наборов од-

номерных СПЛ в условиях появления глитчей при различных энергиях излучения. что позволило детально проанализировать возникновение глитчей и выявить их влияние на распределение сфокусированной интенсивности. Обнаружено, что глитчи не просто уменьшают интенсивность всего фокального пятна, но и проявляются на разных участках топологического профиля линзы при различных значениях энергии падающего излучения. На двумерном изображении фокального пятна появление глитча представляет собой область затемнения, которая смещается при изменении энергии. Подобное поведение связано с эффектом рефракции, возникающим на поверхности единичной линзы. В итоге форма фокуса, а также его положение и полуширина меняются в зависимости от энергии, что позволяет использовать сканирование по энергии вблизи рентгеновского глитча для прецизионного контроля фокусирующих параметров СПЛ. Проведенное тщательное измерение вблизи двух различных глитчей подтвердило воспроизводимость наблюдаемого эффекта.

Экспериментальное наблюдение данного эффекта стало возможным благодаря разработанным в ИПТМ РАН высококачественным ЭПО [15], малому шагу сканирования по энергии (около 0.1 эВ) при измерениях на синхротронном источнике "КИСИ-Курчатов", а также использованию высокоразрешающего 2D-детектора для регистрации распределения интенсивности СИ после СПЛ.

Эффекты изменения формы фокуса одномерных линз при глитч-эффекте наблюдались впервые. Кроме того, неодновременность возникновения глитча в разных частях СПЛ является очень интересным эффектом как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения. В данный момент продолжаются работы по всестороннему анализу и объяснению наблюдаемых эффектов, а также планируется продолжение серии экспериментов для более полного понимания наблюдаемых эффектов.

Авторы выражают благодарность А. Ефанову (CFEL@DESY, Germany) за помощь в планировании эксперимента, обработке данных и работе над данной публикацией. Также авторы выражают благодарность И.А. Щелокову за помощь в подготовке данной работы.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения работ по гранту № 075-15-2021-1362 и при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-29-12043мк). Работа Н.Б. Климовой частично поддержана в рамках программы стратегического академического лидерства "Приоритет 2030" БФУ им. И. Канта. Работа В.А. Юнкина частично поддержана в рамках ГЗ № 075-00706-22-00. Работа П.А. Просекова частично поддержана в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Snigirev A., Kohn V., Snigireva I., Lengeler B. // Nature. 1996. V. 384. № 6604. P. 49. https://doi.org/10.1038/384049a0
- Dubrovinskaia N., Dubrovinsky L., Solopova N. et al. // Sci. Adv. 2016. V. 2. P. e1600341. https://doi.org/10.1126/sciadv.1600341
- Lengeler B., Schroer C., Benneret B. et al. // J. Synchrotron Radiat. 2002. V. 9. P. 119. https://doi.org/10.1107/S0909049502003436
- 4. *Lengeler B., Schroer C., Kuhlmann M. et al.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2005. V. 38. № 10A. P. A218. https://doi.org/10.1088/0022-3727/38/10A/042

- Zhang L., Snigirev A., Snigireva I. et al. // Proc. SPIE. 2004. V. 5539. P. 48. https://doi.org/10.1117/12.568105
- Roedig P., Ginn H., Pakendorf T. et al. // Nat. Met. 2017. V. 14. P. 805. https://doi.org/10.1038/nmeth.4335
- Polikarpov M., Emerich H., Klimova N. et al. // Proc. SPIE. 2017. V. 10235. P. 102350H. https://doi.org/10.1117/12.2266832
- Klimova N., Yefanov O., Snigirev A. // AIP Conf. Proc. 2020. V. 2299. P. 060016. https://doi.org/10.1063/5.0030507
- Klimova N., Yefanov O., Snigireva I., Snigirev A. // Crystals. 2021. V. 11 (5). P. 504. https://doi.org/10.3390/cryst11050504
- 10. https://github.com/XrayViz/Glitches
- Klimova N., Snigireva I., Snigirev A., Yefanov O. // Crystals. 2021. V. 11 (12). P. 1561. https://doi.org/10.3390/cryst11121561
- Klimova N., Snigireva I., Snigirev A., Yefanov O. // J. Synchrotron Radiat. 2022. V. 29. P. 369. https://doi.org/10.1107/S1600577521013667
- Schroer C.G., Lengler B., Benner B. et al. // Proc. SPIE. 2001. V. 4145. P. 274. https://doi.org/10.1117/12.411647
- Terentyev S., Polikarpov M., Snigireva I. et al. // J. Synchrotron Radiat. 2017. V. 24. P. 103. https://doi.org/10.1107/S1600577516017331
- Yunkin V., Grigoriev M., Kuznetsov S. et al. // Proc. SPIE. 2004. V. 5539. https://doi.org/10.1117/12.564872
- 16. Snigirev A., Snigireva I., Grigoriev M. et al. // Proc. SPIE. 2007. V. 6705. P. 670506. https://doi.org/10.1117/12.733609
- Snigireva I., Snigirev A., Yunkin V. et al. // AIP Conf. Proc. 2004. V. 705. P. 708. https://doi.org/10.1063/1.1757894
- Kohn G., Kulikov A.G., Prosekov P.A. et al. // J. Synchrotron Radiat. 2020. V. 27. P. 378. https://doi.org/10.1107/S1600577519017247
- Кон В.Г., Просеков П.А., Серегин А.Ю. и др. // Кристаллография. 2019. Т. 64. № 1. С. 29. https://doi.org/10.1134/S0023476119010144
- Authier A. // Dynamical theory of x-ray diffraction. Oxford University Press, 2003. P. 661. https://doi.org/10.1093/acprof:oso/9780198528920.001.0001
- 21. https://x-server.gmca.aps.anl.gov

_____ ТЕОРИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ __ СТРУКТУР

УДК 548.736

СТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ В СОВРЕМЕННОЙ КРИСТАЛЛОГРАФИИ

© 2022 г. С. В. Борисов^{1,*}, Н. В. Первухина¹, С. А. Магарилл¹

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия *E-mail: borisov@niic.nsc.ru

> Поступила в редакцию 06.12.2021 г. После доработки 06.12.2021 г. Принята к публикации 20.01.2022 г.

Трактовка трансляционной симметрии как следствия образования в атомных системах комплекса стоячих плоских упругих колебаний объясняет причину стабильности кристаллического состояния. Она дополняет традиционную кристаллографию энергетической функцией пространственной симметрии, вскрывает механизмы и последовательность упорядочения позиций атомов. Стандартная методика кристаллографического анализа показана на примере структур ортоборатов: тригональной и моноклинной модификаций H₃BO₃ и гексагональной Tl₃BO₃.

DOI: 10.31857/S0023476122040051

введение

Необходимым и достаточным условием кристаллического состояния служит трансляционная симметрия, т.е. трехмерная решетка эквивалентных точек. Из этого геометрического образа стартует кристаллография, не задаваясь вопросом, каким способом он реализуется в системах материальных частиц — атомов.

Еще в 70-х годах прошлого века стали обращать внимание на особенности кристаллизации, в том числе на раздельные процессы упорядочения (или плавления) разных сортов атомов, например, катионов и анионов [1–3]. Затем был пик исследований плоских сеток атомов, известный как "решеточная химия" [4–6], но до выяснения причин образования трансляционной симметрии так и не дошли.

В 1992 г. была предложена модель динамики материальных частиц, образующих энергетически стабильное состояние [7]. В этом состоянии всевозможные конфигурации атомов в растворе или в конденсированном аморфном состоянии преобразуются в повторяющуюся в трех измерениях конфигурацию в объеме элементарной ячейки. Такое принципиальное преобразование, лишаюшее атомы их индивидуальных степеней свободы (с выделением соответствующей энергии в форме теплоты кристаллизации), надо рассматривать как особое состояние вещества наравне с газообразным, жидким и аморфным. Причина стабильности этого состояния, механизмы его образования — главные вопросы кристаллографии.

В концепции [7] трансляционное упорядочение возникает, когда движения атомов при потере энергии (снижении температуры) переходят в плоские упругие стоячие волны разных направлений и длин. Каждая такая волна может корректировать позиции центров масс атомов, смещая более тяжелые к узловым точкам с нулевой амплитудой колебаний и создавая таким образом трансляцию, равную половине длины волны (снижая при этом энергию волны, т.е. стабилизируя ситуацию). Стоячие волны, собравшие в своих узловых плоскостях максимальную плотность атомов (с учетом их массы), определяют облик структуры, ее "скелет". Любые три некопланарные плоскости с высокой плотностью позиций атомов (названные "скелетными") дают трансляционную сетку узлов - точек пересечений, в окрестностях которых окажутся позиции атомов [8].

Спонтанный процесс совместного упорядочения захватывает атомы разных сортов, и в результате получаем истинную трансляционную ячейку, для которой предыдущие варианты упорядочения окажутся ее подъячейками с существенно меньшими объемами.

Поскольку массы атомов и атомные амплитуды рассеяния рентгеновских лучей связаны почти линейно, находить плоскости с высокой плотностью можно по максимальным величинам структурных амплитуд F_{hkl} , рассчитанных для представляющих интерес сортов атомов или их сочетаний. Заметим, что если раньше кристаллографические плоскости (*hkl*) считали следствием трансляционной решетки (возник-

hkl	d_{hkl}	F_{Σ}	F _{ан}	$F_{ m B}$				
010	6.10	36	25	10				
121	3.31	—	_	10				
111	3.31	—	—	15				
003	3.19	174	130	19				
221	2.91	52	40	8.9				
212	2.84	—	_	13.6				
022	2.57	52	41	—				
211	2.24	52	66	—				
132	2.24	—	66	—				
322	2.08	50	62	—				
331	1.99	—	_	11.8				
114	1.98	—	_	10.2				
032	1.87	—	_	11.2				
006	1.59	90	69	—				
151	1.32	—	_	10.1				
009	1.06	49	41	_				

Таблица 1. Расчетные F_{hkl} для структуры I: для всех атомов (F_{Σ}), для атомов кислорода (F_{aH}) и бора (F_{B})

шей неизвестно как!), то в данной концепции именно эти узловые плоскости стоячих волн в конце процесса создают трансляционную решетку (конечно, если кристалл при данном составе вырастет!).

В результате многолетних работ по проверке данной концепции кристаллического состояния на примерах самых разных структур механизм кристаллизации выглядит следующим образом: в предкристаллизационной фазе вещества формируются энергетически устойчивые группировки атомов – как за счет химических взаимодействий, так и за счет локальной симметрии (тетраэдры SiO₄, треугольники CO₃ и BO₃, кубооктаэдры полианионов Кеггина [*М*'*M*₁₂O₄₀] и другие [3]). За этим химическим этапом следует механический когерентная сборка таких зародышей (темплатов), в процессе которой элементы локальной симметрии и локального упорядочения позиций атомов образуют дальний порядок, т.е. трансляционную симметрию. В ней максимально сохраняются элементы локальной симметрии, делающей идентичными "скелетные" плоскости для разных групп атомов [3, 9].

Методика исследования кристаллических структур – кристаллографический анализ – опирается на программу расчета параметров подрешеток [10], использует стандартные программы расчета F_{hkl} и другие закономерности геометриче-

ской кристаллографии. Стандартные процедуры анализа покажем на примере трех структур ортоборатов, имеющих в качестве темплата атомную BO_3 -группу с локальной симметрией равностороннего треугольника 3/m.

КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Для тригональной кристаллической структуры H₃BO₃ (**I**) (пр. гр. $P3_2$, a = 7.045, c = 9.560 Å, Z = 6, V = 411 Å³ [11]) с целью поиска "скелетных" плоскостей сделан расчет *F_{hkl}:* для всех атомов структуры (F_{Σ}), только для атомов кислорода (F_{aH}) и для атомов бора (F_B) при условии, что легкий атом бора находится в центре массы всей группы ВО₃. Наибольшие значения F_{hkl} для этих трех вариантов собраны в табл. 1 (прочерк означает, что амплитуда для данной плоскости не входит в группу интенсивных, т.е. не имеет значительную плотность заданных атомов). Симметрия 32 предполагает, что $F_{hkl} = F_{\overline{h+k},hl} = F_{k,\overline{h+k},l}$, т.е. для расчета под-решетки имеем все три координатные плоскости, а элементарной ячейкой будет ромбоэдр с тройной осью вдоль одной из диагоналей. Для подрешеток атомов кислорода были рассчитаны в соответствии с [10] три варианта и три для атомов бора (табл. 2). Программа находит параметры ячеек как для примитивной решетки узлов пересечений

СТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ

hkl	Δ	Матрица перехода	<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å	α, β, γ, град	$\begin{vmatrix} a_F, b_F, c_F, \\ \mathring{A} \end{vmatrix}$		<i>a_I</i> , <i>b_I</i> , <i>c_I</i> , Å	α _{<i>I</i>} , β _{<i>I</i>} , γ _{<i>I</i>} , град
			Ba	риант 1		·		
211 $\overline{3}21$ $1\overline{3}1$	21	10/42 10/52 1/3 -10/52 1/21 1/3 -1/21 -10/42 1/3	3.54 3.54 3.54	44.21 44.21 44.21	4.43 4.43 4.43	73.93 73.93 73.93	6.56 6.56 6.56	23.43 23.43 23.43
	•		Ba	риант 2		•		
$ \begin{array}{r} 111 \\ \overline{2}11 \\ 1\overline{2}1 \end{array} $	9	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	3.96 3.96 3.96	61.83 61.83 61.83	5.68 5.68 5.68	91.56 91.56 91.56	6.79 6.79 6.79	34.85 34.85 34.85
			Ba	риант 3				
$\begin{array}{c} 2\overline{1}2\\ \overline{1}22\\ \overline{1}\overline{1}2\end{array}$	18	1/3 0 1/6 0 1/3 1/6 -1/3 -1/3 1/6	2.84 2.84 2.84	91.56 91.56 91.56	4.96 4.96 4.96	110.19 110.19 110.19	3.96 3.96 3.96	61.83 61.83 61.83
	1		Ba	риант 4	1	1		1
$ \overline{2}21 \\ 0\overline{2}1 \\ 201 $	12	$\begin{array}{r} -1/6 \ 1/6 \ 1/3 \\ -1/6 \ -1/3 \ 1/3 \\ 1/3 \ 1/6 \ 1/3 \end{array}$	3.78 3.78 3.78	55.54 55.54 55.54	5.17 5.17 5.17	85.96 85.96 85.96	6.69 6.69 6.69	30.53 30.53 30.53
Вариант 5								
$\begin{array}{c} 022\\ \overline{2}02\\ 2\overline{2}2\end{array}$	24	$\begin{array}{r} 1/6 \ 1/3 \ 1/6 \\ -1/3 \ -1/6 \ 1/6 \\ 1/6 \ -1/6 \ 1/6 \end{array}$	2.58 2.58 2.58	85.96 85.96 85.96	4.37 4.37 4.37	107.48 107.48 107.48	3.78 3.78 3.78	55.54 55.54 55.54
Вариант 6								
$ \overline{121} \overline{111} 2\overline{11} $	9	$\begin{array}{c} 0 \ 1/3 \ 1/3 \\ -1/3 \ -1/3 \ 1/3 \\ 1/3 \ 0 \ 1/3 \end{array}$	3.96 3.96 3.96	61.83 61.83 61.83	5.68 5.68 5.68	91.56 91.56 91.56	6.79 6.79 6.79	34.85 34.85 34.85

Таблица 2. Параметры "скелетных" атомных подрешеток для структуры I

плоскостей, так и параметры гранецентрированной и объемноцентрированной решеток, построенных на основе этой примитивной ячейки. Это помогает в дальнейшем анализе при оценке упаковки атомов, если иметь в виду, что примитивная ячейка кубической *F*-решетки — это остроугольный ромбоэдр с углом 60°, а кубическая *I*-ячейка — тупоугольный с углом ~109.5°.

Число узлов подрешетки в элементарной ячейке определяет детерминант из индексов h, k, l координатных плоскостей. В результате анализа приходим к заключению, что позиции анионов в структуре упорядочены подрешетками, близкими к *F*-кубической ($a_F = 5.17$ Å, $\alpha_F = 85.96^\circ$, вариант 4) или *P*-кубической ($a_P = 2.58$ Å = $1/2a_F$, $\alpha_P = \alpha_F = 85.96^\circ$, вариант 5), в которой заполнены 18 узлов из 24. Есть и менее регулярная подрешетка – вариант 1 (табл. 2). Наблюдается аналогичная картина упорядочения центров ВО₃-групп, где

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 67 № 6 2022

имеем *F*-решетку узлов с $a_F = 5.68$ Å, $\alpha_F = 91.56^{\circ}$ и *P*-решетку с $a_P = 2.84$ Å $= 1/2a_F$, $\alpha_P = \alpha_F = 91.56^{\circ}$ (варианты 2, 3, 6 в табл. 2).

Ортоборная кислота H_3BO_3 образует также триклинную структуру II (пр. гр. $P\overline{1}$, a = 7.0187, b = 7.035, c = 6.5472 Å, $\alpha = 92.49^\circ$, $\beta = 101.46^\circ$, $\gamma =$ $= 119.76^\circ$, Z = 4, V = 271.19 Å³ [12]). Плоскости (*hkl*) с высокой плотностью заполнения атомов этой структуры представлены в табл. 3. Для расчета подрешеток здесь надо взять три исходные плоскости, так как нет симметрично связанных ((*hkl*) и ($\overline{h \ k \ l}$) – это одна и та же система). Примитивную ячейку для любой тройки координатных плоскостей можно привести либо к параллелепипеду с тремя острыми углами между координатными осями, либо с тремя тупыми, либо к граничному случаю с тремя углами 90°. Чтобы этого добиться, нужно менять при расчетах по про-

hkl	d_{hkl}	F_{Σ}	F _{ан}	F _B
110	3.42		_	12
211	3.31	—	_	10
002	3.16	118	86	13
121	3.16	_	_	12
121	3.13	_	_	12
121	3.02	_	_	12
200	2.95	36	28	_
021	2.91	34	26	_
$\overline{1}\overline{1}2$	2.67	_	_	10
$2\overline{2}1$	2.64	38	30	_
$\overline{2}02$	2.50	35	29	_
321	2.25	38	48	_
210	2.23	35	45	_
131	2.22	35	44	_
131	2.10	_	43	_
$\overline{21}2$	2.09	_	43	_
112	2.08	—	_	8
321	2.03	—	44	—
031	2.01	_	32	9
300	1.96	_	_	8
302	1.90	—	_	8
$\overline{3}\overline{2}3$	1.69	—	35	_
212	1.64	—	33	_
004	1.58	65	45	_
133	1.49	—	30	_
$\overline{3}\overline{3}1$	1.17	36	30	_
006	1.05	39	26	-

Таблица 3. Расчетные F_{hkl} для структуры II: для всех атомов (F_{Σ}), для атомов кислорода (F_{aH}) и бора (F_{B})

грамме [10] направление вектора \mathbf{d}_{hkl} , т.е. индексы (*hkl*) на ($\overline{h} \ \overline{k} \ \overline{l}$), и только тогда имеет смысл анализировать *F*- и *I*-подрешетки, производные от данной примитивной [13]. По параметрам *a* и *b* и углам α и γ элементарная ячейка структуры II близка к ячейке структуры I, а параметр $c_{II} \approx 2/3c_{I}$ в соответствии с числом $Z_{II} = 2.3Z_{I}$ (4 и 6).

Расчет подрешеток для анионов в структуре II (табл. 4) дает только одну, близкую к F-кубической (вариант 3), но зато есть анионная подрешетка (вариант 4), близкая по параметрам к нере-

гулярной в структуре I (вариант 1, табл. 2). Единственная подрешетка для ВО₃-групп (вариант 6, табл. 4) показывает низкую регулярность по сравнению со структурой I.

На рис. 1, 2 даны проекции решеток атомов этих двух структур. Если представить, что на рис. 1а все группы BO_3 совмещены с осями 3_2 (внутри ячейки), то получим картину, близкую с рис. 36, где проекция структуры II показана не вдоль оси *c*, а вдоль нормали к плоскости *ab*. В этом приближении структура I состоит из трех слоев (вдоль оси *c*) толщиной ~3.2 Å, а

916

СТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ

Tuomiqu II								
hkl	Δ	Матрица	a, b, c,	α, β, γ,	$a_F, b_F, c_F,$	$\alpha_F, \beta_F, \gamma_F,$	$a_I, b_I, c_I,$	$\alpha_I, \beta_I, \gamma_I,$
		перехода	А	град	A	град	A	град
			Bap	риант 1				
$02\overline{1}$	8	1/2 1/2 0	3.53	55.27	6.60	89.65	6.70	33.38
221		0 1/4 1/2	3.67	61.55	6.10	92.50	6.37	34.46
$2\overline{2}1$		1/2 1/4 1/2	3.89	88.56	3.52	104.64	5.16	45.16
			Bap	риант 2				•
221	8	1/2 3/4 1/2	5.16	61.55	3.51	72.80	6.37	26,60
$2\overline{2}1$		1/2 1/4 1/2	3.89	45.38	6.11	86.03	8.04	23.97
$20\overline{2}$		1/2 1/2 0	3.53	42.96	6.70	89.75	8.43	24.99
	•	•	Bap	оиант 3	•			
321	21	-10/52 1/21 1/3	2.88	61.78	3.47	85.59	4.42	31.94
$1\overline{3}1$		-1/21 -10/42 1/3	2.79	60.175	3.61	87.08	4.53	31.94
211		10/42 10/52 1/3	2.34	55.73	4.21	97.05	5.01	34.48
			Bap	риант 4	•			
210	14	10/28 10/35 1/2	3.52	43.77	4.48	74.03	6.60	23.33
321		-1/14 1/7 1/2	3.61	44.64	4.32	72.95	6.50	23.29
131		1/14 -1/7 1/2	3.50	43.79	4.49	74.34	6.61	23.40
	Вариант 5							
$\overline{3}2\overline{1}$	14	-10/24 $-1/7$ 0	2.66	36.53	6.60	90.22	7.68	23.47
$1\overline{3}1$		-10/28 $-10/35$ $1/2$	4.48	66.30	2.65	75.37	5.27	27.08
131		-1/14 1/7 1/2	3.61	51.42	4.62	87.61	6.48	23.04
			Bap	риант 6	•			
121	6	1/2 1/2 1/2	4.21	87.35	4.05	103.89	5.63	44.87
121		1/6 -1/6 1/2	3.71	58.11	7.06	95.10	7.24	36.12
$2\overline{1}\overline{1}$		2/3 1/3 0	4.07	61.42	6.60	90.09	6.82	34.08

Таблица 4. Параметры "скелетных" атомных подрешеток для структуры II

структура II – из двух слоев толщиной ~3.3 Å, как это было показано в [11].

Нормали, проходящие в центрах треугольников на проекции *ab* структуры II, — это псевдооси 3, и они выполняют ту же роль в организации структуры, что и оси 3₂ в структуре I, где по каким-то причинам центры групп BO₃ отклонились от тройных осей, но сохранили тригональную симметрию. В обеих структурах в начале координат находится пустой канал, окруженный анионами кислорода, связанными водородными связями, лежащими в плоскости слоя.

Любопытно, что существует и "однослойная" структура с аналогичной архитектурой. Это структура Tl_3BO_3 (III) (пр. гр. $P6_3/m$, a = 9.275, c == 3.775 Å, Z = 2, $V = 281 Å^3$ [14]). Место самого легкого катиона – водорода – в ней занимает тяжелый и крупный Tl^+ . Данные кристаллографического анализа структуры III представлены в табл. 5 и 6, проекции решеток атомов – на рис. 3. Сочетание тройной или шестерной оси симметрии с перпендикулярной зеркальной плоскостью исключает наличие псевдокубических подрешеток – они будут сдвойникованы этой зеркальной плоскостью – плоскостью {111} куба [15]. Для катионов Tl⁺ такой будет *I*-подрешетка варианта 2 с $a_I = 3.99$ Å, $\alpha_I = 84.4^\circ$, для анионов это варианты 6 и 9 с соразмерными подрешетками $a_I^6 = 1/2a_I^9$.

Основное упорядочение в этой структуре осуществляют гексагональные подрешетки массивного катиона Tl^+ — это варианты 1 и 4, причем в первом варианте вместе с Tl^+ упорядочены и центры групп BO₃, так что пустым узлом в этой подрешетке остается узел на оси 6₃ на зеркальной плоскости (рис. 36). В результате имеем колонку пустых TlO₆-октаэдров вдоль оси *с* и группы BO₃ на тройных осях внутри ячейки. Симметрия 6₃/*m* делает эту структуру двухслойной за счет увеличения горизонтальной трансляции, но *с*-трансля-



Рис. 1. Структура I: а – *ху*-проекция решеток атомов, толстыми линиями выделены ВО₃-треугольники, *z*-координаты атомов В даны в долях параметра *c*; б – *yz*-проекция и ее сечение скелетными плоскостями (032), толстыми линиями выделены ВО₃-треугольники.

ция соответствует одному слою предыдущих структур. Катионы Tl⁺ и BO₃-группы образуют упаковку, близкую к плотнейшей гексагональной двухслойной упаковке с одной третью вакантных позиций в каждом слое, так что BO₃-группы находятся в центрах тригональных призм из Tl⁺-катионов с центрированными боковыми гранями. Заметим, что позиции тяжелого катиона Tl⁺ близки к позициям анионов кислорода – самых тяжелых в псевдогексагональной структуре II с удвоенной трансляцией вдоль псевдооси 3 (рис. 26, 3а).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В литературе отмечается, что соединения с атомными группировками типа ВО₃-групп часто



Рис. 2. Структура II: а – *ху*-проекция решеток атомов и ее сечение плоскостями (210) и (300) (тонкие линии), толстыми линиями выделены BO_3 -треугольники, *z*-координаты атомов В даны в долях параметра *c*; б – проекция структуры вдоль нормали к плоскости *ab* (показаны псевдоплоскости "*m*" и "*c*"); в – *уz*-проекция и ее сечение скелетными плоскостями ($0\overline{3}$ 1) и (002), толстыми линиями выделены BO_3 -треугольники.





Рис. 3. Структура III: а – *ху*-проекция решеток атомов и ее сечение плоскостями (240), (300), (030) и ($\overline{620}$) (тонкие линии), толстыми линиями выделены BO₃-треугольники, TlO₆-октаэдр около начала координат, *z*-координаты атомов B даны в долях параметра *c*; б – *уz*-проекция структуры, толстыми линиями выделены тригональная призма с центрированными боковыми гранями из атомов Tl и группы BO₃.

кристаллизуются в структурном типе кальцита (CaCO₃, пр. гр. $R\overline{3}c$, a = 4.98, c = 17.192 Å, Z = 6 [16]). Симметрию в нем определяют как CO₃-треугольники, так и кислородные CaO₆-октаэдры с катионом Са в точках с симметрией $\overline{3}$. Слои CO₃-групп вдоль оси *с* имеют толщину $c/6 \approx 2.9$ Å, причем на всех тройных осях катион Са чередуется с углеродом через c/4, и, поскольку оба катиона лежат в плоскостях скользящего отражения, можно говорить о двух блоках структуры толщиной c/2 с идентичным катионным каркасом, т.е. о псевдотрансляции c/2 (рис. 4).

В структурах I и II слои BO_3 -треугольников имеют строение, близкое к кальциту, но 1/3 узлов в них вакантные, окруженные анионами, что явно демонстрирует отсутствие в центре катиона (более крупного, чем H⁺).

Существенное снижение симметрии структуры II по сравнению с I компенсируется тем, что в II имеется сильно выраженная псевдосимметрия,

СТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ

(¹ ah)					
hkl	d_{hkl}	F_{Σ}	F _{T1}	F _{Tl + O}	F _{ан}
011	3.42	_	_	_	27
111	2.93	329	331	329	_
030	2.68	289	298	283	_
130	2.23	—	_	—	29
002	1.89	415	382	410	29
041	1.77	_	_	—	23
240	1.52	337	335	339	_
431	1.25	_	258	244	_
113	1.21	—	_	247	_
242	1.18	301	300	303	_
161	1.17	256	250	259	_
351	1.10	269	261	267	—

Таблица 5. Расчетные F_{hkl} для структуры III: для всех атомов (F_{Σ}), для атомов Tl (F_{Tl}), Tl + O (F_{Tl+O}) и кислорода (F_{ah})

Таблица 6. Параметры "скелетных" атомных подрешеток для структуры III

hkl	Δ	Матрица перехода	<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å	α, β, γ, град	a_F, b_F, c_F, \AA	$\alpha_F, \beta_F, \gamma_F,$ град	a _I , b _I , c _I , Å	α _{<i>I</i>} , β _{<i>I</i>} , γ _{<i>I</i>} , град
			В	ариант 1				
$\begin{array}{c} 012\\ \overline{1}02\\ 1\overline{1}2 \end{array}$	6	1/3 2/3 1/6 -2/3 -1/3 1/6 1/3 -1/3 1/6	2.63 2.63 2.63	91.84 91.84 91.84	4.60 4.60 4.60	110.32 110.32 110.32	3.66 3.66 3.66	62.18 62.18 62.18
	Вариант 2							
$ \begin{array}{c} 110\\ \overline{2}10\\ 002 \end{array} $	6	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	2.18 2.18 4.40	90 90 60	4.91 4.91 5.80	132.86 132.86 52.68	4.91 4.91 3.78	67.40 67.40 25.64
	1	1	В	ариант 3	I	1	1	1
$014 \\ \overline{1}04 \\ 1\overline{1}4$	12	1/3 2/3 1/12 -2/3 -1/3 1/12 1/3 -1/3 1/12	2.30 2.30 2.30	110.32 110.32 110.32	4.42 4.42 4.42	117.30 117.30 117.30	2.63 2.63 2.63	91.84 91.84 91.84
Вариант 4								
$ \begin{array}{r} 112\\ \overline{2}12\\ 1\overline{2}2 \end{array} $	18	$\begin{array}{r} 1/3 \ 1/3 \ 1/6 \\ -1/3 \ 0 \ 1/6 \\ 0 \ -1/3 \ 1/6 \end{array}$	1.93 1.93 1.93	68.63 68.63 68.63	2.91 2.91 2.91	96.86 96.86 96.86	3.19 3.19 3.19	39.91 39.91 39.91

приближающая конфигурацию атомов к высшей для гексагональных структур с симметрией *P6/mmc* [15].

симметрии, а постепенно повышается со степенью упорядочения позиций атомов. Зародышем (темплатом) структуры III, вероятно, служат две

Надо понимать, что энергетическая стабильность не возникает мгновенно при достижении

тригональные призмы Tl_9^+ вокруг BO_3 -групп, связанные центром инверсии (рис. 3а). В струк-



Рис. 4. Структура кальцита CaCO₃: а – *ху*-проекция решеток атомов и ее сечение плоскостями (110), $(\overline{2}10)$, $(1\overline{2}0)$, (300), (030) – тонкие линии; толстыми линиями выделен CaO₆-октаэдр, центрированный CO₃-группой; справа внизу тонкими линиями показан CaO₆–октаэдр, *z*-координаты атомов даны в долях параметра *c*; б – *yz*-проекция и ее сечение скелетными плоскостями (024) и ($\overline{024}$), *z*-координаты всех атомов на плоскостях (0012). Са – большой черный кружок, С – малый черный кружок, О – пустой малый кружок [18].

туре возможна дополнительная стабильность за счет связей Tl—Tl при образовании "пустого" TlO₆-октаэдра. В структуре кальцита с большой долей вероятности подобным темплатом будет октаэдрическое окружение CO_3 -группы катионами Ca [17].

Полагаем, что разработанный метод кристаллографического анализа структур может существенно расширить поле деятельности современной кристаллографии, поскольку он включает присутствие главного действующего фактора материального мира — энергии, и ее взаимодействие с симметрией как особого свойства геометрии пространства [18].

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 121031700313-8).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Anderson J.S.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1973. P. 1107.
- Martin R.L.J. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1974. № 12. P. 1135.
- 3. Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В. // Успехи химии. 2015. Т. 84. № 4. С. 393.
- O'Keeffe M., Peskov M.A., Ramsden S.J., Yaghi O.M. // Acc. Chem. Res. 2008. V. 41. P.1782.
- Delgado-Friedrichs O., Foster M.D., O'Keeffe M. et al. // J. Solid State Chem. 2005. V. 178. P. 2533.
- 6. *Wells A.F.* Structural Inorganic Chemistry. Oxford: Clarendon Press, 1984.
- 7. *Борисов С.В.* // Журн. структур. химии. 1992. Т. 33. № 6. С. 123.
- Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В. Алгоритмы и практика кристаллографического анализа атомных структур. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2012. 111 с.

- 9. Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В. // Журн. структур. химии. 2019. Т. 60. № 8. С. 1243.
- 10. Громилов С.А., Быкова Е.А., Борисов С.В. // Кристаллография. 2011. Т. 56. № 6. С. 1013.
- Shuvalov R.R., Burns P.C. // Acta Cryst. C. 2003. V. 59. P. 47.
- Gajhede M., Larsen S., Rettru S. // Acta Cryst. C. 1986. V. 42. P. 545.
- 13. Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В. // Журн. структур. химии. 2022 (в печати).
- 14. *Piffard Y., Marchand R., Tournoux M. //* Rev. Chim. Miner. 1975. V. 12. P. 210.
- 15. Борисов С.В., Первухина Н.В., Магарилл С.А. // Кристаллография. 2020. Т. 65. № 4. С. 540.
- 16. *Antao S.M., Hassan I. //* Can. Mineral. 2010. V. 48. P. 1225.
- 17. Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В. // Журн. структур. химии. 2021. Т. 62. № 7. С. 1105.
- 18. Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В. // Кристаллография. 2022. Т. 67. № 2. С. 209.

_____ СТРУКТУРА МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ __ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 547.962, 577.151.34

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МОНОКЛИННОЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ ЦЕРУЛОПЛАЗМИНА ЧЕЛОВЕКА

© 2022 г. А. В. Соколов¹, В. Б. Васильев¹, В. Р. Самыгина^{2,3,*}

¹ Институт экспериментальной медицины, Санкт-Петербург, Россия

² Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, Москва, Россия ³ Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", Москва, Россия

> **E-mail: lera@crys.ras.ru* Поступила в редакцию 01.06.2022 г. После доработки 01.06.2022 г. Принята к публикации 03.06.2022 г.

Впервые получены кристаллы церулоплазмина (ЦП) человека, принадлежащие пр. гр. *1*2. Новая кристаллическая упаковка позволила впервые определить конформацию лабильной функциональной петли 884—890 между пятым и шестым доменом. Проведено сравнение моноклинной и тригональной кристаллических упаковок ЦП. Полученная в работе структура подтверждает эффективность метода очистки белка, позволяющего получить непротеолизованный ЦП, а также высказанное ранее предположение о значении целостности петли 884—892 для ингибирования миелопероксидазы нейтрофилов при образовании комплекса с ЦП.

DOI: 10.31857/S0023476122060236

введение

Церулоплазмин (ЦП, ферро:О2-оксидоредуктаза, КФ 1.16.3.1) является полифункциональной медьсодержащей оксидазой. Важное физиологическое значение имеет ферроксидазная активность ЦП. Фермент катализирует окисление иона Fe²⁺ до Fe³⁺ и обеспечивает встраивание Fe³⁺ в апо-трансферрины, участвуя таким образом в метаболизме железа [1]. ЦП окисляет четыре иона Fe²⁺ и осуществляет четырехэлектронный перенос на кислород с образованием воды, препятствуя неферментативной реакции окисления железа, ведущей к появлению свободных радикалов, что делает его природным антиоксидантом. ЦП обладает также активностью супероксиддисмутазы [2] и глутатион-зависимой пероксидазы [3]. ЦП образует комплексы с белками лейкоцитов: пероксидазой эозинофилов, лактоферрином, прооксидантным ферментом нейтрофилов и моноцитов – миелоперксидазой (МПО). ЦП относят к физиологическим ингибиторам МПО [4]. ЦП также подавляет активность фактора ингибирования миграции макрофагов благодаря контактам вблизи активного центра при их взаимодействии [5].

Кристаллическая структура ЦП впервые была решена в 1996 г. с разрешением 3.1 Å [6]. ЦП представляет собой мономер, а при повышенной концентрации ионов меди ЦП может образовывать димеры [7]. Мономер состоит из шести доменов, с которыми неравномерно, но прочно связаны шесть ионов меди. Во втором, четвертом и шестом доменах расположены гомологичные одноядерные центры связывания меди, трехъядерный центр расположен между первым и шестым доменами. Кроме этого, были обнаружены еще два лабильных сайта связывания металлов, из которых в нативном ЦП заселена лишь половина [8]. По гипотезе, высказанной в [9], эти сайты играют важную роль в окислении железа. Банк белковых ланных (Protein Data Bank, PDB) содержит три структуры ЦП человека, относящиеся к тригональной сингонии (РЗ₂21) с разрешением от 3.1 до 2.6 Å [6, 9, 10]. В 2008 г. была получена орторомбическая пространственная группа в условиях кристаллизации, аналогичных тем, что позволяли получить кристаллы тригональной сингонии [11]. Влияние на кристаллическую упаковку, вероятно, оказали ионы Ni²⁺, использовавшиеся при выделении белка и связавшиеся в лабильных центрах связывания ионов меди. Позднее была продемонстрирована зависимость кристаллической упаковки ЦП крысы (имеющего высокую гомологию с ЦП человека) от кристаллизационных условий [12].

Чувствительность ЦП к протеолитической деградации затрудняет получение кристаллов высо-



Рис. 1. Общая структура ЦП. Аминокислотные остатки, относящиеся к консервативным сайтам протеолиза, показаны стиками (верхняя панель – петля, содержащая R481, смоделирована) и обозначены стрелками на схеме доменной структуры ЦП.

кого дифракционного качества. В известных кристаллических структурах ЦП человека отсутствует электронная плотность для двух из трех междоменных петель, содержащих консервативные сайты протеолиза, одна из которых соответствует участку а.о. 885–890. Выделение недеградированного и стабильного ЦП остается непростой задачей. В препаратах ЦП присутствуют примеси протеиназ [13–15], что делает необходимым использование смеси протеиназных ингибиторов на всех стадиях выделения ЦП [16].

Существуют три консервативных сайта протеолиза ЦП: R481/S482, R701/Q702, K887/V888 [13] (рис. 1). Согласно [17] замена этих аминокислотных остатков в рекомбинантном ЦП с помощью сайт-направленного мутагенеза позволяет получить белок, устойчивый к протеолизу. Отсутствие протеолитической деградации по K887 важно для ингибирования церулоплазмином белка нейтрофилов МПО при образовании комплекса [10].

В настоящей работе получена новая, моноклинная кристаллической модификации ЦП и описаны ее особенности. Обсуждается конформация функциональной петли 885—890 между пятым и шестым доменами, пространственная структура которой установлена впервые благодаря использованию для кристаллизации недеградированного ЦП.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Выделение и очистка ЦП. Для получения препарата мономерного ЦП с $A_{610}/A_{280} > 0.049$ плазму крови с добавлением 1 мМ этилендиаминтетрауксусной кислоты и 0.1 мМ фенилметилсульфонилфторида подвергали анионообменной хроматографии на UNOsphere Q и неомицин-агарозе [18]. Для гарантированного удаления следов тромбина препарат ЦП фильтровали через колонку с бензамидин-агарозой. ЦП концентрировали до 80 мг/мл с помощью центрифужной ячейки Vivaspin 20 (для M > 100 кДа), трижды заменяя буферный раствор (0.1 М Нерез-NaOH, pH 7.5).

Кристаллизация и сбор дифракционных данных. Кристаллы ЦП получали при 4°С методом диффузии паров. Кристаллизационный раствор содержал 3–7% PEG 3350, 20 мМ $MgCl_2$ и 50 мМ Tris-буфера, pH 7.5. Кристаллы голубого цвета в виде тонких пластин размером 0.08–0.2 мм появлялись через 3–5 дней. В качестве криопротектора использовали 20% глицерина. Сбор дифракционных данных проводили на станции синхротронного излучения BL41XU, SPring-8 (Япония) при температуре 100 К с использованием детектора PILATUS 6М. Для обработки данных использовали программы DENZO, SCALEPACK [19]. Характеристики дифракционного набора приведены в табл. 1.

Решение и уточнение структуры. Структура решена методом молекулярного замещения с использованием программы MOLREP [20]. В качестве начальной модели использовали структуру ЦП (ID PDB: 4ENZ), решенную с разрешением 2.6 Å [10]. Уточнение выполнено с использованием программы REFMAC [21] и графической программы СООТ [22]. Финальный *R*-фактор/*R*_{free}фактор составил 21.49/32.6%. Согласно карте Рамачандрана в наиболее благоприятных областях находятся 86.6/87.1% аминокислотных остатков (a.o.), в дополнительно разрешенных - 12.8/12.2%, в основных – 0.5/0.6%, в запрещенных – лишь 0.1/0.1% а.о. Характеристики решенной и уточненной пространственной структуры приведены в табл. 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Найдены новые кристаллизационные условия для ЦП, в которых белок впервые был закристаллизован в пр. гр. *I*2. Коэффициент Мэтьюса для моноклинной кристаллической упаковки составляет 2.59 Å³/Да, что соответствует содержанию растворителя 52.57%. Для сравнения содержание растворителя для тригональной упаковке составляет ~70% при коэффициенте Мэтьюса 4.23 [11].

Обычно меньшее содержание растворителя в кристаллической ячейке позволяет получить лучшее разрешение дифракционных данных от кристалла белка [23]. Наиболее высокое пространственное разрешение было получено для орторомбической формы ЦП крысы с содержанием растворителя в кристаллической ячейке 51.71% (коэффициент Мэтьюса 2.55 Å³/Да). Несмотря на сходное значение коэффициента Мэтьюса разрешение структуры моноклинной формы ЦП человека значительно хуже. Однако в данном случае, вероятно, сыграли роль меньший размер кристалла и его форма в виде тонкой пластины. Также кристалл обладал высокой мозаичностью, составлявшей 1.54°.

В кристалле имеются каналы вдоль короткой оси диаметром ~ 30 Å и извилистые каналы с полостями диаметром ~ 40 Å вдоль оси *a*. Они уже

Таблица 1. Характеристики экспериментального набора дифракционных данных и уточнения структуры церулоплазмина

Параметры экспериме	нтального
набора дифракционны	ых данных
Длина волны, Å	1.0000
Пространственная группа	<i>I</i> 2
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å	128.35, 76.22, 148.0
$\alpha = \gamma, \beta$, град	90.00, 108.98
Диапазон разрешения при сборе данных, Å	50.0-3.5 (3.83-3.5)*
Полное число отражений	80067 (12395)*
Число независимых отражений	27923 (4456)*
Полнота набора, %	95.6 (96.1)*
Повторяемость	2.9 (2.9)*
Среднее значение $\langle I/\sigma(I) \rangle$	3.3 (1.2)*
Общий температурный фактор	86.9
Вильсона, $Å^2$	
R _{merge}	5.56 (82.41)*
R _{pim}	3.16 (46.72)*
$CC_{1/2}^{**}, \%$	91.4 (67.2)*
Параметры уточнения	структуры
Число рефлексов в рабочем	15452 (1134)
наборе	
Число рефлексов в тестовом	789
наборе	
$R_{work}/R_{free}, \%$	21.49/32.26
Cruickshank DPI, Å	0.73
Число уточняемых неводор	одных атомов
Белка	8359
Лигандов	54
Воды	-
R.m.s.d. от "идеальной"	геометрии
По длинам валентных связей, Å	0.014
По валентным углам, град	2.715
Среднее значение В-фактора	69.74
для всех атомов, Å ²	
Статистика Рамача	ндрана
Число а. о. в наиболее благопри-	98.79
ятных областях, %	
Число а. о. в разрешенных	0.81
областях, %	
Число а. о. в неблагоприятных	0.4
областях, %	
Число редко встречающихся	0.73
ротамеров, %	

* В скобках приведены значения для зоны высокого разрешения.

** *CC*_{1/2} — коэффициент корреляции Пирсона между двумя случайно выбранными группами измеренных интенсивностей отражений, составляющих по половине от всего набора.



Рис. 2. Кристаллические упаковки ЦП: а – тригональная, б – моноклинная.



Рис. 3. Фрагмент карты электронной плотности 2Fo-Fc для петли 884–892. Уровень срезки 1*о*. Светлым показана структура симметричной молекулы.

каналов тригональной кристаллической упаковки, которые по форме напоминают треугольник и имеют сечение $\sim 110 \times 110 \times 110$ Å (рис. 2).

Благодаря упаковке молекул в кристалле подвижная петля между пятым и шестым доменами, содержащая сайт протеолиза, находится вблизи симметричной молекулы (рис. 3). Впервые в истории структурных исследований ЦП, несмотря на невысокое разрешение, для этой петли присутствует электронная плотность, позволяющая



Рис. 4. Сравнение конформаций петли 882–894 в ЦП (пр. гр. *I*2) (показана стиками: атомы углерода показаны зеленым, кислорода – красным, азота – синим) и в комплексе ЦП–МПО (красный). Структуры наложены по Сα-атомам ЦП. Для наглядности ЦП моноклинной формы не показан, за исключением петли 882–894. Y885 показан темно-голубым, ЦП комплекса ЦП–МПО – синим. Тяжелая цепь МПО изображена желтым, легкая – розовым. Симметричная молекула ЦП моноклинной кристаллической упаковки показана темно-зеленым (ход полипептидной цепи). Гем МПО показан темно-оранжевым.

определить позиции Сα-атомов участка 884-892. Несмотря на отсутствие близких контактов с симметричной молекулой, атом O Lys 887 находится на расстоянии 2.94 Å от атома О 721 Gly симметричной молекулы, что может указывать на то, что эти атомы образуют водородную связь. Учитывая. что именно пептидная связь 887 лизина является сайтом протеолиза, это взаимодействие имеет, по-видимому, важное значение для стабилизации конформации петли. Также это еще раз подтверждает, что протокол, разработанный в [18], позволяет получать недеградированный ЦП. Исследования комплекса ЦП с МПО показали, что протеолизованный ЦП образует комплекс, но не ингибирует хлорирующую активность МПО [10]. Структура комплекса ЦП с МПО определена методами малоуглового рентгеновского рассеяния в растворе и рентгеноструктурного анализа с низким разрешением, не позволяющим увидеть тонкие детали структуры. В структуре также не наблюдалось электронной плотности для атомов а. о. петли 884—892, ее конформация была смоделирована [10]. Пространственное совмещение

структуры молекулы ЦП, полученной в настоящей работе, и ЦП в кристаллической структуре комплекса ЦП с МПО показало, что позиция симметричной молекулы ЦП в моноклинной сингонии сходна с позицией мономера МПО (рис. 4). Конформация петли в моноклинном ЦП естественно не может точно соответствовать конформации этой петли в комплексе. Однако она расположена близко от входа в гемовый карман МПО. Можно с осторожностью предположить, что боковая цепь Туг885, обращенная в сторону гемового кармана МПО, может участвовать в контакте ЦП с МПО и ингибировании миелопероксидазы церулоплазмином.

Работа выполнена в рамках Федеральной космической программы 2016–2025 гг. (ОКР "МКС (Наука)") в части сбора набора дифракционных данных и программы деятельности НИЦ Курчатовский Институт (приказ № 2756 от 28.10.2021 г.) в части кристаллизации, решения, уточнения и анализа структуры белка.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Hellaman N.E., Gitlin J.D. // Annu Rev. Nutr. 2002. V. 22. P. 439.
- Plonka A., Metodiewa D., Zgirski A. et al. // Biochem. Biophys. Res. Commun. 1980. V. 95. P. 978.
- 3. Kim I.G., Park S.Y. // FEBS Lett. 1998. V. 437. P. 293.
- 4. Segelmark M., Persson B., Hellmark T., Wieslander J. // Clin. Exp. Immunol. 1997. V. 108. P. 167.
- 5. Соколов А.В., Дадинова Л.А., Петухов М.В. и др. // Биохимия. 2018. Т. 83. № 6. С. 895.
- Zaitseva I., Zaitsev V., Card G. et al. // J. Biol. Inorg. Chem. 1996. V. 1. P. 15.
- Petoukhov M.V., Sokolov A.V., Kostevich V.A., Samygina V.R. // Cryst. Rep. 2021. V. 5. P. 828. https://doi.org/10.1134/S1063774521050175
- Lindley P.F., Card G., Zaitseva I. et al. // J. Biol. Inorg. Chem. 1997. V. 2. P. 454.
- Bento I., Peixoto C., Zaitsev V.N., Lindley P.F. // Acta Cryst. D. 2007. V. 63. P. 240. https://doi.org/10.1107/S090744490604947X
- Samygina V.R., Sokolov A.V., Bourenkov G. et al. // PlosOne. 2013. V. 8. e67145.
- Самыгина В.Р., Соколов А.В., Пулина М.О. и др. // Кристаллография. 2008. Т. 53. С. 690.

- Samygina V.R., Sokolov A.V., Bourenkov G. et al. // Metallomics. 2017. V. 9. P. 1828. https://doi.org/10.1039/C7MT00157F
- Noyer M., Dwulet F.E., Hao Y.L., Putnam F.W. // Anal. Biochem. 1980. V. 102. P. 450.
- 14. *Bianchini A., Musci G., Calabrese L. //* J. Biol. Chem. 1999. V. 274. P. 20265.
- Ehrenwald E., Fox P.L. // Arch. Biochem. Biophys. 1994. V. 309. P. 392.
- 16. Соколов А.В., Захарова Е.Т., Шавловский М.М., Васильев В.Б. // Биоорган. химия. 2005. Т. 31. С. 269.
- 17. *Bielli P., Bellenchi G.C., Calabrese L. //* J. Biol. Chem. 2001. V. 276. P. 2678.
- Соколов А.В., Костевич В.А., Романико Д.Н. и др. // Биохимия. 2012. Т. 77. С. 775.
- Otwinowski Z., Minor W. // Methods Enzymol. 1997. V. 276. P. 307.
- Vagin A., Teplyakov A. // J. Appl. Cryst. 1997. V. 30. P. 1022.
- 21. Murshudov G.N., Vagin A.A., Lebedev A. et al. // Acta Cryst. D. 1999. V. 55. P. 247.
- 22. Emsley P., Cowtan K. // Acta Cryst. D. 2004. V. 60. P. 2126.
- 23. Weichenberger Ch.X., Afonine P.V., Kantardjieff K., Rupp B. // Acta Cryst. D. 2015. V. 71. P. 1023.

_____ СТРУКТУРА МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ____ Соединений

УДК 538.911

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЦИТОХРОМА *С* С КАРДИОЛИПИНОМ

© 2022 г. А. А. Юрченко^{1,*}, П. Д. Короткова^{2,**}, В. И. Тимофеев^{3,4}, А. Б. Шумм^{2,5}, Ю. А. Владимиров ^{1,2,3}

¹ Российский национальный исследовательский медицинский университет им. Н.И. Пирогова Министерства здравоохранения РФ, Москва, Россия

² Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

³ Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, Москва, Россия

⁴ Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", Москва, Россия

⁵ Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, Россия

*E-mail: yurchekoanastasiaaa@yandex.ru **E-mail: korotkovapol@gmail.com

Поступила в редакцию 09.10.2021 г. После доработки 09.10.2021 г.

Принята к публикации 14.10.2021 г.

Методом молекулярной динамики промоделировано взаимодействие цитохрома C (Цит c) из сердца лошади с молекулами кардиолипина. Показано, что молекула Цит c образует комплекс с молекулами кардиолипина. Описаны стадии формирования комплекса Цит c-кардиолипин, взаимодействия молекулы Цит c с молекулами кардиолипина, конформационные изменения молекулы Цит cпри формировании комплекса Цит c-кардиолипин. Полученные данные помогут понять механизм функционирования Цит c.

DOI: 10.31857/S0023476122030262

введение

Цитохром C (Цит c) — это небольшой белок, содержащий в своем составе гем С [1, 2]. Цит с имеет две функции: является участником дыхательной цепи [3], а также одним из активаторов апоптоза — запрограммированной клеточной гибели. Известно, что взаимодействие Цит с с кластерами кардиолипина в составе внутренней мембраны митохондрий является одной из ключевых стадий процесса апоптоза [4-7]. В [8, 9] показано, что молекулы кардиолипина образуют комплекс с Цит с, а также высказывались предположения о строении данного комплекса [10, 11], однако на молекулярном уровне данный комплекс описан не был. Вместе с тем такой комплекс гидрофобен и способен катализировать реакции образования свободных радикалов как в водной среде, так и в гидрофобном окружении. Этот процесс приводит к пероксидации липидов мембран митохондрий, что приводит к запуску каскада реакций апоптоза и гибели клеток [12, 13]. Было показано, что при действии комплекса Цит с-кардиолипин на культуры раковых клеток активируется апоптоз и гибнут клетки, в том числе резистентные к обычным противораковым препаратам [14]. В настоящее время в связи с развитием компьютерной техники, а также все большей доступностью суперкомпьютеров метод молекулярной динамики (МД) можно использовать для изучения достаточно больших систем, таких как белок-белковые комплексы и комплексы белков с билипидными мембранами на молекулярном уровне [15–17]. Имеются также работы по молекулярному моделированию ионного тока через ионные каналы, которые представляют собой трансмембранные белки или белковые комплексы [18]. Чтобы определить на молекулярном уровне структуру комплекса Цит с с кардиолипином, в настоящей работе исследована молекулярная динамика Цит с, помещенного в водное окружение с добавлением молекул кардиолипина. Описаны динамика формирования и свойства комплекса Цит с-кардиолипин.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Построение начальной модели системы проведено с использованием программных пакетов PackMol [19] и AmberTools19 [20]. Для построения топологии гема использовали параметры, полученные в [21].


Рис. 1. График зависимости радиуса инерции молекулы Цит с от времени.

Моделирование МД проводили с помощью программы Amber18 [20]. В качестве силового выбрано поле ff14SB [22]. В качестве модели воды выбрана модель TIP3P, как наиболее подходящая для использования с силовым полем ff14SB. В систему добавили 0.15 М КСІ, а также несколько ионов для нейтрализации заряда системы. Для релаксации структуры и избежания стерических клэшей выполнили минимизацию потенциальной энергии. Давление и температура в системе были уравновешены до 1 атм и 310 К путем запуска моделирования с ограничениями в NVT- и NPT-ансамблях (шесть этапов, 25-50 пс). После этого ограничение на подвижность атомов было снято, и уравновешивание продолжалось еще 2 нс. Давление и температуру в системе контролировали с использованием термостата Берендсена [23] и баростата Паринелло-Рахмана [24]. Продуктивное 90 нс моделирование МД для каждой из систем проводили в изотермо-изобарическом ансамбле с шагом в 2 фс. Ван-дер-ваальсовы и кулоновские взаимодействия были усечены до 1.4 нм, что является наиболее оптимальным для используемого силового поля [22].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Первоначальный анализ траекторий включал в себя расчет зависимости среднеквадратичного отклонения радиуса инерции молекулы Цит c(рис. 1) и среднеквадратичных смещений (RMSF) С α -атомов Цит c (рис. 2). Рисунок 1 показывает, что радиус инерции существенно не изменяется в процессе моделирования, что говорит о том, что молекула Цит c не меняет свою компактность на промоделированной траектории. Рисунок 2 показывает, что молекула Цит c весьма подвижна на участке, представленном аминокислотными остатками 20-30, и стабильна на остальных участках. Участок 20-30 представляет собой неупорядоченную петлю, не включающую в себя в отличие от других неупорядоченных петель в составе молекулы Цит *с* аминокислотных остатков, связанных с железом гема координационными связями. Вероятно, с этим связана подвижность данной петли.

В [25] показано, что в определенных условиях Цит с может менять свою конформацию, переходя в состояние так называемой "расплавленной глобулы". Кроме того, присутствие в растворе кардиолипина может служить фактором перехода молекулы цитохрома в состояние расплавленной глобулы [26]. Переход Цит с в состояние расплавленной глобулы связывают с аксиальными аминокислотными остатками, координирующими железо гема [27]. В Цит с из сердца лошади координация гема осуществляется Met-80. На рис. 3 изображен график зависимости расстояния между серой Met-80 и железа гема от времени. Интересно, что, хотя окончательного разрыва координационной связи не происходит, расстояние между серой Met-80 и атомом железа гема колеблется в широком диапазоне, достигая на 47-й нс моделирования 4.8 А. Это может свидетельствовать о начале перехода молекулы Цит с в состояние расплавленной глобулы.

Динамику формирования комплекса Цит *с*– кардиолипин можно условно разбить на четыре стадии. Изначально (рис. 4а) молекула цитохрома окружена липидами в произвольном порядке, однако через 3.6 нс (рис. 4б) уже заметны сформированные из молекул липида структуры. Видно, что большинство молекул липида находится около молекулы цитохрома, однако структура, которую они формируют, нестабильна и неоднородна. Также заметны пять небольших структур липидов



Рис. 2. Среднеквадратичные флуктуации Сα-атомов (RMSF) молекулы Цит с.



Рис. 3. График зависимости расстояния между железом гема и атомом серы метионина 80 в молекуле Цит с от времени.

от одной до восьми молекул кардиолипина в каждой. Самая большая из них содержит восемь молекул липида, еще одна – три, а остальные по одному. Молекулы липида, находящиеся около цитохрома, еще не сформировали энергетически выгодную структуру, о чем свидетельствует тот факт, что полярные головки липидов иногда расположены внутри липидной мицеллы. Начиная с 40 нс (рис. 4в) основная структура из липидов немного изменяется, она становится более плоской по сравнению со структурой, рассмотренной ранее. Также все полярные головки липидов с этого момента расположены снаружи мицеллы. Количество небольших структур липидов уменьшилось с пяти до четырех, самая большая из них все еще состоит из восьми липидов. Начиная с 54-й нс (рис. 4г) основная липидная мицелла стабилизировалась в комплексе с молекулой цитохрома. Кроме того, структура, состоящая из восьми липидов, прикрепилась к цитохрому с противоположной от основной липидной мицеллы стороны. Отметим, что молекула Цит *с* не претерпевает существенных конформационных изменений (рис. 5).

В [28, 29] высказано предположение, что молекулы кардиолипина взаимодействуют с молекулой Цит c из сердца лошади преимущественно за счет лизиновых кластеров на поверхности молекулы цитохрома. В настоящей работе показано, что молекулы кардиолипина взаимодействуют со следующими положительно заряженными аминокислотными остатками на поверхности цитохрома: Lys7, Lys8, Lys22, Lys25, Lys27, Arg38, Lys53, Lys55, Lys72, Lys73, Lys79, Lys86, Lys87 и Arg91, что соответствует ранее выдвинутым предположениям, а также показывает важность аргининов во взаимодействии молекулы Цит c с кардиолипином.



Рис. 4. Моделируемая система в начальном состоянии (а), на 3.6 (б), 40 (в) и на 54 нс (г). Сферами изображена молекула Цит *с*, линиями – молекулы кардиолипина.



Рис. 5. Сравнение конформации молекулы Цит *с* в начальном состоянии, на 10, 30, 60 и 90-й нс. Красным отмечена подвижная петля 20–30. Сферами показаны гемы.

Данное исследование необходимо не только для расшифровки механизма процесса, важнейшего для жизни клеток и организма в целом, но может иметь и непосредственное практическое значение для медицины. Известно, что действие существующих противораковых лекарственных

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 67 № 6 2022

средств основано главным образом на стимуляции апоптоза или ферроптоза в раковых клетках. В [14] пролемонстрирована способность каталитически реакционноспособного комплекса Цит с с кардиолипином индуцировать апоптоз и убивать раковые клетки в культуре. Было показано, что комплекс Цит с с кардиолипином продуцирует липопероксидные радикалы в двух реакциях: путем разложения липидных гидропероксидов и перекисного окисления липидов под действием перекиси водорода. Антиоксиданты ингибировали образование липидных радикалов. Именно комплекс Цит с с кардиолипином, а не сам Цит с резко повышал уровень апоптоза и гибель клеток в двух клеточных линиях: чувствительных к лекарственным средствам (А2780) и доксорубишинрезистентным (A2780-Adr) клеткам [14]. Поскольку комплексы ферментов с липидами являются составными элементами клеток млекопитающих, то воздействие этих комплексов или их аналогов на раковые (или бактериальные) клетки может стать способом создания лекарственных препаратов, к которым у чужеродных клеток или микроорганизмов не вырабатываются механизмы защиты.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 19-14-00244) в части моделирования МД и при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН в части анализа результатов молекулярного моделирования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Paul K.G. // Acta Chem. Scand. 1950. V. 4. P. 239. https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.04-0239
- Bushnell G.W., Louie G.V., Brayer G.D. // J. Mol. Biol. 1990. V. 214. № 2. P. 585. https://doi.org/10.1016/0022-2836(90)90200-6
- 3. *Pierron D., Wildman D.E., Hüttemann M. et al.* // Biochim. Biophys. Acta. 2012. V. 1817. № 4. P. 590. https://doi.org/10.1016/j.bbabio.2011.07.007
- Santucci R., Sinibaldi F., Cozza P. et al. // Int. J. Biol. Macromol. 2019. V. 136. P. 1237. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.06.180
- Liu X., Kim C.N., Yang J. et al. // Cell. 1996. V. 86. № 1. P. 147. https://doi.org/10.1016/S0092-8674(00)80085-9
- *Zhivotovsky B., Orrenius S., Brustugun O.T. et al.* // Nature. 1998. V. 391. № 6666. P. 449. https://doi.org/10.1038/35060
- 7. *Kagan V.E., Bayir H.A., Belikova N.A. et al.* // Free Radical Biol. Med. 2009. V. 46. № 11. P. 1439. https://doi.org/10.1016/j.freeradbiomed.2009.03.004
- Vladimirov Y.A., Nol Y.T., Volkov V.V. // Crystallography Reports. 2011. V. 56. № 4. P. 553. https://doi.org/10.1134/S1063774511040250

- 9. Marchenkova M.A., Dyakova Yu.A., Tereschenko E.Yu. et al. // Langmuir. 2015. V. 31. № 45. P. 12426. https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b03155
- 10. Ascenzi P, Coletta M., Wilson M.T. et al. // IUBMB Life. 2015. V. 67. № 2. P. 98. https://doi.org/10.1002/iub.1350
- 11. Ascenzi P., Ciaccio C., Sinibaldi F. et al. // Biochem. Biophys. Res. Commun. 2011. V. 404. № 1. P. 190. https://doi.org/10.1016/j.bbrc.2010.11.091
- Ascenzi P., Polticelli F., Marino M. et al. // IUBMB Life. 2011. V. 63. № 3. P. 160. https://doi.org/10.1002/iub.440
- 13. Ascenzi P., Santucci R., Coletta M. et al. // Biophys. Chem. 2010. V. 152. № 1–3. P. 21. https://doi.org/10.1016/j.bpc.2010.09.008
- 14. Vladimirov Y.A., Sarisozen C., Vladimirov G.K. et al. // Pharm Res. 2017. V. 34. № 6. P. 1264. https://doi.org/10.1007/s11095-017-2143-1
- 15. *Ulmschneider J.P., Ulmschneider M.B.* // Acc. Chem. Res. 2018. V. 51. № 5. P. 1106. https://doi.org/10.1021/acs.accounts.7b00613
- Patra M.C., Kwon H.K., Batool M. et al. // Front. Immunol. 2018. V. 9. P. 489. https://doi.org/10.3389/fimmu.2018.00489
- 17. Комолов А.С., Петренко Д.Е., Тимофеев В.И. // Кристаллография. 2021. Т. 66. № 6. С. 907. https://doi.org/10.31857/S0023476121060187
- Shaitan K.V., Li A., Tershkina K.B. et al. // Biofizika. 2007. V. 52. № 3. P. 301. https://doi.org/10.1134/S0006350907030086
- Martínez L., Andrade R., Birgin E.G. et al. // J. Comput. Chem. 2009. V. 30. № 13. P. 2157. https://doi.org/10.1002/jcc.21224
- 20. Case D.A., Cheatham T., Darden T. et al. // J. Comput. Chem. 2005. V. 26. № 16. P. 1668. https://doi.org/10.1002/jcc.20290
- 21. *Giammona D.A.* "An examination of conformational flexibility in porphyrins and bulky-ligand binding in myoglobin". Ph.D. thesis, USA, Davis, University of California, 1984.
- 22. Maier J.A., Martinez C., Kasavajhala K. et al. // J. Chem. Theory Comput. 2015. V. 11. № 8. P. 3696. https://doi.org/10.1021/acs.jctc.5b00255
- 23. Berendsen H.J.C., Postma J.P.M., van Gunsteren W.F. et al. // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. № 8. P. 3684. https://doi.org/10.1063/1.448118
- 24. Parrinello M., Rahman A. // J. Chem. Phys. 1982. V. 76. № 5. P. 2662. https://doi.org/10.1063/1.443248
- 25. Kataoka M., Hagihara Y., Mihara K. et al. // J. Mol. Biol. 1993. V. 229. № 3. P. 591. https://doi.org/10.1006/jmbi.1993.1064
- 26. *Hanske J., Toffey J.R., Morenz A.M. et al.* // Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 2012. V. 109. № 1. P. 125. https://doi.org/10.1073/pnas.1112312108
- 27. *Hamada D., Kuroda Y., Kataoka M. et al.* // J. Mol. Biol. 1996. V. 256. № 1. P. 172. https://doi.org/10.1006/jmbi.1996.0075
- 28. Brown L.R., Wüthrich K. // Biochim. Biophys. Acta. Biomembr. 1977. V. 468. № 3. P. 389. https://doi.org/10.1016/0005-2736(77)90290-5
- 29. *Sinibaldi F., Howes B.D., Droghetti E. et al.* // Biochemistry. 2013. V. 52. № 26. P. 4578. https://doi.org/10.1021/bi400324c

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 67 № 6 2022

_____ СТРУКТУРА МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ____ Соединений

УДК 538.915

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ГРАНИЦЫ МЕЖДУ МОНОМЕРАМИ В ДИМЕРЕ БАКТЕРИАЛЬНЫХ ГИСТОНОПОДОБНЫХ БЕЛКОВ НU МЕТОДОМ MM-GBSA

© 2022 г. Ю. К. Агапова^{1,*}, Д. Е. Петренко¹, В. И. Тимофеев^{1,2}, Т. В. Ракитина^{1,3,**}

¹Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", Москва, Россия

²Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, Москва, Россия ³Институт биоорганической химии им. академиков М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова РАН, Москва, Россия

*E-mail: agapova.jk@gmail.com **E-mail: taniarakitina@yahoo.com Поступила в редакцию 18.03.2022 г. После доработки 01.04.2022 г. Принята к публикации 06.04.2022 г.

Работа посвящена сравнительному анализу границы раздела между мономерами в димерах ДНКсвязывающих гистоноподобных белков бактерий (HU-белков) и изучению корреляции между термостабильностью и величинами свободной энергии связывания мономеров в димерах. Анализ границ разделов проводили с помощью программы PDBePISA, а расчет свободной энергии связывания мономеров в димере ($\Delta G_{дим}$) – с помощью метода MM-GBSA, основанного на комбинации молекулярной механики и решения обобщенного уравнения Борна. Установлено, что увеличение $\Delta G_{дим}$ HU-белка из микоплазмы *Spiroplasma melliferum* (HUSpM) хорошо коррелирует с увеличением термостабильности. Продемонстрирована корреляция между снижением термостабильности мутантных вариантов HUSpM, несущих аланиновые замены на границе раздела между мономерами в димере, и расчетными величинами $\Delta G_{дим}$ у соответствующих мутантов. Полученные результаты подтверждают, что метод MM-GBSA может быть использован для предсказания термоустойчивости гистоноподобных белков, а также учета влияния точечных замен аминокислотных остатков границы раздела между мономерами на термостабильность мутантных белков.

DOI: 10.31857/S0023476122060029

введение

Термостабильность белков представляет собой способность полипептидной цепи поддерживать определенную пространственную структуру, несмотря на воздействие высокой температуры [1]. Термодинамическая стабильность белка зависит от разности свободной энергии (ΔG) между свернутым и развернутым состояниями белковой глобулы и характеризуется температурой плавления (*T*_{пл}) [2]. Термостабильные белки востребованы в различных биотехнологических процессах и поэтому являются объектами многочисленных фундаментальных и прикладных исследований, значительная часть которых посвящена поиску путей оптимизации аминокислотного состава с целью увеличения устойчивости белков и пептидов к высоким температурам [3]. Классическим методом выявления ключевых факторов температурной стабилизации является сравнительное исследование последовательностей белков термофильных и мезофильных организмов [4, 5]. В то же время развитие компьютерного моделирования и молекулярной динамики (**МД**) привело к появлению многочисленных теоретических методов и компьютерных алгоритмов, позволяющих прогнозировать термостабильность белков исходя из их структурных особенностей [6].

ДНК-связывающие гистоноподобные HU-белки бактерий являются наиболее распространенными и высоко представленными нуклеоид-ассоциированными белками бактерий и потенциальными терапевтическими мишенями [7-9]. Данные белки представляют собой хорошую модель для разработки и валидации теоретических методов предсказания термостабильности, так как, во-первых, они имеют небольшой размер и достаточно простую, но исключительно консервативную пространственную укладку, во-вторых, методом рентгеноструктурного анализа получены пространственные структуры HU-белков, обладающих разной степенью термоустойчивости [10-14]. НU-белки представляют собой гомодимеры размером ~20 кДа, состоящие из относительно стабильного α-спирального домена и

β-ленточного ДНК-связывающего домена, подвижного в отсутствие ДНК. Методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и спектроскопии кругового дихроизма было установлено, что основной вклад в термическую денатурацию HU-белков вносит плавление границы раздела между мономерами в димере [12, 13]. В этой связи следует отметить, что хотя внутренняя область границы между мономерами в димере не участвует напрямую в связывании ДНК, ее изменения с помощью мутагенеза или низкомолекулярных ингибиторов приводят к нарушению конформационной динамики белка, а в некоторых случаях к нарушению ДНК-связывающих свойств [9, 15–18].

В данной работе с целью изучения предсказательной способности метода MM-GBSA, сочетающего молекулярно-механические расчеты с решением обобщенного уравнения Борна, и его применимости для прогнозирования термостабильности проведен анализ свободной энергии связывания мономеров в димерах HU-белков $(\Delta G_{\text{лим}})$, обладающих разной термостабильностью. Было выявлено, что увеличение $\Delta G_{\text{дим}}$ HU-белка из микоплазмы Spiroplasma melliferum (HUSpM) хорошо коррелирует с его аномально высокой термостабильностью. Кроме того, найдена корреляция между снижением термостабильности мутантных вариантов HUSpM, несущих аланиновые замены на границе раздела между мономерами в димере, и расчетными величинами $\Delta G_{\text{лим}}$ у соответствующих мутантов. Полученные результаты указывают на применимость метода MM-GBSA для предсказания термоустойчивости HU-белков.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Моделирование и молекулярная динамика. В качестве моделей для анализа границы раздела между мономерами в димере и проведения МД-экспериментов использовали пространственные структуры ДНК-связывающих гистоноподобных HU-белков, депонированные в базу данных PDB [19]. Были выбраны структуры гомодимерных HU-белков из *Escherichia coli* HUEcolia (PDB ID 1MUL) и HUEcoli β (PDB ID 4P3V), HUSpM (PDB ID 5L8Z), а также микоплазменного HUбелка из *Micoplasma gallisepticum* (HUMGal, PDB ID 2NDP) [12, 13, 20]. Недостающие фрагменты белка в кристаллических структурах 1MUL и 4P3V были достроены с использованием программ Modeller и Chimera.

Модели мутантных вариантов HUSpM получены с помощью интерактивной графической программы СООТ [21].

Для всех систем моделирование проводили с помощью программы GROMACS 2020.3 [22]. Ис-

пользовали силовое поле ff14SB, обеспечивающее высокую точность моделирования боковых цепей аминокислотных остатков [23], и модель воды ТІРЗР, подходящую для использования с силовым полем ff14SB. Молекула белка была помещена в кубическую ячейку, заполненную молекулами воды, при этом расстояние от атомов молекулы белка до граней ячейки составляло не менее 1.5 нм. В каждую из систем добавлены ионы К⁺ и Cl⁻ до концентрации 0.15 мМ и уравновешиваюшие зарял системы. Сначала для каждой системы была проведена минимизация энергии с шагом 1 фс до величины 1000.0 кДж/моль⁻¹нм⁻¹. Затем системы были уравновешены при температуре 298 К и давлении 1 атм путем моделирования в NVT и NPT термодинамических ансамблях продолжительностью по 100 пс. Температуру и давление в системах поддерживали с помощью модифицированного термостата Берендсена [24] и баростата Паринелло-Рахмана [25]. Продуктивные МД-симуляции продолжительностью по 50 нс проводили в изотермоизобарическом ансамбле (NPT) с шагом в 2 фс. Для ограничения связей атомов водорода с не водородными атомами использовали алгоритм LINCS [26]. Для расчета дальних электростатических взаимодействий использовали метод частица-сетка Эвальда [27]. Ван-дер-ваальсовы и прямые кулоновские взаимодействия были ограничены (vdwtype = Cut-off) расстоянием 1.4 нм, оптимальным для силового поля ff14SB [23]. Перецентрирование белковых молекул и их возврат в ячейку моделирования проводили с помощью команды gmx triconv программного пакета GROMACS с флагом – pbc nojump.

Расчет энергии взаимодействия мономеров в димерах HU-белков. Расчет выигрыша свободной энергии при образовании димера $\Delta G_{\text{дим}}$ проводили методом MM-GBSA [28], как описано в [29]. Были использованы версия v1.4.0 программы gmx_MMPBSA (http://doi.org/10.5281/zenodo.4569307), программный пакет AmberTools2020 и программа MMPBSA.py [30], что позволило применить метод MM-GBSA для траекторий, полученных с использованием программного пакета GROMACS. Расчеты $\Delta G_{\text{дим}}$ проводили для 5000 фреймов. При вычислениях применяли модифицированную версию обобщенной модели Борна [31].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящее время для проведения теоретических расчетов выигрыша свободной энергии при образовании различного вида комплексов в растворе широко используются теоретические подходы, основанные на использовании МД-анализа, которые имеют более высокую точность, чем большинство алгоритмов молекулярного докин-

Таблица 1. Определение изменения свободной энергии при образовании димеров ($\Delta G_{\text{дим}}$) в растворе методом MM-GBSA

Основные формулы	Основные параметры
$\Delta G_{\rm дим} = \Delta G_{\rm bak} +$	$\Delta G_{\scriptscriptstyle \mathrm{Bak}}$ – ΔG при образовании димера
$+\Delta G_{\text{солв}}$	в вакууме
	$\Delta G_{\text{солв}} - \Delta G$, связанное с переходом
	из вакуума в раствор
$\Delta G_{\rm Bak} = \Delta G_{\rm MM} -$	$\Delta G_{_{\rm MM}}$ — усредненная ΔG , рассчи-
$-T\Delta S$	танная с помощью ММ
	$T\Delta S$ — энтропийный фактор
$\Delta G_{\text{солв}} = \Delta G_{\text{эл}} +$	$\Delta G_{_{\!\!\! m SJ}}-$ электростатический вклад
$+\Delta G_{\rm гидр}$	$\Delta G_{ m rugp}-$ гидрофобный вклад

га, но при этом не требуют значительных вычислительных мощностей [32]. Данные методы используют молекулярную механику для оценки изменения термодинамического состояния системы в вакууме и решение уравнения Пуассона—Больцмана (метод MM-PBSA) или обобщенного уравнения Борна (метод MM-GBSA) для учета сольватации молекул.

Метод ММ-GBSA позволяет оценить выигрыш свободной энергии при образовании димера ($\Delta G_{\text{дим}}$) в растворе (табл. 1). Расчет выигрыша свободной энергии при образовании димера в вакууме ($\Delta G_{\text{вак}}$) проводят с помощью молекулярной механики (**MM**) путем усреднения энергий взаимодействия мономеров ($\Delta G_{\text{мм}}$) на основе записанных кадров и с учетом энтропийного фактора ($T\Delta S$), которым пренебрегают, когда сравнивают состояния с одинаковой энтропией. Вклад, который вносит в изменение энергии сольватация молекул ($\Delta G_{\text{солв}}$), вычисляют путем решения обобщенного уравнения Борна [33, 34], учитывая электростатический ($\Delta G_{3л}$) и гидрофобный ($\Delta G_{\text{гидр}}$) вклады.

В данной работе применен усовершенствованный метод MM-GBSA, разработанный для макромолекул, в котором борновские радиусы масштабируются для учета межузельных пространств между атомными сферами [31]. Объектами исследования были мезофильные HU-белки HUEcoliα, HUEcoliβ и HUMGal, а также термостабильный HUSpM и его мутантные варианты со сниженной термостабильностью [12, 13, 20].

HU-белки представляют собой небольшие положительно заряженные димерные белки [7–14]. Известно, что термическая денатурация HU-белков происходит путем диссоциации димера на денатурированные (развернутые) мономеры и может протекать в одну или две стадии [12, 13]. В случае двухступенчатой денатурации предполагается образование промежуточного продукта, представляющего собой димер, состоящий из частично денатурированных мономеров [12]. В обоих случаях основной вклад в термическую денатурацию вносит плавление границы раздела между мономерами в димере.

В работе проведен анализ границ раздела между мономерами в димере модельных HU-белков с помощью программы PDBePISA и метода MM-GBSA и установлена корреляция между изменением свободной энергии при образовании димеров HU-белков и их термостабильностью.

Трехмерные модели четырех исследуемых HU-белков, на которых область границы раздела между мономерами отмечена окраской, соответствующей электростатическому потенциалу, представлены на рис. 1. Сравнительный анализ первичных и пространственных структур исследуемых HU-белков, а также границ раздела между мономерами в димерах представлены в табл. 2 и 3 соответственно.

Как следует из табл. 2, аминокислотные последовательности HUEcolia и HUEcoliβ имеют высокую степень гомологии между собой (64% идентичности), более низкую с HUSpM (38% идентичности) и очень низкую с HUMGal (14-15% идентичности); при этом последовательности HUSpM и HUMGal тоже имеют низкую гомологию друг с другом (26% идентичности). В то же время при сравнении пространственных структур среднеквадратичные отклонения (СКО) Сα-атомов находятся в диапазоне от 0.6 Å (HUEcoli α vs. HUEcoliβ) до 2.1 Å (HUMGal vs. HUSpM), что свидетельствует о том, что несмотря на низкую гомологию аминокислотных последовательнопространственная укладка HU-белков стей, очень консервативна (рис. 1). Как следует из табл. 3, во всех исследуемых белках более 50%

Таблица 2. Анализ наложения первичных и пространственных структур HU-белков из *E. coli*, *S. melliferum* и *M. Gallisepticum*

Идентичность первичных структур в % (СКО атомов Са в Å при наложении 3D-структур)	HUSpM (5L8Z)	HUMGal (2NDP-A)	HUEcα (1MUL)
HUMGal (PDB ID 2NDP-A)	26 (2.1)		
HUEcolia (PDB ID 1MUL)	38 (1.5)	15 (1.7)	
HUEcoliβ (PDB ID 4P3V)	38 (1.2)	14 (1.5)	64 (0.6)



Рис. 1. Трехмерные модели димеров HU-белков из *E. coli, S. melliferum* и *M. gallisepticum*. Верхняя и нижняя картинка показывают разворот димеров на 180°. Мономер А показан поверхностью, на которой область, доступная растворителю, окрашена серым цветом, а область, участвующая в формировании границы между мономерами, окрашена в соответствии с электростатическим потенциалом: незаряженная поверхность обесцвечена, а максимальному заряду соответствует максимальная интенсивность окраски. Мономер В представлен ленточной моделью. Аминокислотные остатки фенилалана HUSpM, составляющие ароматический кластер стекинг-взаимодействий, выделены и подписаны.

аминокислотных остатков вовлечены в формирование границы раздела между мономерами, при этом недоступная молекулам растворителя (внутренняя) часть границы раздела составляет от 20 до 30% от всей поверхности. Как следует из рис. 1, периферические области границы раздела между мономерами обогащены заряженными и полярными аминокислотными остатками, участвующими в формировании полярных контактов, тогда как внутренние области гораздо более гидрофобны. Отметим, что количество полярных межграничных контактов в HUMGal, HUSpM и HUEcoliβ практически одинаково, а заметное их уменьшение, наблюдаемое у HUEcoliα, компенсируется увеличением энергии гидрофобных взаимодействий во внутренней части границы раздела (табл. 3).

Таблица 3. Анализ области границы между мономерами в димерах HU-белков из *E. coli*, *S. melliferum* и *M. galli-septicum*, проведенный с помощью PDBePISA

Название белка (PDB ID)	HUMGal (2NDP-A)	HUSpM (5L8Z)	HUEcα (1MUL*)	HUEcβ (4P3V*)
Аминокислотные остатки ГР, %	56.6	54.7	51.1	55.6
Площадь внутренней части ГР, %	23.6	29.3	20.9	24.8
ΔG гидрофобных контактов ГР, ккал/моль	-34.3	-42.3	-36.3	-32.2
Водородные связи ГР	19	16	12	14
Солевые мосты ГР	0	2	0	2

Примечание. ГР – граница раздела.

* Для расчета использовали структуры, достроенные с помощью моделирования по гомологии.



Рис. 2. Графики зависимости от времени радиусов инерции, среднеквадратичных отклонений (СКО) Сα-атомов от начального положения, и среднеквадратичные флуктуации (СКФ) аминокислотных остатков в процессе МД-симуляции для четырех HU-белков. СКФ, вычисленные для остатков разных мономеров, показаны серым и черным цветом.

Исходя из анализа границы раздела HUSpM, следует предположить, что ее высокая термостабильность определяется именно высокой энергией гидрофобных взаимодействий в ее внутренней части, причем выигрыш в энергии связан не с количеством вовлеченных аминокислот, а с их природой и взаимным расположением. В [15] описан не консервативный кластер ароматических аминокислот, формирующих центр стекинг-взаимодействий в гидрофобном ядре димера HUSpM. Замены аминокслотных остатков фенилалана (F14, F29 и F31), составляющих этот кластер на аланин, приводили к снижению термостабильности HUSpm [13]. Поэтому для изучения точности

остатка

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 67 № 6 2022



Рис. 3. Радиусы инерции, среднеквадратичные отклонения (СКО) Сα-атомов от начального положения и среднеквадратичные флуктуации (СКФ) аминокислотных остатков в процессе МД-симуляции, вычисленные для трех мутантных вариантов HUSpM. На графиках радиусов инерции и СКО серым цветом приведены данные для белка дикого типа.

предсказания термоустойчивости гистоноподобных белков методом MM-GBSA к модельным HU-белкам дикого типа были добавлены мутантные варианты HUSpM: HUSpMF14A, HUSpMF29A и HUSpMF31A.

Для проведения расчетов методом MM-GBSA для всех исследуемых белков получены и проанализированы MД-траектории протяженностью 50 нс. При проведении анализа оценивали следующие параметры: изменения радиусов инерции димеров, СКО Сα-атомов от начального положения и среднеквадратичные флуктуации (СКФ) аминокислотных остатков в процессе МД-эксперимента. Анализ МД-траекторий, полученных для четырех HU-белков и для трех мутантных вариантов HUSpM, представлены на рис. 2 и 3 соответственно.

Из графиков на рис. 2 и 3 видно, что радиусы инерции во всех системах находятся в диапазоне от 1.9 до 2.2 нм. Данные значения указывают, что при МД-симуляции компактность систем существенно не меняется, что указывает на стабильное положение мономеров в димере. СКО Сα-атомов колеблются в диапазоне от 0.5–0.7 нм у HUMGal, HUEcoliβ и мутантов HUSpM и в диапазоне 0.5-0.9 нм у HUEcoliα и HUSpM дикого типа. Относительно высокие для систем такого размера (молекулярная масса димеров HU-белков составляет ~20 кДа) СКО связаны со значительной подвижностью петлевых участков ДНК-связывающих доменов в отсутствие ДНК, что наглядно демонстрируют графики СКФ аминокислотных остатков. СКФ остатков N-концевой области белка, включающей α-спиральные и β-листовые области, участвующие в формировании границы раздела между мономерами в димере, как правило, не превышают 0.2 нм, тогда как СКФ остатков вытянутых менее структурированных "рук" ДНК-связывающего домена (рис. 1) достигают 1.0 и более нм. Таким образом, все исследуемые димеры являются достаточно стабильными в МДэксперименте, а полученные траектории могут быть использованы для расчета энергии связывания мономеров в димерах методом MM-GBSA.

В табл. 4 представлены расчетные $\Delta G_{\text{лим}}$ для четырех HU-белков дикого типа и трех мутантов HUSpM, а также взятые из литературных источников T_{пл}, измеренные с помощью ДСК. Как следует из таблицы, результаты расчетов коррелируют с экспериментально определенной термоустойчивостью. В случае мезофильных HU-белков HUEcolia, HUEcoliβ и HUM-Gal, имеющих температуры плавления границы раздела между мономерами в димере в диапазоне 50-56°С, выигрыш свободной энергии при формировании димера составляет от -149.8 до -133.5 ккал/моль. В то же время у термоустойчивого HUSpM, у которого два тепловых перехода, связанные с плавлением границы раздела, происходят при температурах 74.5 и 84.3°С, выигрыш свободной энергии при формировании димера составляет около -180 ккал/моль. Кроме того, наблюдается явная корреляция снижения термоустойчивости у мутантных вариантов HUSpm, несущих аланиновые замены остатков фенилаланина из ароматического кластера стекинг-взаимодействий на границе раздела между мономерами (рис. 1), с уменьшением выигрыша свободной энергии при образовании димера у соответствующих мутантов: HUSpMF14A и HUSpMF31A имеют T_{nn} в диапазоне 63–64°C, а $\Delta G_{\text{дим}}$ от -163 до -160 ккал/моль, тогда как наименее термоустойчивый мутант HUSpMF29A имеет $\Delta G_{\pi \mu m}$ около —150 ккал/моль.

Таким образом, полученные результаты указывают на то, что метод MM-GBSA может быть использован для предсказания термоустойчивости гистоноподобных белков, а также учета влияния точечных замен аминокислотных остатков границы раздела между мономерами на термостабильность мутантных белков. Кроме того, используя аналогичный подход, можно было бы прогнозировать стабильность димерных белков других классов или изучать стабильность белковых комплексов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-04-01001) в части моделирования, МД-экспериментов и термодинамических расчетов. Сравнительный анализ границы раздела между мономерами в димере проводили при поддержке Министерства науки и высшего обра-

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 67 № 6 2022

Таблица 4. Изменения свободной энергии при образовании димеров HU-белков, рассчитанные методом MM-GBSA, и температура плавления соответствующих белков, определенная методом ДСК

HU-белки	$\Delta G_{\rm дим}$, ккал/моль	$T_{\Pi\Pi}^{1}$, °C
HUEcoliα	-149.8 ± 5.8	41.0 ² , 50.0 [12]
HUEcoliβ	-133.5 ± 4.0	27.0 ² , 56.0 [12]
HUMGal,	-145.6 ± 4.1	51.8 [15]
HUSpM	-178.9 ± 7.1	74.5, 84.3 [13]
HUSpMF14A	-159.9 ± 6.0	63.0 [13]
HUSpMF29A	-150.2 ± 9.2	45.2, 59.2 [13]
HUSpMF31A	-163.1 ± 5.2	64.2 [13]

¹ Во всех случаях измерение $T_{\rm пл}$ проводили для белков в концентрации 1–2 мг/мл в присутствии 0.2 М NaCl.

² Плавление элементов вторичной структуры, не участвующих в образовании границы раздела между мономерами в димере.

зования РФ в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Bischof J.C., He X. // Ann. New York Acad. Sci. 2006.
 V. 1066. P. 12. https://doi.org/10.1196/annals.1363.003
- Miotto M., Olimpieri P.P., Rienzoet L.D. et al. // Bioinformatics. 2019. V. 35. № 15. P. 2569. https://doi.org/10.1093/bioinformatics/bty1011
- 3. *Grishin D.V., Pokrovskaya M.V., Podobed O.V. et al.* // Biomed. Chem. 2017. V. 63. № 2. P. 124. https://doi.org/10.18097/PBMC20176302124
- 4. Christodoulou E., Vorgias C. // Extremophiles. 2002. V. 6. P. 21. https://doi.org/10.1007/s007920100235
- Razvi A., Scholtz J.M. // Protein Sci. 2006. V. 15. № 7. P. 1569. https://doi.org/10.1110/ps.062130306
- Sanaviaa T., Biroloa G., Montanucc L. et al. // Comput. Struct. Biotechnol. J. 2020. V. 18. P. 1968. https://doi.org/10.1016/j.csbj.2020.07.011
- Kamashev D., Agapova Y., Rastorguev S. et al. // PLoS One. 2017. V. 12. P. e0188037. https://doi.org/10.1371/journal.pone.0188037
- Bhowmick T., Soumitra Ghosh S., Dixit K. et al. // Nat. Commun. 2014. V. 11. P. 4124. https://doi.org/10.1038/ncomms5124
- Agapova Y.K., Altukhov D.A., Timofeev V.I. et al. // Sci. Rep. 2020 V. 10. P. 15128. https://doi.org/10.1038/s41598-020-72113-4
- White S.W., Wilson K.S., Appelt K. et al. // Acta Cryst. D. 1999. V. 55. P. 801. https://doi.org/10.1107/s0907444999000578
- 11. Christodoulou E., Rypniewski W.R., Vorgias C.E. // Extremophiles. 2003. V. 7. P. 111. https://doi.org/10.1007/s00792-002-0302-7

- 12. Ramstein J., Hervouet N., Coste F. et al. // J. Mol. Biol. 2003. V. 331. P. 101. https://doi.org/10.1016/s0022-2836(03)00725-3
- 13. Boyko M.K., Rakitina T.V., Korzhenevskiv D.A. et al. // Sci. Rep. 2016. V. 6. P. 36366. https://doi.org/10.1038/srep36366
- 14. Papageorgiou A.C., Adam P.C., Stavros P. et al. // Extremophiles. 2016. V. 20. P. 695. https://doi.org/10.1007/s00792-016-0859-1
- 15. *Timofeev V.I., Altukhov D.A., Talyzina A.A. et al. //* J. Biomol. Struct. Dyn. 2018. V. 36. P. 4392. https://doi.org/10.1080/07391102.2017.1417162
- 16. Agapova Y.K., Talyzina A.A., Altukhova D.A. et al. // Crystallography Reports. 2019. V. 64. P. 602. https://doi.org/10.1134/S1063774519030027
- 17. Agapova Y.K., Altukhov D.A., Kamashev D. et al. // Crystallography Reports. 2020. V. 65. P. 900. https://doi.org/10.31857/S0023476120060041
- 18. Komolov A.S., Agapova Y.K., Timofeev V.I. et al. // J. Surf. Investigation. 2021. V. 10. P. 23. https://doi.org/10.1134/S1027451021050293
- 19. WwPDB Consortium // Nucleic acids research. 2019. V. 47. P. D520.
- 20. Altukhov D.A., Agapova Y.K., Talyzina A.A. et al. // J. Biomol. Struct. Dvn. 2016. V. 36. P. 45. https://doi.org/10.1080/07391102.2016.1264893
- 21. Emsley P., Lohkamp B., Scott W.G. et al. // Acta Cryst. D. 2010. V. 66. P. 486. https://doi.org/10.1107/S0907444910007493
- 22. Abraham M.J., Murtola T., Schulz R. et al. // SoftwareX. 2015. V. 1-2. P. 19. https://doi.org/10.1016/j.softx.2015.06.001
- 23. Maier J.A., Martinez C., Kasavajhala K., Wickstrom L. et al. // J. Chem. Theory Comput. 2015. V. 11. № 8. P. 3696.

https://doi.org/10.1021/acs.jctc.5b00255

- 24. Berendsen H.J.C., Postma J.P.M., van Gunsteren W.F. et al. // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. № 8. P. 3684. https://doi.org/10.1063/1.448118
- 25. Parrinello M., Rahman A. // J. Chem. Phys. 1982. V. 76. № 5. P. 2662. https://doi.org/10.1063/1.443248
- 26. Hess B., Bekker H., Berendsen H.J.C. et al. // J. Comput. Chem. 1997. V. 18. P. 1463. https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-987X(199709)18:12<1463::AID-JCC4>3.0.CO;2-H
- 27. Darden T., York D., Pedersen L. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 10089. https://doi.org/10.1063/1.464397
- 28. Kollman P.A., Massova I., Reyes C. et al. // Acc. Chem. Res. 2000. V. 33. № 12. P. 889. https://doi.org/10.1021/ar000033j
- 29. Petrenko D.E., Timofeev V.I., Karlinsky D.M. et al. // Crystallography Reports. 2022. V. 67. № 3. P. 430. https://doi.org/10.31857/S002347612203016X
- 30. Miller B.R., McGee T.D., Swails J.M. et al. // J. Chem. Theory Comp. 2012. V. 8. № 9. P. 3314. https://doi.org/10.1021/ct300418h
- 31. Onufriev A., Bashford D., Case D.A. // Proteins. 2004. V. 55. P. 383. https://doi.org/10.1002/prot.20033
- 32. Wang E., Sun H., Wang J. et al. // Chem. Rev. 2019. V. 119. № 16. P. 9478. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00055
- 33. Srinivasan J., Trevathan M.W., Beroza P. et al. // Theor. Chem. Acc. 1999. V. 101. P. 426. https://doi.org/10.1007/s00214990m185
- 34. Still W.C., Tempczyk A., Hawley R.C. et al. // J. Am. Chem. Soc. 1990. V. 112. P. 6127. https://doi.org/10.1021/ja00172a038

_____ ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ___ КРИСТАЛЛОВ

УДК 535-37, 548-52

РОСТ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА РЕГУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ МИКРОКРИСТАЛЛОВ ZnO НА Si-ПОДЛОЖКАХ С ВИСКЕРАМИ

© 2022 г. А. П. Тарасов^{1,*}, Б. В. Набатов¹, Л. А. Задорожная¹, В. Н. Яшков¹, В. М. Каневский¹

¹ Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, Москва, Россия

**E-mail: tarasov.a@crys.ras.ru* Поступила в редакцию 07.06.2022 г. После доработки 15.06.2022 г. Принята к публикации 15.06.2022 г.

Впервые на примере микрокристаллов ZnO продемонстрирован способ создания регулярных полупроводниковых микроструктур с помощью синтеза по механизму пар-жидкость-кристалл на кремниевых подложках с массивом вискеров. Показано, что на вершине каждого вискера формируется единственный микрокристалл ZnO, обеспечивая таким образом получение структуры с периодичностью Si-вискеров. Слабая вариабельность фотолюминесцентных свойств в зависимости от удаленности зон образца от источника цинка при синтезе вместе с данными электронной микроскопии подтвердила высокую степень однородности образца.

DOI: 10.31857/S0023476122060261

введение

Оксид цинка (ZnO) – прямозонный полупроводник с шириной запрещенной зоны ~3.4 эВ при комнатной температуре (КТ) и высокой энергией связи экситонов (60 мэВ), позволяющий эффективно возбуждать люминесценцию в ближнем УФ-диапазоне при КТ. Для многих задач оптоэлектроники и квантовой физики, включая разработку миниатюрных лазеров, сенсоров, автоэмиссионных и пьезоэлектрических устройств, интересны массивы упорядоченных нано- и микрокристаллов ZnO [1-4]. Такие структуры могут быть упорядочены в смысле направления кристаллов в пространстве, что особенно актуально для нано- и микрокристаллов с выраженной анизотропией свойств (стержней, вискеров, стенок, листов) [5-8]. С другой стороны, они могут характеризоваться определенной геометрией (регулярностью) в расположении кристаллов, например обладать одинаковой периодичностью расположения кристаллов на подложке. Регулярность структуры важна для практических применений, учитывая возможность получения однородных по структуре физических свойств. Разработка технологий упорядоченного синтеза способствует развитию методов воспроизводимого получения кристаллов с требуемыми морфологией, размерами и свойствами. Достижение воспроизводимости и однородности при синтезе нано- и микрообъектов – чрезвычайно важная задача физики и материаловедения в области микроструктур и

структур пониженной размерности, которую сложно переоценить.

Благодаря простоте и эффективности при выращивании соединений, кристаллизующихся в гексагональной структуре вюрцита, синтез по механизму пар-жидкость-кристалл (ПЖК), предложенный в 1960-х гг. [9, 10], часто применяется при изготовлении упорядоченных структур ZnO. Однако при использовании этого механизма не всегда удается достичь однородности в формированиях кристаллов ZnO на подложке, так как в разных ее частях морфология полученной структуры может различаться [11, 12]. Как следствие, различаются и физические свойства в пределах массива. Для создания заданной геометрии в расположении кристаллов при ПЖК-синтезе может использоваться либо селективный слой затравочных частиц, либо металлический катализатор [13–16]. В этом контексте при использовании катализатора/затравок воспроизводимость синтеза определяется контролем его стационарных условий и обеспечением идентичного каталитического/затравочного слоя. Для создания определенной геометрии и регулярной системы из наноили микрокристаллов ZnO на подложке могут применяться методы электронной и ионной литографии [17, 18]. Эти технологии позволяют создавать наномасштабные рисунки, однако они остаются малодоступными ввиду своей дороговизны. Поэтому распространение получили такие методы, как фотолитография [15, 19], литография с помощью нано/микросфер [16, 20, 21],

Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение кремниевой подложки с регулярной системой Si-вискеров одинаковой высоты с глобулами Si-Au на вершинах.

технологии мягкой литографии [22], часто используются теневые маски и сетки [15, 23, 24].

В предлагаемой работе для изготовления методом ПЖК регулярной структуры кристаллов ZnO с однородными свойствами использовали кремниевые подложки с регулярной системой Si-вискеров. Отметим, что возможность применения подобных подложек для синтеза массивов кристаллов ZnO продемонстрирована в [25]. Однако в [25] кристаллы были разупорядочены друг относительно друга, и на каждом Si-вискере формировалось множество кристаллов. В настоящем исследовании на вершине каждого вискера удалось сформировать единственный микрокристалл ZnO, обеспечивая таким образом получение структуры с периодичностью Si-вискеров. Были исследованы фотолюминесцентные свойства полученной структуры. Показана, в частности, их слабая вариабельность в зависимости от удаленности зон образца от источника цинка при синтезе, что вместе с данными электронной и оптической микроскопии подтверждает в целом высокую степень однородности образца.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Выращивание образцов ZnO проводили методом газотранспортного синтеза из паров цинка и кислорода по механизму ПЖК, в котором каталитическую роль играет жидкая фаза [26]. В качестве подложек использовали пластины кремния ориентации (111) со сформированными на них вискерами кремния по методике, описанной в [27]. Размер подложек — 10×10 мм. Вискеры были расположены периодично на подложке с интервалом 30 мкм, определяемым фотошаблоном при использовании фотолитографии. При росте Si-вискеров в качестве катализатора использовался тонкий слой золота, образующий легкоплавкую эвтектику с кремнием. Примененная методика [27] обеспечивает сохранение эвтектического сплава Si-Au в виде глобул только на вершинах Si-вискеров. Форма глобулы близка к полусферической. Типичная картина регулярных систем нитевидных кристаллов кремния с Si-Au-глобулами на вершинах показана на рис. 1. Перед процессом кристаллизации ZnO подложки прогревали до температуры 600°С. Затем последовательно доводили до рабочего значения температуру в зоне испарения (670°С) и в зоне роста (620°С), после чего в реактор подавали кислород (марки ОСЧ). Микроскопические исследования проводили с помошью растрового электронного микроскопа Jeol JSM-6000PLUS и оптического микроскопа Olympus BX61.

Фотолюминесценцию (ФЛ) структуры исследовали при КТ с использованием низкоинтенсивного непрерывного возбуждения с помощью ксеноновой лампы и относительно мощного оптического возбуждения, создаваемого импульсным лазерным источником. В первом случае использовали спектрофлуориметр Varian Cary Eclipse, оборудованный ксеноновой лампой и фотоэлектронным умножителем, при этом для возбуждения ФЛ использовали излучение с длиной волны 315 нм. Для повышения его спектральной чистоты были последовательно установлены оптические фильтры ЖЗС-3 и УФС-2.

Высокоинтенсивное возбуждение осуществлялось в результате воздействия излучением третьей гармоники Nd:YAG-лазера, обеспечивающего импульсное излучение с длиной волны 355 нм, частой повторения 15 Гц и длительностью импульсов 10 нс. В этом случае излучение образца регистрировали с помощью охлаждаемой ПЗС-камеры "Видеоскан", совмещенной с монохроматором МДР-206.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Микрофотографии синтезированной структуры ZnO, полученные с помощью растрового электронного и оптического микроскопов, представлены на рис. 2а и 26 соответственно. Хорошо видно, что эта структура представляет собой упорядоченный ансамбль микрокристаллов ZnO, сформированных на пьедестале из кремниевых вискеров. На рис. 26 отчетливо видны вершины вискеров (черные точки), просвечивающие через прозрачные в видимом свете микрокристаллы ZnO. Таким образом, на вершине каждого вискера формируется единственный микрокристалл ZnO, по большей части изолированный от подложки, что обеспечивает получение структуры с периодичностью Si-вискеров. Средний размер микрокристаллов ZnO составляет около 25 мкм. Электронно-микроскопические исследования





Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение (а) и изображение, полученное с помощью оптического микроскопа (б), синтезированного ансамбля микрокристаллов ZnO (вид на обоих снимках – по нормали к подложке).

показывают хорошую регулярность расположения кристаллов в полученной структуре в пределах подложки.

Золото образует с кремнием легкоплавкую эвтектику, следовательно, при температуре кристаллизации оксида цинка глобула на вершине вискера представляет собой расплав кремния в золоте. Поверхность квазижидкой глобулы можно считать идеально шероховатой, благодаря чему барьер на пути конденсации вещества и создания пересыщения в растворе снижается. Существенно, что рост ZnO происходит только на участке, "затравленном" жидкой фазой Si + Au. Поверхность жидкой фазы состоит из активных центров конденсации, поэтому даже при самом слабом пересыщении скорость конденсации пара на такой поверхности следует кривой идеальной

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 67 № 6 2022

скорости роста, т.е. соответствует коэффициенту конденсации, равному единице [28]. Рассматриваемый ПЖК-процесс вполне подходит под понятие каталитического, т.е. незначительное расходование металла-растворителя (Au) на легирование растущего кристалла можно не учитывать. Для данного процесса основную каталитическую роль играет жидкая фаза как таковая, а не природа образующего ее металла.

Таким образом, рост ZnO по механизму ПЖК на кремниевых вискерах с золотом позволяет получить ансамбль микрокристаллов ZnO, обладающий периодичностью системы вискеров. Отметим, что полученная многогранная форма микрокристаллов соответствует равновесному состоянию, характерному для данного типа решетки [29]. Такое состояние может быть достигнуто при малых пересыще-



Рис. 3. Спектры ФЛ микрокристаллов ZnO, зарегистрированные при низком уровне возбуждения в двух противоположных частях образца, соответствующих различным расстояниям от источника цинка при синтезе.

ниях цинка (в паровой фазе). При больших пересыщениях может иметь место слишком интенсивное образование зародышей в раствор-расплаве Si— Au и, как следствие, неупорядоченная кристаллизация, которая наблюдалась в [25].

Синтез такой структуры был проведен несколько раз в разных опытах, в результате получены хорошая воспроизводимость и однородность образцов, что важно в практических приложениях, а также при изучении их физических, в частности оптических, свойств. Так, в [11] показано, что в спектрах люминесценции структур ZnO, сформировавшихся на различных расстояниях от источника Zn в результате газотранспортного синтеза с использованием механизма ПЖК, соотношение спектральных полос, в частности краевого и видимого излучений, может значительно различаться.

На рис. 3 показаны спектры ФЛ микрокристаллов ZnO, зарегистрированные при низком уровне возбуждения в двух противоположных частях образца, соответствующих различным расстояниям от источника Zn при синтезе. Оба спектра состоят из двух основных частей: УФ- и видимой компонент. УФ-компонента представляет собой краевое излучение ZnO. Для обеих частей образца ее максимум находится на длине волны 383 нм (~3.24 эВ), а полуширина (ширина полосы на половине ее высоты) равна 24 нм (0.2 эВ). Учитывая эти параметры, а также ширину запрещенной зоны массивного ZnO при KT (3.37 эВ [30]), можно предположить, что при данном типе возбуждения эта компонента образована главным образом фононными повторениями излучения свободного экситона (энергия LO-фонона в ZnO ~ 72 мэВ). Широкая видимая компонента характеризуется положением максимума 500 нм (2.48 эВ) и полушириной 103 нм (0.5 эВ). Она известна как зеленая люминесценция (ЗЛ) ZnO, обусловленная собственными дефектами материала, в частности, вакансиями кислорода [11]. При низкоинтенсивном возбуждении ЗЛ преобладает, она более чем в 130 раз ярче УФ-компоненты (по интегральной интенсивности) и отчетливо видна невооруженным глазом.

Заметим, что интенсивности полос люминесценции между двумя частями образца несильно различаются. В частности, в случае краевой полосы между интенсивностями в максимуме различий нет, а в случае ЗЛ они различаются на 9%. Примерно на это же значение различаются и интегральные интенсивности по всему спектру. Это говорит о хорошей однородности излучательных свойств образца по его поверхности, что позволяет изучать их без привязки к конкретному месту.

При относительно высоком уровне возбуждения соотношение между УФ- и видимой компонентами спектра сильно отличается от случая слабого возбуждения. Это видно из рис. 4, где представлен спектр ФЛ микрокристаллов ZnO, зарегистрированный при лазерном возбуждении с плотностью мощности $\rho_P \approx 150 \text{ кB/см}^2$. Отношение интегральных интенсивностей ЗЛ и УФ-компоненты существенно снизилось и составляет теперь ~2.5. Относительный рост УФ-компоненты по сравнению с ЗЛ наблюдался и ранее при изучении нано- и микроструктур ZnO [31, 32]. Вероятно, такой эффект есть результат двух процессов:



Рис. 4. Спектр ФЛ микрокристаллов ZnO, зарегистрированный при лазерном возбуждении и плотности мощности $\rho_P \approx 150 \text{ кB/cm}^2$.

первый — насыщение центров ЗЛ [31], второй спрямление запрещенной зоны ZnO вследствие интенсивного образования электрон-дырочных пар под действием относительно высокого уровня фотовозбуждения. При этом избыточный отрицательный заряд, имеющийся на поверхности кристаллов при отсутствии интенсивного освещения, частично или полностью нейтрализуется в результате движения электрона в глубину кристалла, а дырки — к поверхности [33]. Такой процесс, очевидно, сопровождается увеличением вероятности межзонной рекомбинации.

Более того, видоизменение формы полосы ЗЛ при значительном увеличении уровня фотовозбуждения позволяет обнаружить ее сложную структуру. Становится очевидно, что ЗЛ образца состоит из нескольких компонент (рис. 4). Повидимому, эти компоненты по-разному реагируют на изменение уровня фотовозбуждения, что также может быть связано с изменением степени изгиба запрещенной зоны. Более детальное исследование этого эффекта может способствовать решению вопроса природы ЗЛ в различных структурах ZnO.

Отметим, что дальнейшее изучение синтезированной микроструктуры будет полезно при интерпретации природы краевого излучения (спонтанного и вынужденного) в ZnO. В частности, это касается лазерных микрокристаллов ZnO, обладающих схожими степенью изометричности и размерами [34].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые продемонстрирована возможность создания регулярной структуры микрокристаллов ZnO в результате роста из газовой фазы по механизму пар-жидкость-кристалл на кремниевых подложках с предварительно сформированным массивом Si-вискеров. Регулярность структуры образца подтверждена методами электронной и оптической микроскопии. Исследованы фотолюминесцентные свойства полученной структуры как при низкоинтенсивном непрерывном уровне возбуждения, так и при относительно мощном импульсном лазерном возбуждении, показана их слабая вариабельность в зависимости от удаленности зон образца от источника цинка при синтезе, что подтверждает в целом хорошую однородность оптических свойств образца. При переходе от слабого к относительно мощному фотовозбуждению наблюдался значительный рост интенсивности УФ-полосы по отношению к интенсивности полосы видимой люминесценции. Кроме того, обнаружено влияние уровня возбуждения на соотношение интенсивностей компонент полосы вилимой люминесценции.

Однородность физических, в частности оптических, свойств полупроводниковых нано- и микроструктур в пределах размеров образца или подложки — необходимое условие для решения многих прикладных задач, в том числе в оптоэлектронике. Предложенный в работе способ формирования регулярных полупроводниковых микроструктур может быть использован в рамках решения таких задач.

Авторы выражают благодарность И.С. Волчкову (ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН) за помощь в проведении электронно-микроскопических исследований.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках Государственного задания ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" (в части исследования методов роста) и гранта Президента Российской Федерации МК-3140.2022.1.2 (в части исследования оптических свойств).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Arnold M.S., Avouris Ph., Pan Z.W., Wang Z.L. // J. Phys. Chem. B. 2003. V. 107. P. 659. https://doi.org/10.1021/jp0271054
- Huang M.H., Mao S., Feick H. et al. // Science. 2001. V. 292. P. 1897. https://doi.org/10.1126/science.106036
- Liu C., Zapien J.A., Yao Y. et al. // Adv. Mater. 2003. V. 15. P. 838.
- https://doi.org/10.1002/adma.200304430
 4. Bai X.D., Wang E.G., Gao P.X., Wang Z.L. // Nano Lett. 2003. V. 3. P. 1147. https://doi.org/10.1364/JOSAB.35.001708
- Ardakani A.G., Rafieipour P. // JOSA B. 2018. V. 35. P. 1708. https://doi.org/10.1021/nl034342p https://doi.org/10.1364/JOSAB.35.001708
- Tarasov A.P., Briskina Ch.M., Markushev V.M. et al. // Opt. Mater. 2020. V. 102. P. 109823. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.109823
- Kim Y., Deshmukh P.R., Shin W.G. // Mater. Lett. 2021. V. 297. P. 129871. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.129871
- Тарасов А.П., Лавриков А.С., Задорожная Л.А., Каневский В.М. // Письма в ЖЭТФ. 2022. Т. 115. С. 554. https://doi.org/10.31857/S1234567822090026
- 9. Wagner R.S., Ellis W.C. // Appl. Phys. Lett. 1964. V. 4. P. 889. https://doi.org/10.1063/1.1753975
- 10. Wagner R.S. // J. Appl. Phys. 1967. V. 38. P. 1554. https://doi.org/10.1063/1.1709722
- 11. Георгобиани А.Н., Грузинцев А.Н., Козловский В.И. и др. // Неорган. материалы. 2006. Т. 42. С. 830.
- 12. Редькин А.Н., Маковей З.И., Грузинцев А.Н. и др. // Неорган. материалы. 2007. Т. 43. С. 301.
- 13. Плахова Т.В., Шестаков М.В., Баранов А.Н. // Неорган. материалы. 2012. Т. 48. С. 549.
- 14. Briskina Ch.M., Tarasov A.P., Markushev V.M., Shiryaev M.A. // J. Nanophotonics. 2018. V. 12. P. 043506. https://doi.org/10.1117/1.JNP.12.043506
- Wu Y., Yan H., Huang M. et al. // Chem. Eur. J. 2002. V. 8. P. 1260.

DOI: <1260: AID-CHEM1260>3.0.CO;2-Q https://doi.org/10.1002/1521-3765(20020315)8:6

- 16. Wang X., Summers C.J., Wang Z.L. // Nano Lett. 2004. V. 4. P. 423. https://doi.org/10.1021/nl035102c
- Volk J., Nagata T., Erdélyi R. et al. // Nanoscale Res. Lett. 2009. V. 4. P. 699. https://doi.org/10.1007/s11671-009-9302-1
- Diao K., Zhang J., Zhou M. et al. // Appl. Surf. Sci. 2014. V. 317. P. 220. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.08.088
- Tak Y., Yong K. // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. P. 19263. https://doi.org/10.1021/jp0538767
- Yılmaz S., Garry S., McGlynn E., Bacaksız E. // Ceram. Int. 2014. V. 40. P. 7753. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.12.117
- Lin B.C., Ku C.S., Lee H.Y., Wu A.T. // Appl. Surf. Sci. 2017. V. 414. P. 212. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.04.042
- 22. Yan M., Koide Y., Babcock J.R. et al. // Appl. Phys. Lett. 2001. V. 79. P. 1709. https://doi.org/10.1063/1.1402959
- Huang M.H., Mao S., Feick H. et al. // Science. 2001. V. 292. P. 1897. https://doi.org/10.1126/science.1060367
- 24. Fan J.H., Lee W., Hauschild R. et al. // Small. 2006. V. 2. P. 561. https://doi.org/10.1002/smll.200500331
- 25. Briskina C.M., Markushev V.M., Zadorozhnaya L.A. et al. // J. Optoelectron. Adv. Mater. 2021. V. 23. P. 150.
- 26. Ополченцев А.М., Задорожная Л.А., Брискина Ч.М. и др. // Оптика и спектроскопия. 2018. Т. 125. С. 501. https://doi.org/10.21883/OS.2018.10.46702.142-18
- Givargizov E.I. // J. Vac. Sci. Technol. B. 1993. V. 11. P. 449. https://doi.org/10.1116/1.586882
- 28. Brewer L., Kane J.S. // J. Phys. Chem. 1955. V. 59. P. 105. https://doi.org/10.1021/j150524a003
- 29. Гиваргизов Е.И. Искусственная эпитаксия перспективная технология элементной базы микроэлектроники. М.: Наука, 1988. 176 с.
- 30. Wang L., Giles N.C. // J. Appl. Phys. 2003. V. 94. P. 973. https://doi.org/10.1063/1.1586977
- Djurišić A.B., Choy W.C.H., Roy V.A.L. et al. // Adv. Funct. Mater. 2004. V. 14. P. 856. https://doi.org/10.1002/adfm.200305082
- 32. *Тарасов А.П., Веневцев И.Д., Муслимов А.Э. и др. //* Квантовая электроника. 2021. Т. 51. С. 366.
- 33. Zhang Z., Yates Jr J.T. // Chem. Rev. 2012. V. 112. P. 5520. https://doi.org/10.1021/cr3000626
- 34. Тарасов А.П., Задорожная Л.А., Муслимов А.Э. и др. // Письма в ЖЭТФ. 2021. Т. 114. С. 596. https://doi.org/10.31857/S1234567821210035

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 67 № 6 2022

_____ ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА __ КРИСТАЛЛОВ

УДК 541.136

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СЛОЖНОЙ ГРАНИЦЫ ТВЕРДООКСИДНОГО ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА: ТРЕХСЛОЙНАЯ ГЕТЕРОСИСТЕМА Zr_{0.8}Sc_{0.2}O_{1.9}|Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}|Pr₂CuO₄

© 2022 г. И. Ю. Готлиб¹, А. К. Иванов-Шиц^{2,3,*}, И. В. Мурин¹

¹ Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, Санкт-Петербург, Россия ² МГИМО МИД России, Москва, Россия

³ Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, Москва, Россия

**E-mail: alexey.k.ivanov@gmail.com* Поступила в редакцию 29.03.2022 г. После доработки 06.04.2022 г. Принята к публикации 06.04.2022 г.

Трехслойная гетеросистема $Zr_{0.8}Sc_{0.2}O_{1.9}/Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}/Pr_2CuO_4$ изучена методом молекулярной динамики в расчетной ячейке размером ~110 × 170 Å³. Показано, что для всех слоев сохраняются основные кристаллографические характеристики. Из анализа парных корреляционных функций следует, что в гетеросистеме во всех оксидных фазах наблюдается разупорядоченность кислородной подрешетки, что особенно ярко проявляется в оксидах циркония и церия. Рассчитанные значения послойных коэффициентов диффузии кислорода, а также энергии активации диффузии сравниваются с данными как прямых физических, так и компьютерных экспериментов. Прослежены индивидуальные пути перескоков анионов кислорода через межфазные границы $Zr_{0.8}Sc_{0.2}O_{1.9}/Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}/Pr_2CuO_4.$

DOI: 10.31857/S002347612206008X

введение

Для решения глобальных энергетических и экологических задач большая роль отводится топливным элементам, которые преобразуют химическую энергию топлива и окислителя непосредственно в электрическую [1-3]. Однако технологические и экономические требования диктуют необходимость улучшения рабочих характеристик указанных устройств, в частности для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) требуются снижение температуры рабочей области, повышение стабильности и надежности функционирования основных узлов топливных элементов. Например, для конструирования так называемых среднетемпературных ТОТЭ (СТ-ТОТЭ) рабочую температуру требуется понизить до 500-800°С: в этом случае можно использовать стандартную техническую керамику, уменьшить деградацию компонентов и снизить механические напряжения, вызванные температурными градиентами [4-7].

В свою очередь снижение рабочей температуры требует решения ряда задач, связанных с выбором материалов твердого электролита и катода, обладающих необходимыми характеристиками в интервале рабочих температур: высокая ионная проводимость электролита, минимальные поляризационные потери на границах электрод/электролит, высокие скорости обмена кислорода на катоде, отсутствие химического взаимодействия материалов, термическая совместимость материалов ТОТЭ. Одним из перспективных электролитов для СТ-ТОТЭ является оксид циркония, стабилизированный оксидом скандия Zr_{1-x}Sc_xO_{2-δ} (ScSZ) [8, 9], ионная проводимость (σ) которого при 500°С несколько выше аналогичной величины для стабилизированного оксидом иттрия диоксида циркония $Zr_{1-x}Y_xO_{2-\delta}$ (**YSZ**): 2.5 × 10⁻³ См см⁻¹ против 1.1×10^{-3} См см⁻¹). Отметим, что в ScSZ при снижении температуры до 500-700°С возможен фазовый переход из высокопроводящей кубической фазы в низкопроводящую ромбоэдрическую [3]. В результате этого перехода могут ухудшиться не только транспортные свойства электролита (о снижается примерно на порядок), но и возникнуть механические напряжения в результате скачкообразного изменения объема элементарной ячейки. Для "подавления" этого перехода можно использовать введение в матрицу ScSZ небольшой концентрации допантов CeO₂, Y₂O₃, CaO, Bi₂O₃ [10, 11].

В температурной области 500-800°С на границе катод/твердый электролит возрастает поляризационное сопротивление: например, для традиционного катодного материала манганита лантанастронция, $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ (LSM), сопротивление увеличивается в сотни раз [12]. Поэтому существенная роль в улучшении характеристик СТ-ТОТЭ отводится поиску и исследованию новых электродных материалов среди проводников смешанного типа, которые обладают как высокой электронной, так и значительной кислород-ионной проводимостью [13, 14]. Легированные стронцием и кобальтом ферриты лантана и бария $(La(Ba)_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}, LSCF и BSCF)$ благоларя своим высоким электролитическим характеристикам и хорошей стабильности рассматривались в качестве перспективных катодных материалов [15]. К сожалению, материал катода LSCF (и аналогичных оксидов на основе лантана-стронция) реагирует с электролитом из стабилизированного оксида циркония, образуя непроводящие цирконатные фазы (La₂Zr₂O₇ или SrZrO₃) на границе раздела катод-электролит [16]. Кроме того, катодные материалы типа LSM, LSCF, BSCF подвержены явлению "хромового отравления", которое существенно ухудшает рабочие характеристики топливного элемента [16]. С целью улучшения кинетики поверхностного обмена кислорода и транспорта анионов кислорода в объеме материала рассматривались материалы со структурой двойного перовскита серии $LnBaCo_2O_{5+\delta}$ (Ln == Pr, Ga, Nd) [18, 19]. Однако оксиды перовскита на основе кобальта термодинамически нестабильны, часто имеют высокие значения коэффицента термического расширения (КТР), что ограничивает их дальнейшее применение [15].

Поэтому внимание было обращено на поиск катодных материалов, не содержащих кобальт, но обладающих хорошей каталитической активностью [20]. С этой целью были изучены никель- и медьсодержащие оксиды с общей формулой A_2MO_4 (M = Ni, Cu), обладающие перовскитоподобными слоистыми структурами [21, 22].

Купраты на основе Ln_2CuO_4 (Ln – редкоземельный элемент) также рассматриваются как перспективные катодные материалы, причем наилучшие характеристики показывает Pr_2CuO_4 [23–26]. Легирование материала редкоземельными элементами позволяет улучшить транспортные характеристики (ионную и электронную проводимость, диффузию кислорода) и химическую устойчивость [27, 28]. Рассматривались различные способы конструирования катода: в виде композита Pr_2CuO_4 – $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$, нанесенного трафаретной печатью на электролит [29]; высокотекстурированные тонкие пленки чистого, а также допированного Се и Sr, купрата празеодима, нанесенные на монокристаллические подложки YSZ [30]; пористый катод из микроволокон [31], композит $Pr_2CuO_4 - Pr_6O_{11}$ [32].

Для того чтобы избежать протекания нежелательных химических реакций между оксидами катода и электролита, было предложено вводить дополнительный барьерный слой из допированного оксида церия. Таким образом удается предотвратить [33–37] несколько "вредных" процессов: образование плохопроводящих твердых фаз на границе катодов в процессе формирования элемента; диффузию катионов через границу и образование дополнительных нежелательных фаз в процессе эксплуатации топливного элемента.

Настоящее исследование является продолжением серии работ по компьютерному моделированию межфазных границ в топливных элементах [38–40]. Однако если ранее изучались двухслойные гетерофазные системы типа $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}/ScSZ$, то сейчас рассматривается сложная граница электролит/электрод с дополнительным буферным слоем. В качестве твердоэлектролитной мебраны выбран стабилизированный скандием оксид циркония, купрат празеодима выполняет роль катода, а буферный слой между этими материалами представляет собой пленку оксида церия, стабилизированного гадолинием.

Такая система не только отвечает реально используемым в ТОТЭ электродам, но и позволяет изучить особенности ионного транспорта в наноструктурированных сложноорганизованных материалах.

МЕТОДЫ И ПОДХОДЫ

Моделирование гетеросистемы Zr_{0.8}Sc_{0.2}O_{1.9}/ Се09Gd01O195/Pr2CuO4 проводили следующим образом. Изучаемая трехслойная система состояла из слоя $Zr_{0.8}Sc_{0.2}O_{1.9}$ толщиной ~153 Å, слоя Се_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95} (GDC) толщиной 166–167 Å и слоя Pr₂CuO₄ толщиной ~150 Å, т.е. в целом ячейка имела толшину, которая варьировалась от ~469.5 Å при 1200 К до ~471 Å при 1700 К. Кристаллографические оси для флюоритоподобных кубических фаз ScSZ и GDC параллельны осям координат x, y, z; границы между фазами параллельны плоскости xy. Для фазы Pr₂CuO₄ (пр. гр. *I*4/*mmm*) оси а и с параллельны границе раздела (идут вдоль координатных осей x и y соответственно), а перпендикулярно ей (вдоль координатной оси z) направлена ось b. Исходная конфигурация строилась из $21 \times 21 \times 30$ ячеек ScSZ, $20 \times 20 \times 30$ ячеек GDC и $28 \times 9 \times 38$ ячеек Pr_2CuO_4 (цифры показывают число ячеек вдоль координатных осей x, y и z соответственно). Ионы допанта (скандия в ScSZ, гадолиния в GDC) располагались в решетке случайным образом. На ячейку накладывались стандартные "орторомбические" периодические граничные условия.

Модельный потенциал строился путем комбинации ранее использовавшихся потенциалов для системы ScSZ/GDC [38, 39] и Pr_2CuO_4 [41]. Потенциальная энергия взаимодействия между ионами $U(r_{ij})$ принималась равной сумме электростатического (кулоновского) и короткодействующего потенциала:

$$U(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + A_{ij} \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}}\right) - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6},$$

где r_{ij} — расстояние между ионами *i* и *j*; q_i , q_j — заряды ионов, A_{ij} , ρ_{ij} и C_{ij} — параметры потенциала Букингема для частиц сорта *i* и *j*; ε_0 — диэлектрическая постоянная.

В фазе Pr_2CuO_4 различаются два типа ионов кислорода, O1 и O2, занимающие разное положение в решетке (рис. 1).

Поэтому для двух типов ионов кислорода взаимодействие с ионами меди описывается разными короткодействуюшими параметрами [41]. Параметры всех остальных взаимодействий предполагаются одними и теми же для всех ионов кислорода в системе. Короткодействующую составляющую потенциала принимали отличной от нуля лишь для взаимодействий катион—анион и анион—анион. Значения параметров потенциала приведены в табл. 1 [38, 39, 41].

Исходя из требований единообразного описания кулоновских взаимодействий с участием ионов кислорода и электронейтральности системы в целом, заряды катионов в фазах ScSZ и GDC были пропорционально изменены по сравнению с формальными значениями. Модельные заряды ионов показаны в табл. 2.

Расчеты проводили методом молекулярной динамики (МД) в анизотропном *NpT*-ансамбле при температурах 1200–1700 К и давлении 1000 атм. с использованием программного пакета DL_POLY [42]. Временной шаг при расчетах составлял 0.25 фс. В работе использовали процедуру высокотемпературного отжига расчетной системы с последующей перекристаллизацией, поскольку такой подход показал хорошие результаты при анализе двухслойной системы GDC/ScSZ



Рис. 1. Кристаллическая структура Pr_2CuO_4 (треугольниками показаны дополнительные аксиальные позиции кислорода 4*e*).

[40]. После уравновешивания на траектории длиной 500 пс проводили сбор данных с последующим усреднением данных на интервалах 500— 1000 пс для каждой температуры.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 и 3 представлены радиальные парные корреляционные функции (РПКФ), g(r), для ионов в соответствующих слоях гетерофазной системы при 1600 К.

Видно, что моделируемые фазы кристаллически упорядочены и сохраняют эту упорядоченность при повышении температуры. Рассчитанные РПКФ для фаз ScSZ и GDC в целом воспроизводят корреляционные функции, полученные ранее при моделировании двухслойной гетеросистемы ScSZ/GDC [38].

В фазе Pr₂CuO₄ наиболее "сглаженный" вид имеют РПКФ для ионов типа O2, что соответ-

Cu-O Пары *і-ј* Zr-O Sc-O Ce-O Gd-O Pr-O Cu-01 0-0 (кроме Си-О1) *А*_{*ii*}, эВ 1234.73 1575.85 1809.68 1885.75 2055.35 3950 460 2000 $\rho_{ii}, Å$ 0.228 0.358 0.3211 0.3399 0.3438 0.353 0.3547 0.284 *С_{іі}*, эВ Å⁶ 0 0 20.420.34 23.95 0 0 100

Таблица 1. Значения параметров модельного потенциала

i	Zr	Sc	Ce	Gd	Pr	Cu	0
q_i, e	3.85	2.8875	3.85	2.8875	3.0	1.7	-1.925

Таблица 2. Модельные заряды катионов

ствует их относительно большей подвижности. При повышении температуры ход g(r) качественно не изменяется; наиболее заметный признак разупорядочения — "размытие" вторичных максимумов РПКФ Си–О2 во второй координационной сфере.

Коэффициенты диффузии ионов кислорода (D_0) определяли из временных зависимостей среднеквадратичных смещений ионов при разных температурах. На рис. 4 показаны температурные зависимости рассчитанных коэффициентов кислорода D_0 в фазах ScSZ, GDC и Pr_2CuO_4 . Видно, что ионы O1 имеют заметно меньшую подвижность по сравнению с O2 в слое купрата празеодима.

Найденные методом МД значения коэффициентов диффузии кислорода для фазы ScSZ при 1200—1300 К близки к оценкам, сделанным на основании экспериментальных данных по определению коэффициента диффузии как изотопным методом, так и из данных по электропроводности — $D_{\rm O} \approx 5 \times 10^{-7} \, {\rm cm}^2/{\rm c}$ для образца ScSZ при 1300 K (экстраполированные значения) [43, 44]. МД-молелирование, осуществленное при температурах 1200-1700 К с несколько различающимися параметрами модельного потенциала [44], дает значение энергии активации для данного состава ScSZ примерно 0.67-0.7 эВ, что хорошо согласуется с полученными расчетами (0.62 эВ). Отметим, что согласно [40] результаты МД-расчетов весьма чувствительны к вариациям параметров потенциала. Аналогичная ситуация отмечается для GDC, гле использованная в настоящей работе молель (как и ряд других, ранее применявшихся в МДрасчетах [39, 45]) занижает подвижность ионов кислорода примерно на порядок по сравнению с экспериментом.

Для фазы Pr_2CuO_4 МД-моделирование подтверждает низкую подвижность ионов O1 и анизотропию диффузии ионов O2, мигрирующих преимущественно перпендикулярно оси *с* кристалла. Температурная зависимость коэффициента диффузии ионов O2 качественно воспроизводит результаты, полученные при МД-моделировании купрата празеодима [41]. Наблюдаемый "подскок" ионной подвижности (сопровождаемый снижением энергии активации) примерно при 1600 К (при 1500 К по данным [41]) может



Рис. 2. Рассчитанные РПКФ внутри слоев GDC, ScSZ.



Рис. 3. Рассчитанные РПКФ (только для пар с кислородом) внутри слоя Pr₂CuO₄.

быть связан с эффектом предплавления, отмеченным ранее и для других ионных проводников [46, 47]. Очень сильный разброс экспериментальных значений коэффициента диффузии кислорода в Pr₂CuO₄ затрудняет сравнение этих данных с результатами МД-расчетов. Использование метода радиоактивных меток дает значения (для керамики) $D_0 = 3.8 \times 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$ при 1173 К с энергией активации ~3 эВ в диапазоне 973-1173 К [23]. В то же время применение релаксационного метода приводит к значениям $D_{\rm O} = 6.1 \times 10^{-6} \, {\rm cm}^2/{\rm c}$ при 1173 К и энергии активации ~0.13 эВ в диапазоне 873-1173 К [24]. В последнем случае правильнее говорить об определении коэффициента химической диффузии кислорода, а не коэффициента самодиффузии.

Для визуального наблюдения особенностей анионного переноса на межфазных границах были проанализированы траектории движения кислорода. Особый интерес представляла картина транспорта кислорода через границы ScSZ/GDC и GDC/Pr₂CuO₄ трехфазной гетерогенной системы. Поэтому на рис. 5 показаны типичные пути перемещения O^{2-} в направлении оси *z*, т.е. перпендикулярно межфазным границам системы.

Как следует из анализа результатов, представленных на рис. 5, во всех слоях анионы перемещаются путем перескока из узла в соседний ва-

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 67 № 6 2022

кантный узел, т.е. наблюдается обычный вакансионный механизм. Большая часть таких "скачков" происходит быстро (за 1–4 пс), но при



Рис. 4. Температурные зависимости рассчитанных коэффициентов диффузии ионов кислорода в слоях GDC (\Box , энергия активации диффузии $E_a = 0.81$ эВ) и ScSZ (\bigcirc , $E_a = 0.62$ эВ), ионов O2 (\triangle , в плоскости *ab*, $E_a = 0.69$ эВ) и O1 (\bigtriangledown , в направлении *c*, $E_a = 0.45$ эВ) в слое Pr₂CuO₄.



Рис. 5. Траектории миграции анионов кислорода из слоя GDC в направлении слоя ScSZ (а) и слоя Pr₂CuO₄ (б) при 1700 К (малые темные сферы – анионы кислорода, большие светлые сферы – катионы, тип которых указан на сфере).

нарушениях решетки в приграничных областях возможны "блуждания" между узлами кристаллической решетки длительностью в десятки пикосекунд. При этом нет принципиальной разницы между переходами через границы обоих типов — в обоих случаях происходит перескок на расстояние ~2.5–3 Å за несколько пикосекунд.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сложную гетероструктуру $Zr_{0.8}Sc_{0.2}O_{1.9}/Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}/Pr_2CuO_4$, связанную с реально исследуемым катодом ТОТЭ, удалось смоделировать в рамках подхода классической молекулярной динамики. Модельная система, состоящая из трех тонких пленок оксидов, сохраняет исходную кристаллическую структуру: слои $Zr_{0.8}Sc_{0.2}O_{1.9}$ и $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ описываются в рамках флюоритовых кубических фаз, а купрат Pr_2CuO_4 имеет перовскитоподобную структуру *T*-типа.

Рассчитанные коэффициенты диффузии согласуются в целом с экспериментальными данными для индивидуальных соединений и составляют, например, $D_0 \approx 5 \times 10^{-7}$ см²/с для ScSZ при 1300 К. Для купрата $\Pr_2 CuO_4$ однозначно доказана анизотропия диффузии: коэффициенты диффузии кислорода в плоскости *ab* на порядок превышают соответствующие значения D_0 в направлении *c*.

Анализ траекторий перемещения анионов кислорода как в объеме, так и через границы GDC/ScSZ и GDC/Pr_2CuO_4 указывает на осуществление вакансионного механизма транспорта в исследуемой системе.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 17-03-00650).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *O'Hayre R., Cha S.W., Collela W.G., Prinz F.B.* Fuel cell fundamentals. 3d ed. New Jersey, USA: Wiley, 2016. 608 p.
- 2. Zheng Y., Wang J., Yu B. et al. // Chem. Soc. Rev. 2017. V. 46 P. 1427.

https://doi.org/10.1039/C6CS00403B

- Kendall K. Portable early market SOFCs // High-temperature Solid Oxide Fuel Cells for the 21st Century (Second Edition). Fundamentals, Design and Applications / Eds. Kendall K., Kendall M. Elsevier, Academic Press, 2016. P. 329.
- 4. *Maric R., Mirshekari G.* Solid Oxide Fuel Cells: From Fundamental Principles to Complete Systems (Electrochemical Energy Storage and Conversion). CRC Press, 2020. 256 p.
- Zhang J., Lenser C., Menzler N.H., Guillon O. // Solid State Ionics. 2020. V. 344. P. 115138. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2019.115138
- Advances in medium and high temperature solid oxide fuel cell technology / Eds. Boaro M., Arico A.S. Springer, 2017. 342 p.
- Intermediate temperature solid oxide fuel cells / Ed. Kaur G. Elsevier, 2019. 516 p.
- Cai G., Gu Y., Ge L. et al. // Ceram. Int. 2017. V. 43. P. 8944. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.04.033
- Zakaria Z., Kamarudin S.K. // Int. J. Energy Res. 2021. V. 45. P. 4871. https://doi.org/10.1002/er.6206
- Cho G. Y., Lee Y.H., Hong S. W. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2015. V. 40. P. 15704. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.09.124

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 67 № 6 2022

том 67

Nº 6

2022

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СЛОЖНОЙ ГРАНИЦЫ

- 11. Hirano M., Oda T., Uai K. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2002. V. 85. P. 1336. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2002.tb00275.x
- 12. Jacobson A.J. // Chem. Mater. 2010. V. 22. P. 660. https://doi.org/10.1021/cm902640j
- 13. Ding P., Li W., Zhao H. et al. // J. Phys. Mater. V. 2021. P. 4022002.
- 14. Niemczyk A., Świerczek K. // E3S Web of Conferences. 2019. V. 108. P. 01019.
- 15. Ahmad M.Z., Ahmad S.H., Chen R.S. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2021. V. 47. P. 1103. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene. 2021.10.094
- 16. Fabbri E., Pergolesi D., Traversa E. // Sci. Technol. Adv. Mater. 2010. V. 11. P. 054503. https://doi.org/10.1088/1468-6996/11/5/054503
- 17. Harrison C.M., Slater P.R., Steinberger-Wilckens R. // Solid State Ionics. 2020. V. 354. P. 115410. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2020.115410
- 18. Tarancón A., Morata A., Dezanneau G. et al. // J. Power Sources. 2007. V. 174. P. 255. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.08.077
- 19. Tarancón A., Burriel M., Santiso J. et al. // J. Mater. Chem. 2010. V. 20. P. 3799. https://doi.org/10.1039/B922430K
- 20. Baharuddin N.A., Muchtar A., Somalu M.R. // Int. J. Hydrogen Energy. 2017. V. 42. P. 9149. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.04.097
- 21. Fu X., Liu M., Meng X. et al. // Ionics. 2020. V. 26. P. 7. https://doi.org/10.1007/s11581-019-03314-9
- 22. Shijie Z., Na L., Liping S. et al. // J. Alloys Compd. 2022. V. 895. P. 162548. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.162548
- 23. Kaluzhskikh M.S., Kazakov S.M., Mazo G.N. et al. // J. Solid State Chem. 2011. V. 184. P. 698. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2011.01.035
- 24. Zheng K., Gorzkowska-Sobas A., Świerczek K. // Mat. Res. Bull. 2012. V. 47. P. 4089 https://doi.org/10.1016/i.materresbull.2012.08.072
- 25. Sun C., Li O., Sun L. et al. // Mater. Res. Bull. 2014. V. 53. P. 65.
- https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2014.01.040
- 26. Lyskov N.V., Kaluzhskikh M.S., Leonova L.S. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2012. V. 37. P. 18357. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.09.099
- 27. Kolchina L.M., Lyskov N.V., Kuznetsov A.N. et al. // RSC Adv. 2016. V. 6. P. 101029. https://doi.org/10.1039/C6RA21970E
- 28. Lyskov N.V., Kolchina L.M., Galin M.Z. et al. // Solid State Ionics. 2018. V. 319. P. 156. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2018.02.017
- 29. Kolchina L.M., Lyskov N.V., Petukhov D. et al. // J. Alloys Compd. 2014. V. 605. P. 89. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.03.179

- 30. Mukherjee K., Hayamizu Y., Kim C.S. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2016. V. 8. P. 34295. https://doi.org/10.1021/acsami. 6b08977
- 31. Zhao T., Sun L.-P., Li Q. et al. // J. Electrochem. Energy Conv. Storage, ASME. 2016. V. 13. P. 011006. https://doi.org/10.1115/1.4033526
- 32. Zhao S., Li N., Sun L. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2021. V. 47. P. 6227. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.11.250
- 33. Matsui T., Li S., Muroyama H. et al. // Solid State Ionics. 2017. V. 300. P. 135. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2016.12.014
- 34. Somekawa T., Matsuzaki Y., Tachikawa Y. et al. // Solid State Ionics. 2015. V. 282. P. 1. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2015.09.005
- 35. Wang F., Brito M.E., Yamaji K. et al. // Solid State Ionics. 2014. V. 262. P. 454. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2014.04.002
- 36. Xu H., Cheng K., Chen M. et al. // J. Power Sources. 2019. V. 441. P. 227152. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.227152
- 37. Kim C., Park H., Jang I. et al. // J. Power Sources. 2018. V. 378. P. 404. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.12.065
- 38. Галин М.З., Иванов-Шиц А.К., Мазо Г.Н. // Кристаллография. 2018. Т. 63. № 1. С. 114. https://doi.org/10.7868/S0023476118010071
- 39. Иванов-Шии А.К., Мазо Г.Н. // Кристаллография. 2018. T. 63. C. 5.
- 40. Иванов-Шиц А.К., Готлиб И.Ю., Галин М.З. и др. // Кристаллография. 2019. Т. 64. С. 380. https://doi.org/10.1134/S0023476119030123
- 41. Мазо Г.Н., Мамаев Ю.А., Галин М.З. и др. // Неорган. материалы. 2011. Т. 47. С. 1337.
- 42. Smith W., Todorov I.T., Leslie M. // Z. Kristallogr. 2005. B. 220. S. 563. https://doi.org/10.1524/zkri.220.5.563.65076
- 43. Sakai T., Hyodo J., Ogushi M. et al. // Solid State Ionics. 2017. V. 301. P. 156. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2017.02.002
- 44. Yu Z.Q., Devanathan R., Jiang W. et al. // Solid State Ionics. 2010. V. 181. P. 367. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2010.01.024
- 45. Kumari N., Anjum U., Ali Haider M. et al. // MRS Adv. 2019. V. 4. P. 783. https://doi.org/10.1557/adv.2019.165
- 46. Ivanov-Schitz A.K., Mazo G.N., Povolotskaya E.S. et al. // Solid State Ionics. 2004. V.173. P.103. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2004.07.059
- 47. Иванов-Шиц А.К., Мазо Г.Н., Поволоцкая Е.С. и др. // Кристаллография. 2005. Т. 50. С. 510.

_____ ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА __ КРИСТАЛЛОВ

УДК 530.1: 536.7: 539.21: 577.352.3

Памяти соавтора и друга Г.И. Овчинниковой

ДИНАМИКА ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СПЕКТРАХ ЧИСТОГО И ЛЕГИРОВАННОГО ХРОМОМ КРИСТАЛЛА ТРИГЛИЦИНСУЛЬФАТА

© 2022 г. Е. С. Иванова^{1,*}, В. В. Гребенев¹, А. П. Еремеев¹, А. Л. Толстихина¹

¹ Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, Москва, Россия

*E-mail: ivanova.el.ser@gmail.com Поступила в редакцию 04.05.2022 г. После доработки 16.05.2022 г. Принята к публикации 17.05.2022 г.

Исследована динамика фазового перехода ($\Phi\Pi$) в кристаллах триглицинсульфата, номинально чистых и легированных примесью хрома (Cr^{3^+}) разными способами (при однородном и профильном введении примеси в кристалл), по диэлектрическим спектрам, измеренным в диапазоне частот $1-10^7$ Гц и температур 23–60°С в режимах нагрева и охлаждения. Показано, что введение примеси сдвигает температурную область $\Phi\Pi$ как в режиме нагрева, так и охлаждения. Обнаружена зависимость температурной динамики $\Phi\Pi$ как от присутствия примеси, так и от способа ее введения в кристалл. Показана зависимость ширины температурной области $\Phi\Pi$ от частоты, на которой измерены диэлектрические спектры: она растет прямо пропорционально частоте.

DOI: 10.31857/S002347612206011X

введение

Одноосный сегнетоэлектрик триглицинсульфат (**TGS**) принадлежит к числу наиболее изученных и давно используемых в промышленности материалов. TGS претерпевает фазовый переход (**ФП**) второго рода порядок—беспорядок при температуре ~49°C [1]. Диэлектрические спектры номинально чистого кристалла TGS достаточно хорошо изучены в широкой области температур (-155-+90°C) и частот ($10^{-3}-10^{-11}$ Гц) [2–9]. В то же время данные по дисперсии диэлектрической проницаемости вблизи ФП для легированных кристаллов ограничиваются работами [10–12].

Дефекты структуры оказывают существенное воздействие на аномальные изменения свойств сегнетоэлектрика в области $\Phi\Pi$ [13, 14], в том числе на диэлектрическую дисперсию. В непосредственной близости от точки Кюри обнаруживается влияние радиационных дефектов и легирования в поведении диэлектрического отклика [10–12, 15]. Температурная область, в которой фиксируется отклонение диэлектрической дисперсии от дисперсии Дебая, изменяется в зависимости от концентрации дефектов в TGS [10]. В кристалле, легированном примесью хрома (**TGS + Cr**), в режиме нагрева частотные зависимости действительной части диэлектрической проницаемости є'(T) характеризуются сменой механизма дисперсии в области ФП, а в режиме охлаждения ФП сопровождается преобладанием в диэлектрическом отклике резонансной составляющей [16]. Заслуживает дополнительного изучения влияние распределения легирующей примеси на диэлектрический отклик в области ФП. Как показало исследование температурной эволюции диэлектрических спектров в диапазоне частот от 1 до 10⁷ Гц, у кристаллов с профильным распределением примеси (**TGS – TGS + Cr**) вообще отсутствует диэлектрическая дисперсия как в режиме нагрева, так и в режиме охлаждения [16].

Целью настоящего исследования стало изучение динамики $\Phi\Pi$ путем сравнительного анализа диэлектрических спектров кристаллов TGS: номинально чистых и легированных хромом (Cr³⁺) при однородном и профильном введении примеси в кристалл. Поскольку все три типа образцов характеризуются разной степенью дефектности, то изучая и выделяя характерные особенности диэлектрических спектров в ближайшей окрестности $\Phi\Pi$, можно проследить за динамикой $\Phi\Pi$ в этих кристаллах и ее связью с дефектами структуры и характером их распределения, определить область температур с аномальным поведением, отличным от описания теории Ландау.

МЕТОДИКА И КРИСТАЛЛЫ

Кристаллы TGS (химическая формула $(N^+H_3CH_2COOH)_2(N^+H_3CH_2COO^-)SO_4^{2-})$ и TGS + Cr выращены в Институте кристаллографии методом изотермического испарения при температуре *T*, меньшей температуры $\Phi\Pi T_{C}$. Концентрация ионов хрома в растворе – 5–6 мас. %. Кристаллы TGS - TGS + Cr получали в Институте технической акустики НАН Беларуси при T == 31.4°C путем периодического доращивания затравки в растворах разного состава - чистого и содержащего легирующую примесь ионов хрома (Cr³⁺) в количестве 5-6 мас. %, как и при росте кристаллов TGS + Cr [17, 18]. Оценочная концентрация хрома в кристалле TGS в полосе с примесью составила 0.12-0.14 мас. %, в полосе без примеси – 0.04–0.06 мас. % [19]. Выходящие на поверхность (010) номинально чистые и примесные полосы наблюдались в оптический микроскоп и имели ширину 200 и 500 мкм соответственно. Заметим, что в образцах TGS + Cr примесь достаточно однородно распределяется по всему объему растущего кристалла, а в TGS - TGS + Cr - по заданному профилю. Образующаяся пространственно-периодическая структура из чередующихся ростовых полос TGS и TGS + Cr характеризуется модулированной неоднородностью свойств (показателя преломления, проводимости, доменной структуры) [18] и рассматривается как материал для акустооптических применений [20, 21].

Измерения диэлектрических спектров, а именно, температурно-частотных зависимостей действительной ε' и мнимой ε'' частей комплексной диэлектрической проницаемости, проводили в диапазоне частот (*f*) от 1 до 10⁷ Гц методом импедансной спектроскопии (анализатор импеданса Alpha—A, Novocontrol) в интервале температур 23–60°C.

Спектры TGS и TGS - TGS + Cr снимали в интервале температур 23-60°С при ступенчатом изменении Т с высокой степенью стабилизации в каждой точке. Время установления температуры, особенно вблизи T_C, составляло 1 ч и более. Образцы вырезали из кристалла в виде плоскопараллельных пластин размером 5 × 5 мм и толщиной 1 мм, большие грани которых ориентировали перпендикулярно оси b(Y). В качестве электродов использовали серебряную пасту. Перед проведением экспериментов по диэлектрическим измерениям кристаллы отжигали при $T = 110^{\circ}$ С в течение 2 ч. Для TGS + Cr скорость изменения температуры составляла 0.036 град/мин или 0.019 град/мин в двух разных экспериментах, спектры снимали через 0.4 или 0.2 град соответственно.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Температурные зависимости действительной $\varepsilon'(T)$ и мнимой $\varepsilon''(T)$ частей диэлектрической проницаемости для трех кристаллов представлены на рис. 1 (нагрев) и 2 (охлаждение). Выбор одинаковых температурных интервалов и, по возможности, одних и тех же частот измерения обеспечивает возможность сравнения полученных зависимостей. Заметим, что частоты выбирали как в областях наличия, так и отсутствия диэлектрической дисперсии.

Начнем анализ с режима нагрева (рис. 1) и рассмотрим характерные особенности диэлектрического отклика трех кристаллов. На всех зависимостях $\varepsilon'(T)$ и на $\varepsilon''(T)$ есть интервал температур, где значения ε' и ε'' сначала резко увеличиваются, достигая максимумов, а затем уменьшаются. Эти температурные интервалы различаются по величине, но незначительно: для $\varepsilon'(T)$ они составляют примерно 1–3.5°С, а для $\varepsilon''(T)$ несколько меньше – 1–2.5°С. Именно в пределах этих температурных интервалов и происходит ФП. Температуры абсолютных и относительных максимумов $\varepsilon'(T)$ и $\varepsilon''(T)$ совпадают в кристаллах TGS и TGS – TGS + + Сг и несколько выше в кристаллах TGS + Cr.

Различаются значения частот, на которых величины $\varepsilon'(T)$ и $\varepsilon''(T)$ для трех кристаллов достигают максимальных значений. На зависимостях действительной части диэлектрической проницаемости, которая отвечает за смещение частиц, успевающих за изменениями внешних полей, максимальные значения $\varepsilon'(T)$, как правило, лежат в областях низких частот, а на зависимостях $\varepsilon''(T)$ максимальные значения наблюдаются на тех частотах. на которых имеет место максимальное взаимодействие с решеткой, т.е. максимальные потери. Так, максимальные значения $\varepsilon'(T)$ находятся на следующих частотах: в кристалле TGS – 100 Гц (минимальная частота измерений), в TGS - TGS + Cr - 3.5 MГц (максимальная частота измерений), в TGS + Cr - 1 Гц (минимальная частота измерений). В случае є"(Т) максимальные значения расположены на частотах 300 кГц (TGS), 3.5 МГц (TGS – TGS + Cr) и 10 МГц (TGS + Cr). Получается, что кристалл с профильным распределением примеси TGS – TGS + Cr в отличие от двух других не следует описанным выше частотным закономерностям. В этом кристалле частоты, для которых значения $\varepsilon'(T)$ и $\varepsilon''(T)$ максимальны, совпадают.

В режиме охлаждения (рис. 2) характерные особенности диэлектрического отклика в целом остаются подобными режиму нагрева (рис. 1), но различаются в конкретных проявлениях. Прежде всего возрастают примерно в 1.5-2 раза абсолютные максимальные значения величин $\varepsilon'(T)$ и $\varepsilon''(T)$ для всех трех кристаллов и уменьшается пример-



Рис. 1. Температурные зависимости $\varepsilon'(T)$ (а, в, д) и $\varepsilon''(T)$ (б, г, е) для кристаллов TGS (а, б), TGS – TGS + Cr (в, д) и TGS + Cr (д, е) для режима нагрева.

но на 0.5° С температура максимумов є'(*T*) и є"(*T*) по сравнению с режимом нагрева. В чистом кристалле TGS в сегнетоэлектрической фазе ниже температурной области ФП имеет место значительный диэлектрический отклик как для є'(*T*), так и для є"(*T*), которого нет в режиме нагрева. Его нет в двух других легированных кристаллах. Это указывает на наличие процесса перестройки в кристалле чистого TGS, что может быть связано с активными процессами доменообразования в области температур, близких к температуре $\Phi\Pi$ $T_{\rm C}$. Эти процессы подавляются в легированных кристаллах. Частоты максимумов зависимостей $\varepsilon'(T)$ и $\varepsilon''(T)$ в случае охлаждения определить сложнее, но можно заметить, что они смещаются в область более низких температур, как указано выше, по сравнению с режимом нагрева.

Изучая температурные интервалы, в пределах которых происходит ФП (рис. 1 и 2), можно заме-



Рис. 2. Температурные зависимости $\varepsilon'(T)$ (а, в, д) и $\varepsilon''(T)$ (б, г, е) для кристаллов TGS (а, б), TGS – TGS + Cr (в, г) и TGS + Cr (д, е) для режима охлаждения.

тить, что есть зависимость ширины температурной области $\Phi\Pi$ от частоты, на которой измерены диэлектрические спектры: она тем больше, чем выше частота. Наиболее выражена эта зависимость для $\varepsilon''(T)$ как для режима нагрева, так и для режима охлаждения для содержащих примесь кристаллов. Например, для TGS – TGS + Cr (рис. 1г) при нагреве область $\Phi\Pi$ расширяется от 1°C для частоты измерений f = 100 Гц до 2.5°C для f = 3.5 МГц.

Отметим, что оба режима измерений имеют большой сдвиг температуры "области перехода" к более высоким значениям в кристаллах TGS + Cr с однородным распределением хрома. Самым подходящим объяснением подобного эффекта можно считать изменение режима проведения эксперимента, в котором температура изменялась с определенной скоростью (0.019°C/мин) и через меньшие интервалы (0.2°C) в отличие от режимов измерения двух других кристаллов, в кото-

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 67 № 6 2022



Рис. 3. Частотные зависимости $\varepsilon'(\omega)$ для кристаллов TGS (а, б), TGS – TGS + Cr (в, г) и TGS + Cr (д, е) для режимов нагрева (слева) и охлаждения (справа).

рых время установления температуры составляло более часа, а интервал от 0.5 до 1°С. Ранее нами было замечено, что изменение интервала с 0.2 до 0.4°С смещает температуру максимума диэлектрической проницаемости в сторону уменьшения примерно на 0.5°С. Остальной сдвиг может определяться скоростью изменения температуры.

Чтобы уточнить особенности температурного диэлектрического отклика в окрестности $\Phi\Pi$, рассмотрим частотные зависимости $\epsilon'(\omega)$ в режи-

мах нагрева (рис. 3а) и охлаждения (рис. 3б). Будем анализировать данные в той последовательности, в которой проводился эксперимент – от нагрева к охлаждению.

В чистом TGS в режиме нагрева для всех температур области ФП, представленных на рис. За, практически отсутствует зависимость ε' от частоты, а в режиме охлаждения (рис. Зб) слабая зависимость от частоты сменяется дисперсией дебаевского типа на частотах выше 10⁴ Гц для темпера-

тур ≤51°С, т.е. в сегнетофазе. Оба легированных кристалла обнаруживают значительные отличия от чистого TGS во всей частотной области и особенно в высокочастотной. Спектры кристалла TGS - TGS + Cr при температурах 51 и 51.5°C в низкочастотной области обнаруживают неустойчивый диэлектрический отклик, как будто в нем присутствуют два конкурирующих процесса, не находящихся в термодинамическом равновесии (рис. 3в). На частотах выше 10^6 Гц остается уже один процесс с резонансным откликом. Нечто подобное имеет место в кристалле TGS + Cr (рис. 3д). Важное различие двух примесных кристаллов состоит в том, что в TGS - TGS + Cr диэлектрический отклик растет с повышением частоты, а в TGS + Cr падает до отрицательных значений. Эти результаты позволяют заключить, что внесенные разным способом примеси формируют дефекты, которые по-разному взаимодействуют с основной решеткой кристаллов. В одном случае они создают образования, слабо взаимодействующие с решеткой, поэтому видим начало отклика резонансного типа, как в кристалле TGS - TGS + Cr (рис. 3в), а во втором – дефекты сильно связаны с решеткой и резонанс оказывается сильно демпфированным, как в кристалле TGS + Cr (рис. 3д).

В режиме охлаждения кристаллы с примесями демонстрируют частотное поведение є', идентичное режиму нагрева, но более выраженное с точки зрения зависимости от температуры. Важно, что в кристаллах чистого TGS в отличие от примесных на частотах выше 10^4 Гц появляется релаксационная дисперсия, что свидетельствует об ослаблении связи с решеткой некоторых дипольных групп за счет разогрева при высокой температуре, поэтому видим релаксационные процессы, которых не было в режиме нагрева.

Итак, сравнительное изучение температурной эволюции диэлектрических спектров трех кристаллов, измеренных при одинаковых частотах в диапазоне от 1 до 10^7 Гц, позволило обнаружить ряд особенностей, которые характеризуют динамику ФП в этих кристаллах и ее связь с дефектной структурой. Температурные зависимости $\varepsilon'(T)$ и $\varepsilon''(T)$ легированных кристаллов в обоих режимах измерений (рис. 1 и 2) указывают на существование областей вблизи $\Phi\Pi$, в которых отражается влияние примесных дефектов кристаллической структуры. Разнятся максимальные значения диэлектрических проницаемостей и интервалы температур, в которых происходят ФП. Концентрация дефектов скорее всего сказывается на величине диэлектрического отклика. Оба содержащих примесь кристалла выращены из растворов с одинаковой концентрацией хрома, поэтому объемная концентрация примеси в целом в полосчатых кристаллах TGS - TGS + Cr оказывается ниже,

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 67 № 6 2022

чем в TGS + Cr. Наибольшее число примесных дефектов содержат кристаллы TGS + Cr. А вот температурные интервалы $\Phi\Pi$, по-видимому, в значительной степени определяются характером дефектов.

Частотные зависимости ε'(ω) несут дополнительную информацию о динамике ФП. Уже в чистых кристаллах TGS видна температурная область раздела величиной $\Delta T = 0.5^{\circ}$ С, которая определяется близкими значениями є' при температурах 51.5 и 52°С в режиме нагрева. В режиме охлаждения ε'(ω) различаются в пределах ошибки измерения во всей области частот, за исключением частот выше 10⁵ Гц. Оба примесных кристалла также имеют температурные интервалы почти равных значений ε'(ω), хотя в этих кристаллах присутствуют дополнительные особенности, которые легко объяснить присутствием конкурирующих дефектов. Влияние дефектов определяет, в том числе, смену механизмов дисперсии в легированных кристаллах.

Обобщая результаты экспериментов, заметим, что диэлектрический отклик легированных кристаллов ведет себя достаточно разнообразно и зависит как от самого присутствия примесей и способа их введения, так и условий проведения эксперимента (скорости и интервала изменения температуры). Поэтому происходящие изменения температурно-частотных характеристик в ближайшей окрестности ФП проблематично систематизировать и аналитически описать, можно только отметить, что имеют место те или иные процессы. Все это указывает лишь на то, что дефекты играют заметную роль в динамике ФП.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучены специфические особенности диэлектрических свойств классического сегнетоэлектрика TGS, которые связаны с точечными дефектами кристаллической решетки. Использован эмпирический метод исследования влияния дефектов структуры на диэлектрический отклик вблизи ФП для трех разных кристаллов: номинально чистого TGS, с однородным распределением примеси TGS + Cr и с примесной модулированной структурой TGS – TGS + Cr. Детальный анализ температурно-частотных зависимостей действительной є' и мнимой є" частей комплексной диэлектрической проницаемости кристаллов позволил прийти к важному выводу о том, что примесь Cr³⁺ и способ ее введения в растущий кристалл оказывают заметное влияние на температурную динамику ФП. Несмотря на малую концентрацию, примесь заметно изменяет макроскопические характеристики в монодоменных областях, причиной этому может быть ключевое расположение ионов хрома вдоль винтовой оси второго порядка, продемонстрированное моделью примесного комплекса [16]. Полученная информация может быть полезной для описания и интерпретации диэлектрических спектров легированных кристаллов и идентификации типов дефектов и характеров их распределения при исследованиях в критической области ФП.

Авторы выражают благодарность за образцы кристаллов TGS с профильным распределением примеси хрома И.Ф. Кашевич, С.Е. Мозжарову, В.Н. Шуту.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН. Эксперименты проводились с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" при поддержке Минобрнауки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Gonzalo J.A.* // Phys. Rev. 1966. V. 144. № 2. P. 662. https://doi.org/10.1103/PhysRev.144.662
- 2. Luter G. // Phys. Stat. Sol. A. 1973. V. 20. № 1. P. 227.
- Batra A.K., Mathur S.C., Mansingh A. // Phys. Status Solidi. A. 1983. V. 77. № 1. P. 399.
- Lhotska V., Fousek J., Neumann N. // Phys. Status Solidi. A. 1990. V. 120. P. 273.
- Zhang J. // Phys. Status Solidi. A. 2002. V. 193. № 2. P. 347.
- Лотонов А.М., Новик В.К., Гаврилова Н.Д. // Вестн. МГУ. Сер. 3. Физика. Астрономия. 2006. № 3. С. 27.
- Овчинникова Г.И., Полякова И.Ю., Иванова Е.С. и др. // ФТТ. 2015. Т. 57. № 3. С. 531.

- 8. *Alexandru H.V., Mindru C. //* Ferroelectrics. 2016. V. 505. P. 216.
- https://doi.org/10.1080/00150193.2016.1258947 9. *Alexandru H.V.* // Ferroelectrics. 2020. V. 558. № 1. P. 36.
- https://doi.org/10.1080/00150193.2020.1735887
- 10. *Pawlaczyk Cz., Luther G., Müser H.E.* // Phys. Status Solidi. B. 1979. V. 91. № 2. P. 627.
- Berbecaru C. // Phys. Status Solidi. C. 2010. V. 7. № 5. P. 1440. https://doi.org/10.1002/pssc.200983362
- 12. Иванова Е.С., Овчинникова Г.И., Гребенев В.В. и др. // Кристаллография. 2020. Т. 65. № 5. С. 785. https://doi.org/10.31857/S0023476120050082
- Солошенко А.Н., Овчинникова Г.И., Пирогов Ю.А., Новик В.К. // Микросистемная техника. 2003. № 6. С. 6.
- 14. Струков Б.А., Леванюк А.П. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. М.: Наука: Изд. фирма "Физ.-мат. лит.", 1995. 301 с.
- Шильников А.В., Федорихин В.А., Струков Б.А., Ратина Н.В. // Кристаллография. 2004. Т. 49. № 3. С. 508.
- Иванова Е.С., Овчинникова Г.И., Еремеев А.П. и др. // Кристаллография. 2019. Т. 64. № 5. С. 766. https://doi.org/10.1134/S0023476119050084
- 17. Шут В.Н., Кашевич И.Ф., Воттс Б.Э. // Кристаллография. 2004. Т. 49. № 2. С. 253.
- 18. Белугина Н.В., Гайнутдинов Р.В., Толстихина А.Л. и др. // Кристаллография. 2015. Т. 60. № 4. С. 609.
- 19. Гайнутдинов Р.В., Толстихина А.Л., Белугина Н.В. и др. // Кристаллография. 2018. Т. 63. № 5. С. 766.
- Shut V.N., Mozzharov S.E., Kashevich I.F. Proc. book of IX Intern. Scient. Conf. Actual Problems of Solid State Physics, Minsk, 22–26 November 2021. V. 2. P. 91. http://apssp2021.site/files/APSSP-2021_Proceedings_-Book_21.pdf
- 21. Mytsyk B., Shut V., Demyanyshyn N. et al. // Ukr. J. Phys. Opt. 2017. V. 18. № 1. P. 46.

УДК 535.544, 535.56, 548.736

Посвящается памяти А.М. Балбашова

ИЗМЕРЕНИЕ И РАСЧЕТ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПРЕЛОМЛЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ СЕМЕЙСТВА ЛАНГАСИТА Sr₃NbFe₃Si₂O₁₄, Ba₃NbFe₃Si₂O₁₄, Ba₃TaFe₃Si₂O₁₄ И СВЯЗЬ ОПТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ С ОСОБЕННОСТЯМИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ

© 2022 г. А. Ф. Константинова¹, Т. Г. Головина^{1,*}, А. П. Дудка¹, И. О. Горячук², В. И. Соколов²

¹ Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, Москва, Россия ² Институт фотонных технологий ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, Москва, Россия

**E-mail: tatgolovina@mail.ru* Поступила в редакцию 14.06.2022 г. После доработки 23.06.2022 г. Принята к публикации 23.06.2022 г.

Исследованы оптические свойства монокристаллов Sr₃NbFe₃Si₂O₁₄, Ba₃NbFe₃Si₂O₁₄ и Ba₃TaFe₃Si₂O₁₄ – перспективных мультиферроиков из семейства лангасита (пр. гр. P321, Z = 1). Кристаллы выращены методом бестигельной зонной плавки. Проведено сравнение измеренных и рассчитанных показателей преломления данных кристаллов. Выполнен расчет параметров оптической активности по структурным данным. Проведен сравнительный анализ атомных структур по данным прецизионного рентгеноструктурного анализа. Определена корреляция структурных особенностей и оптических свойств кристаллов.

DOI: 10.31857/S0023476122060145

введение

Семейство лангасита получило свое название по аббревиатуре кристалла La₃Ga₅SiO₁₄, который, в свою очередь, относится к структурному типу Ca₃Ga₂Ge₄O₁₄ (пр. гр. *P*321, *Z* = 1) [1, 2]. С учетом атомных позиций формулу лангаситов с катионами *A*, *B*, *C*, *D* можно записать в виде [*A*(3*e*)]₃[*B*(1*a*)][*C*(3*f*)]₃[*D*(2*d*)]₂[O1(2*d*)]₂[O2(6*g*)]₆[O3(6*g*)]₆. Лангаситы привлекли огромное внимание исследователей благодаря своим уникальным пьезоэлектрическим и нелинейным оптическим свойствам [3]. Возможность изоморфного замещения катионов в различных структурных позициях позволила синтезировать множество соединений этого семейства с разнообразными физическими свойствами [4].

В последние годы большой интерес привлекли соединения семейства лангасита, содержащие магнитные катионы [5–7]. В частности, было обнаружено, что в лангаситах, содержащих ионы железа в позициях 3f, наблюдается антиферромагнитное упорядочение с температурой Нееля $T_{\rm N} \sim 30$ К [8, 9]. Кроме того, при определенных условиях эти кристаллы проявляют электрическую поляризацию [10]. Одновременное наличие

электрического и магнитного параметров порядка делает такие кристаллы перспективными мультиферроиками [7]. Магнитоэлектрические эффекты наблюдаются только при температурах ниже температуры магнитного упорядочения T_N . Повышение T_N является одной из задач, важных для практических применений.

В цикле работ по исследованию структуры кристаллов семейства лангасита Са₃Ga₂Ge₄O₁₄ [11] и Nd₃Ga₅SiO₁₄ [12] выявлено, что структурной основой для возникновения хиральности кристаллов и проявления ими оптической активности является особое спиральное распределение (разупорядочение) электронной плотности. Широкое распределение локальных окружений атомов в соединении Nd₃Ga₅SiO₁₄ подтверждено результатами исследования методом ядерного магнитного резонанса [13]. Далее гипотеза электронных спиралей использовалась для объяснения структурной причины проявления мультиферроидных свойств в случае трех кристаллов с магнитными ионами $(Sr_3NbFe_3Si_2O_{14}$ (SNFS) [14], Ba₃NbFe₃Si₂O₁₄ (BNFS) [15] и Ba₃TaFe₃Si₂O₁₄ (**BTFS**) [16]) (рис. 1). Установлено, что магнитные моменты ионов железа в позициях 3f формируют



Рис. 1. Хиральная структура железосодержащего лангасита Ba₃TaFe₃Si₂O₁₄ при 95 К. Окружность указывает на расположение спирали электронной плотности.

спираль [7, 9]. Теоретическое описание спиральной магнитной структуры и условия существования мультиферроидных свойств в лангаситах представлены в [9]. В настоящее время железосодержащие кристаллы семейства лангасита активно исследуются [17–19].

В [20, 21] исследована связь оптических свойств кристаллов семейства лангасита со структурой, в том числе структурная основа хиральности и оптической активности этих кристаллов. При этом кристаллы, содержащие ионы Fe, в данных работах не исследовались.

Цель настоящей работы – исследование оптических свойств железосодержащих кристаллов семейства лангасита SNFS, BNFS, BTFS и нахождение связи этих свойств со структурой кристалла.

МЕТОДИКА ВЫРАЩИВАНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ $Sr_3NbFe_3Si_2O_{14}$, $Ba_3NbFe_3Si_2O_{14}$, $Ba_3TaFe_3Si_2O_{14}$

Выращивание монокристаллов лангаситов, содержащих сравнительно крупные ионы железа, является сложной задачей. Нет свидетельств, что это может быть сделано методом Чохральского, каким обычно выращивают кристаллы классических лангаситов без железа [22].

Исследуемые монокристаллы выращены А.М. Балбашовым из Национального исследовательского университета "МЭИ" методом бестигельной зонной плавки на аппаратуре УРН-2-3П [23]. Рост осуществлялся на монокристаллическую затравку, вырезанную из монокристалла, выращенного на поликристаллическую затравку. Для обеспечения плавного расплавления поликристаллической заготовки она предварительно переплавлялась зонной плавкой на скорости 35 мм/ч в воздушной среде. Рост осуществлялся при давлении кислорода над расплавом 10 атм (SNFS), 15 атм (BNFS, BTFS). Отжиг кристалла проводился в процессе выращивания в течение 2 ч при температуре 1200°С (SNFS) и 1000°С (BNFS, BTFS), далее происходило плавное снижение температуры отжига в течение 5 ч. Скорость выращивания составляла 2-4 мм/ч для SNFS, 5-6 мм/ч для BNFS, 7-10 мм/ч для BTFS при вращении кристалла со скоростью 20 об./мин для SNFS, 40 об./мин для BNFS и BTFS, при вращении заготовки со скоростью 1 об./мин. Типичный размер полученных монокристаллов: диаметр - 5-6 мм для SNFS, 6-8 мм для BNFS и BTFS, длина – 40–50 мм для SNFS, 40–60 мм для BNFS и BTFS.

ИЗМЕРЕНИЕ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПРЕЛОМЛЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ Sr₃NbFe₃Si₂O₁₄, Ba₃NbFe₃Si₂O₁₄, Ba₃TaFe₃Si₂O₁₄

Измерение показателей преломления кристаллов проведено рефрактометрическим мето-



Рис. 2. Графики зависимости интенсивности отраженного излучения I_{refl} от угла падения θ , полученные на приборе призменного контакта для образцов La₃Ta_{0.5}Ga_{5.5}O₁₄ (а) и Ba₃TaFe₃Si₂O₁₄ (б) при двух ортогональных поляризациях зондирующего луча.

дом, который основан на явлении полного внутреннего отражения (**ПВО**) света [24]. Луч падает на границу раздела измерительной призмы и образца (показатели преломления N и n соответственно) со стороны призмы. Если угол падения θ превышает критический угол θ_{cr} , то наблюдается **ПВО**, т.е. прошедшая световая волна отсутствует. При этом показатель преломления образца определяется с учетом известного значения N согласно закону преломления Снеллиуса–Декарта:

$$n = N\sin(\theta_{\rm cr}). \tag{1}$$

Величину θ_{cr} определяли из графика зависимости интенсивности отраженного излучения I_{refl} от угла падения θ : переход через критический угол ПВО сопровождается скачкообразным уменьшением I_{refl} .

Измерения $I_{refl}(\theta)$ проводили на приборе призменного контакта Metricon 2010/M (Metricon Corporation) [25]. Основным элементом прибора является измерительная призма из материала с высоким показателем преломления (ZrO₂, N = 2.147 на длине волны $\lambda = 632.8$ нм). Исследуемый образец приводится в оптический контакт с рабочей гранью измерительной призмы с помощью пневматического толкателя. Граница раздела призма—образец зондируется лазерным лучом со стороны призмы, величина I_{refl} измеряется кремниевым фотодетектором.

Прибор призменного контакта оснащен He– Ne-лазером 05-LHP-488 (Melles Griot) мощностью 0.9 мВт с диаметром пучка (по уровню $1/e^2$) d = 0.65 мм ($\pm 5\%$) и угловой расходимостью $\delta =$ = 1.24 мрад. Падающий на рабочую грань призмы лазерный луч линейно поляризован либо перпендикулярно плоскости падения (*TE*), либо в плоскости падения (*TM*), что позволяет измерять показатели преломления анизотропных образцов. Если исследуемая кристаллическая пластинка вырезана перпендикулярно своей оптической оси, то при *TE*- и *TM*-измерениях будут найдены соответственно n_o и n_e (главные показатели преломления кристалла).

Сначала были проведены измерения показателей преломления n_o , n_e для образца лангатата La₃Ta_{0.5}Ga_{5.5}O₁₄ (LTG), вырезанного перпендикулярно оптической оси, и выполнено сравнение полученных результатов с данными [26–28]. После этого проведены измерения показателей преломления для трех образцов SNFS, BNFS, BTFS. На рис. 2 представлены типичные графики зависимости I_{refl} от угла падения θ , полученные при изучении LTG (прозрачный кристалл) и BTFS (поглощающий кристалл). На вставках на данных рисунках показана область углов вблизи критического угла ПВО в увеличенном масштабе, а значения θ_{cr} , найденные по графику, отмечены вертикальными чертами.

Отметим, что измерение показателя преломления образцов SNFS, BNFS, BTFS имеет ряд особенностей. Данные образцы непрозрачны для видимого излучения, что приводит к сглаживанию графика зависимости интенсивности отраженного излучения I_{refl} от угла падения вблизи критического угла и затрудняет определение значения данного угла (например, рис. 2б). Кроме того, все образцы имеют высокий показатель преломления. Измерения критического угла ПВО могут осуществляться для образцов-пластинок, только если их показатель преломления меньше, чем у измерительной призмы (т.е. n < N). Так как показатель преломления измерительной призмы N = 2.147 близок к показателям преломления кри-

Образец	$\theta_{\rm cr}(TE)$, град	θ _{cr} (<i>TM</i>), град	n, TE	n, TM	n _{cp}	$n_{\rm pacy}^{\mu}$	$n_{\rm pacy}^{\rm o}$
LTG	64.639	66.417	1.9401 (<i>n</i> _o)	1.9677 (n _e)	1.9539	1.8217	1.9394
SNFS	62.508	62.56	1.9046	1.9055	1.9051	1.7286	1.9251
BNFS	64.74	64.66	1.9418	1.9404	1.9411	1.7426	1.9458
BTFS	63.164	63.185	1.9158	1.9162	1.9160	1.6450	1.9179

Таблица 1. Экспериментальные и рассчитанные показатели преломления кристаллов $La_3Ta_{0.5}Ga_{5.5}O_{14}$, $sr_3NbFe_3Si_2O_{14}$, $Ba_3NbFe_3Si_2O_{14}$, $Ba_3TaFe_3Si_2O_{14}$

сталлов, выполненные измерения сделаны вблизи границы рабочего диапазона прибора (рис. 2).

Измерения проводили при двух ортогональных поляризациях падающего луча и для образцов различной ориентации. Результаты, усредненные по всем выполненным измерениям, приведены в табл. 1. В качестве погрешности взято стандартное отклонение: для $\theta_{cr} - 0.005^{\circ} - 0.09^{\circ}$, для *n* – 0.00008–0.0015. Для образца LTG, вырезанного перпендикулярно оптической оси, полученные показатели преломления для ТЕ- и ТМполяризаций соответствуют значениям n_o, n_e. Полученные значения для LTG хорошо согласуются (с точностью до третьего знака) с известными экспериментальными данными $n_o = 1.9389, n_e =$ = 1.9646 [26, 27]. Остальные кристаллы вырезаны под косым углом к оптической оси, вероятно, поэтому сушественного различия в результатах ТЕи ТМ-измерений для них не наблюдается (табл. 1). В качестве результата принимаются средние значения показателей преломления по всем измерениям.

РАСЧЕТ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПРЕЛОМЛЕНИЯ И ПАРАМЕТРОВ ОПТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ КРИСТАЛЛОВ Sr₃NbFe₃Si₂O₁₄, Ba₃NbFe₃Si₂O₁₄, Ba₃TaFe₃Si₂O₁₄

Расчет показателей преломления методом молекулярных рефракций. В [20] проведен расчет показателей преломления для некоторых кристаллов семейства лангасита. Но при этом не исследовались кристаллы данного семейства, содержащие Fe.

Расчет показателей преломления *n* кристаллов семейства лангасита проводили с использованием метода молекулярных рефракций по формуле [29]:

$$R = \frac{(n^2 - 1)}{(n^2 + 2)} \frac{M}{D},$$
 (2)

где R — молекулярная рефракция, n — средний показатель преломления кристалла, M — молярная масса, D — плотность кристалла.

Величины рефракции *R* можно определить разными способами. Во-первых, можно посчитать величину *R* как сумму рефракций ионов:

$$R_{\rm BNFS} = 3R_{\rm Ba^{2+}} + R_{\rm Nb^{5+}} + 3R_{\rm Fe^{3+}} + 2R_{\rm Si^{4+}} + 14R_{\rm O^{2-}}.$$
 (3)

Для расчетов использовали значения кристаллических ионных рефракций, приведенные в [29]. Полученные величины $n_{\text{расч}}^{\mu}$ приведены в табл. 1, где также даны экспериментальные показатели преломления. Видно, что полученные значения показателей преломления сильно занижены, особенно это касается кристаллов, содержащих Fe. Во-вторых, можно рассчитать рефракцию исследуемых кристаллов, разбивая формулу на простые "фрагменты", например:

$$R_{\rm BNFS} = 3R_{\rm BaO} + \frac{1}{2}R_{\rm Nb_2O_5} + \frac{3}{2}R_{\rm Fe_2O_3} + 2R_{\rm SiO_2}.$$
 (4)

Рефракции "фрагментов", представляющих собой простые оксиды, взяты из [29]. Результаты расчетов этим способом ($n_{\text{расч}}^{\text{o}}$) гораздо лучше сходятся с экспериментом, чем при расчете через ионные рефракции (табл. 1).

Расчет показателей преломления и вращения плоскости поляризации света по структурным данным. Взаимосвязь между структурой и оптической активностью может быть выявлена расчетным путем. Для этого проведен расчет показателей преломления no, ne и вращения плоскости поляризации света ρ исследуемых кристаллов по программе WinOptAct [30]. Чтобы применить данную программу, нужно знать атомную структуру исследуемого кристалла (сорта атомов, их координаты и анизотропные параметры атомных смещений для соответствующей абсолютной конфигурации). Используя эти данные и варьируя поляризуемость ионов, можно приблизительно рассчитать величины n_o , n_e и ρ . Так как решение, получаемое при расчете по WinOptAct, сильно зависит от поляризуемостей ионов, которые неизвестны, при расчете необходимо на что-то ориентироваться. В данном случае из известных данных есть только средний показатель преломления. В качестве основы для расчета параметров кристаллов SNFS, BNFS, BTFS взяты поляризуемости ионов, полученные в [21] при оценке показателей преломления и оптической активности для кристаллов $Sr_3NbGa_3Si_2O_{14}$, $Sr_3TaGa_3Si_2O_{14}$, Ва₃ТаGа₃Si₂O₁₄. Поляризуемость ионов Fe подбиралась, а поляризуемости остальных ионов меня-
10103012014 , ba31a103012014 no npo1 pamme wino pract npu drune bonnis $\lambda = 0.02.0$ nm						
Состав	Поляризуем	лости ионов	Эксп. <i>п</i> _{ср}	Расчет $n_o, n_e,$ WinOptAct	Расчет р, град/мм	
LTG	α (La, 3e) = 2.25 α (Ga1, 2d) = 1.35 α (Ga2, 3f) = 0.84 α (Ga3, 1a) = 0.88	$\alpha(O1, 2d) = 1.19$ $\alpha(O2, 6g) = 1.6$ $\alpha(O3, 6g) = 1.18$ $\alpha(Ta, 1a) = 0.3$	$n_o = 1.9401$ $n_e = 1.9677$	$n_o = 1.9385$ $n_e = 1.9643$	$ ρ_{\parallel} = -14.6 $ $ ρ_{\perp} = 26.3 $ (эксп. $ρ_{\parallel} = -14.6$ [32])	
SNFS	$\alpha(\text{Sr, } 3e) = 3.1 \\ \alpha(\text{Fe, } 3f) = 2.58 \\ \alpha(\text{O1, } 2d) = 1.1 \\ \alpha(\text{O2, } 6g) = 0.85$	$\alpha(O3, 6g) = 0.75$ $\alpha(Si, 2d) = 0.07$ $\alpha(Nb, 1a) = 0.2$	$n_{\rm cp} = 1.9051$	$n_o = 1.8886$ $n_e = 1.9226$	$\begin{array}{l} \rho_{\parallel}=-40.6\\ \rho_{\perp}=26.1 \end{array}$	
BNFS	$\alpha(Ba, 3e) = 3.6\alpha(Fe, 3f) = 2.91\alpha(O1, 2d) = 1.1\alpha(O2, 6g) = 0.85$	$\alpha(O3, 6g) = 0.75$ $\alpha(Si, 2d) = 0.07$ $\alpha(Nb, 1a) = 0.19$	$n_{\rm cp} = 1.9411$	$n_o = 1.9080$ $n_e = 1.9740$	$\begin{array}{l} \rho_{\parallel} = -37.1 \\ \rho_{\perp} = 33.2 \end{array}$	

 $n_{\rm cp} = 1.9160$

 $\alpha(O3, 6g) = 0.75$

 $\alpha(Si, 2d) = 0.07$

 $\alpha(Ta, 1a) = 0.23$

Таблица 2. Расчет показателей преломления и оптической активности кристаллов La₃Ta_{0.5}Ga_{5.5}O₁₄, Sr₃NbFe₃Si₂O₁₄, Ba₃NbFe₃Si₂O₁₄, Ba₃TaFe₃Si₂O₁₄, Ba₃TaFe₃Si₃O₁₄, Ba₃TaFe₃Si₂O₁₄, Ba₃TaFe₃Si₃O₁₄, Ba₃Si₃O₁₄, Ba₃Si₃O₁₄, Ba₃Si₃O₁₄, Ba₃Si₃O₁₄, Ba₃Si₃O₁₄, Ba₃Si₃O₁₄, Ba₃Si₃O₁₄, Ba₃Si₃O₁₄, Ba₃Si₃O₁₄, Ba₃Si₃

лись по возможности немного. Результат проверяли по среднему показателю преломления. Полученные величины приведены в табл. 2, где ρ_{\parallel} – вращение плоскости поляризации света при его распространении в направлении оптической оси, а ρ_{\perp} – соответствующая величина для направления, перпендикулярного к оптической оси (это было бы вращением плоскости поляризации света при отсутствии двупреломления) [31]. Также в табл. 2 приведены результаты расчета для кристалла LTG, для которого получено хорошее соответствие (с точностью до третьего знака) с известными величинами n_o , n_e и ρ_{\parallel} [27, 32].

 $\alpha(Ba, 3e) = 3.4$

 α (Fe, 3f) = 2.9

 $\alpha(O1, 2d) = 1.1$

 $\alpha(O2, 6g) = 0.85$

BTFS

Можно предположить, что кристаллы SNFS, BNFS, BTFS будут иметь большую оптическую активность, так как кристаллы такого же типа без Fe (Ca₃TaGa₃Si₂O₁₄, Ca₃NbGa₃Si₂O₁₄, Sr₃TaGa₃Si₂O₁₄, Sr₃NbGa₃Si₂O₁₄) имеют большую оптическую активность [33, 34]. Это предположение подтверждается при расчете. Например, для Sr₃NbGa₃Si₂O₁₄ $\rho = -41$ град/мм [33], и для SNFS получается примерно столько же (табл. 2). Кроме того, видно, что величины ρ_{\parallel} и ρ_{\perp} имеют разные знаки: вдоль оптической оси имеет место правое вращение, перпендикулярно оптической оси — левое. Это наблюдается и в других кристаллах семейства лангасита, как показано в [21].

СТРУКТУРА КРИСТАЛЛОВ Sr₃NbFe₃Si₂O₁₄, Ba₃NbFe₃Si₂O₁₄, Ba₃TaFe₃Si₂O₁₄

Для дифракционного исследования образцы кристаллов были обкатаны в эллипсоиды, форма

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 67 № 6 2022

которых близка к сферической с диаметром 0.3– 0.4 мм. Дифракционные эксперименты проведены при температурах 90 и 295 К на дифрактометре Xcalibur S с двумерным CCD-детектором (Rigaku Oxford Diffraction). Расчет интегральных интенсивностей из дифракционных картин проведен по программе CrysAlisPro вместо CrysAlis [35], для обработки данных и уточнения модели структуры использована программа ASTRA [36], для построения разностных синтезов Фурье – программа Jana2006 [37].

 $n_o = 1.8811$

 $n_{a} = 1.9490$

 $\rho_{||} = -24.3$

 $\rho_{\perp} = 23.7$

Хиральность, проявление оптической активности и мультиферроидных свойств кристаллами SNFS, BNFS и BTFS являются следствием общей структурной особенности, присущей всем лангаситам, а именно наличия спиралей электронной плотности, элементы которых относятся к атомам разных химических сортов и не связаны винтовой осью симметрии. Электронная плотность в кристаллах, "размазанная" около катионной позиции 3f и анионной позиции O3(6g), только имитирует тройную винтовую ось симметрии и формирует трехзаходную спираль вдоль оси с кристалла (рис. 3). Виток спирали завершается в пределах трех элементарных ячеек, ось спирали проходит через атом Nb(1a) или Ta(1a) в начале координат.

Степень распределения электронной плотности ("размазывание") вдоль линии спирали (различие спиралей) зависит от химического состава кристаллов. Атомная геометрия железосодержащих лангаситов определяется каркасом из жестких Si(2d)-тетраэдров и менее жестких Fe(3f)-тетраэдров. При "постоянном" каркасе "размазыКОНСТАНТИНОВА и др.



Рис. 3. Спирали электронной плотности железосодержащих лангаситов при 295 К.

вание" электронной плотности определяется плотностью упаковки атомов, которая возрастает в ряду SNFS–BNFS–BTFS при переходе к более крупным катионам. Больший объем пустот в SNFS допускает больший размах смешения атомов кислорода ОЗ. Рисунок 3 показывает, что направление преимущественных смещений ОЗ ориентировано по линии спирали и уменьшается в ряду SNFS-BNFS-BTFS. Следствием изотермических изоморфных замещений центрального атома спирали (Nb(1a) \rightarrow Ta(1a), переход $BNFS \rightarrow BTFS$) является подвижка атома Fe(3f) в тетраэдре на 18 s.u. вдоль оси а ячейки [15], характеристики ближайших кислородных атомов спирали меняются в меньшей степени, изменение геометрии, в целом, умеренное (рис. 3). При переходе от SNFS к BNFS или BTFS геометрия структуры изменяется весьма сильно. Таблица 3 показывает близость размеров элементарных ячеек и объемов полиэдров в кристаллах BNFS и BTFS, а также их значительное отличие от случая SNFS.

Присутствие обменного магнитного взаимодействия ионов железа усиливает "размазывание" электронной плотности по сравнению со случаем немагнитных кристаллов [14]. При охлаждении атомы структуры перестраиваются главным образом за счет уменьшения большой полости, центрированной катионом в позиции 3e (Sr или Ba), и изменения тетраэдра вокруг атома Fe(3f) [14, 15]. В магнитных лангаситах при понижении температуры дополнительно происходит увеличенное сжатие элементарной ячейки вдоль оси c, что приводит к большему сжатию спирали.

Проявление кристаллами оптической активности также зависит от характеристик спиралей, поэтому можно ожидать высокой оптической активности железосодержащих лангаситов, что в целом подтверждается (табл. 2). Корреляция оптической активности и атомной структуры кристаллов наблюдается в ряду SNFS-BNFS-BTFS. Именно в такой последовательности возрастают объем элементарной ячейки и плотность упаковки атомов (табл. 3), уменьшается свобода смешений атомов кислорода O3(6g) (рис. 3), с одной стороны, и уменьшается величина вращения плоскости поляризации света, проходящего параллельно оптической оси (табл. 2), с другой. Аналогичная "обратная" зависимость имеет место в ряду лангаситов Ca₃TaGa₃Si₂O₁₄-Sr₃TaGa₃Si₂O₁₄-Ba₃TaGa₃Si₂O₁₄ [20]. На основании этих двух наблюдений можно предположить, что величина оптической активности в направлении оптической оси возрастает по мере увеличе-

Образец	<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å	<i>V</i> , Å ³	Объем 3 <i>е</i> -полиэдра, Å ³	Объем 1 <i>а</i> -октаэдра, Å ³
SNFS	8.26069(7)	5.13148(5)	303.254(5)	31.08(1)	10.058(6)
BNFS	8.52421(8)	5.23372(5)	329.343(8)	35.40(2)	10.311(8)
BTFS	8.53532(3)	5.23329(2)	330.18(6)	35.50(3)	10.31(1)

Таблица 3. Структурные параметры исследованных образцов при 293 К

968

ния "размазывания" электронной плотности атомов кислорода, передающих взаимодействие между катионами в позиции 3*f*, которые вместе формируют спирали электронной плотности в кристаллах семейства лангасита.

Переход BNFS \rightarrow BTFS (замена Nb \rightarrow Ta) имеет некоторые особенности из-за определенного "насыщения" упаковки атомов и влияния разнонаправленных факторов. Объем элементарной ячейки при таком переходе немного возрастает (табл. 3), несмотря на сохранение размера замещающего иона при "удвоении" его массы ($r(Nb_{VI}^{+5}, Ta_{VI}^{+5}) = 0.64$ Å). Свойства, задаваемые спиралями электронной плотности, в этом случае еще соответствуют описанной выше тенденции, но другие свойства, определяемые атомами во всем массиве кристалла, уже не подчиняются этой зависимости. В частности, значения показателей преломления при переходе от BNFS к BTFS демонстрируют некоторый "регресс" (табл. 1).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом бестигельной зонной плавки выращены монокристаллы $Sr_3NbFe_3Si_2O_{14}$, $Ba_3NbFe_3Si_2O_{14}$ и $Ba_3TaFe_3Si_2O_{14}$ — перспективные мультиферроики из семейства лангасита. Проведено сравнение измеренных и рассчитанных оптических свойств кристаллов. Показатели преломления данных кристаллов измерены рефрактометрическим методом, а также рассчитаны методом молекулярной рефракции: они возрастают в ряду SNFS-BTFS-BNFS. Выполнен расчет параметров оптической активности по структурным данным: определено, что величина вращения плоскости поляризации света в направлении оптической оси уменьшается в ряду SNFS-BNFS-BTFS.

Проведен сравнительный анализ атомных структур по данным прецизионного рентгеноструктурного анализа, на основании чего определена корреляция структурных особенностей и оптических свойств кристаллов. Предложено связать величину оптической активности в направлении оптической оси со степенью "размазывания" электронной плотности атомов кислорода, передающих взаимодействие между катионами в позиции *3f* вдоль линии спирали электронной плотности в кристаллах семейства лангасита (ряд SNFS–BNFS–BTFS).

При этом показатели преломления, определяемые не только атомами спиралей, но и атомами во всем массиве кристалла, чувствительны к большему числу факторов. В частности, при замене на более тяжелые ионы при переходе BNFS \rightarrow BTFS наблюдается не совсем понятное увеличение объема элементарной ячейки и объема Ba(3*e*)-полиэдра. Вероятно, из-за такого несколько необычного изменения плотности упа-

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 67 № 6 2022

ковки атомов ряд кристаллов по возрастанию показателей преломления несколько перестраивается: SNFS–BTFS–BNFS.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Милль Б.В., Буташин А.В., Эллерн А.М., Майер А.А. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1981. Т. 17. № 9. С. 1648.
- Белоконева Е.Л., Белов Н.В. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 260. № 6. С. 1363.
- Каминский А.А., Милль Б.В., Саркисов С.Э. // Физика и спектроскопия лазерных кристаллов. М.: Наука, 1986. С. 197.
- Mill B.V., Pisarevsky Yu.V. // Proc. IEEE/EIA Int. Frequency Control Symp., Kansas City, Missouru, USA, 2000. P. 133.
- Ivanov V.Yu., Mukhin A.A., Prokorov A.S., Mill B.V. // Solid State Phenom. 2009. V. 152–153. P. 299. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.152-153.299
- Zhou H.D., Lumata L.L., Kuhns P.L. et al. // Chem. Mater. 2009. V. 21. P. 156. https://doi.org/10.1021/cm8018082
- Marty K., Bordet P., Simonet V. et al. // Phys. Rev. B. 2010. V. 81. P. 054416. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.054416
- Lyubutin I.S., Naumov P.G., Mill' B.V. et al. // Phys. Rev. B. 2011. V. 84. P. 214425. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.214425
- Pikin S.A., Lyubutin I.S. // Phys. Rev. B. 2012. V. 86. P. 064414.

https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.064414 10. Narita H., Tokunaga Y., Kikkawa A. // Phys. Rev. B.

- Naria H., Tokunaga T., Kikkawa A. // Phys. Rev. B. 2016. V. 94. P. 094433. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.94.094433
- 11. Дудка А.П., Милль Б.В. // Кристаллография. 2013. Т. 58. № 4. С. 593. https://doi.org/10.7868/S0023476113040085
- Дудка А.П., Милль Б.В. // Кристаллография. 2014. Т. 59. № 5. С. 759. https://doi.org/10.7868/S0023476114050038
- Zorko A., Bert F., Bordet P. et al. // J. Phys.: Conf. Ser. 2009. V. 145. P. 012006. https://doi.org/10.1088/1742-6596/145/1/012006
- 14. Дудка А.П., Балбашов А.М. // Кристаллография. 2018. Т. 63. № 1. С. 43. https://doi.org/10.7868/S002347611801006X
- Dudka A.P., Balbashov A.M., Lyubutin I.S. // Cryst. Growth Des. 2016. V. 16. P. 4943. https://doi.org/10.1021/acs.cgd.6b00505
- Дудка А.П., Балбашов А.М., Любутин И.С. // Кристаллография. 2016. Т. 61. № 1. С. 31. https://doi.org/10.7868/S0023476116010057
- Toulouse C., Cazayous M., de Brion S. et al. // Phys. Rev. B. 2015. V. 92. P. 104302. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.92.104302

- Ramakrishnan M., Joly Y., Windsor Y.W. et al. // Phys. Rev. B. 2017. V. 95. P. 205145. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.205145
- Rathore S.S., Nathawat R., Vitta S. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2021. V. 23. P. 554. https://doi.org/10.1039/d0cp04965d
- 20. Константинова А.Ф., Головина Т.Г., Набатов Б.В. и др. // Кристаллография. 2015. Т. 60. № 6. С. 950. https://doi.org/10.7868/S0023476115060144
- Константинова А.Ф., Головина Т.Г., Дудка А.П. // Кристаллография. 2018. Т. 63. № 2. С. 218. https://doi.org/10.7868/S0023476118020091
- Uda S., Wang S.Q., Konishi N. et al. // J. Cryst. Growth. 2002. V. 237–239. P. 707. https://doi.org/10.1016/S0022-0248(01)02007-3
- Balbashov A.M., Egorov S.K. // J. Cryst. Growth. 1981. V. 52. P. 498.
 - https://doi.org/10.1016/0022-0248(81)90328-6
- 24. *Ландсберг Г.С.* Оптика: учебное пособие для вузов. 6-е изд. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010. 848 с.
- 25. https://www.metricon.com/
- Батурина О.А., Гречушников Б.Н., Каминский А.А. и др. // Кристаллография. 1987. Т. 32. Вып. 2. С. 406.
- Калдыбаев К.А., Константинова А.Ф., Перекалина З.Б. Гиротропия одноосных поглощающих кристаллов. М.: Изд-во "Институт социально-экономических и производственно-экологических проблем инвестирования", 2000. 294 с.

- 28. *Stade J., Bohaty L., Hengst M., Heimann R.B.* // Cryst. Res. Technol. 2002. V. 37. № 10. P. 1113. https://doi.org/10.1002/1521-4079(200210)37:10<1113::AID-CRAT1113>3.0.CO;2-E
- 29. Бацанов С.С. Структурная рефрактометрия. М.: Высшая школа, 1976. 304 с.
- Glazer A.M. // J. Appl. Cryst. 2002. V. 35. P. 652. https://doi.org/10.1107/S0021889802013997
- Шубников А.В. Основы оптической кристаллографии. М.: Изд-во АН СССР, 1958. 207 с.
- З2. Гераськин В.В., Козлова Н.С., Забелина Е.В., Исаев И.М. // Материалы электронной техники. 2009. № 3. С. 33.
- 33. *Heimann R.B., Hengst M., Rossberg M., Bohm J.* // Phys. Status Solidi. A. 2003. V. 198. № 2. P. 415. https://doi.org/10.1002/pssa.200306627
- Wei A., Wang B., Qi H., Yuan D. // Cryst. Res. Technol. 2006. V. 41. № 4. P. 371. https://doi.org/10.1002/crat.200510589
- Agilent Technologies. 2011. Agilent Technologies UK Ltd., Oxford, UK, Xcalibur CCD system, CrysAlisPro Software system, Version 1.171.35.21.
- Dudka A. // J. Appl. Cryst. 2007. V. 40. P. 602. https://doi.org/10.1107/S0021889807010618
- 37. *Petricek V., Dusek M., Palatinus L.* Jana2006. The crystallographic computing system. 2006. Institute of Physics, Praha, Czech Republic.

___ ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ

УДК 541.133.1

ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ КРИСТАЛЛОВ ФЛЮОРИТОВОГО ТВЕРДОГО РАСТВОРА СИСТЕМЫ PbF₂-CdF₂-MnF₂

© 2022 г. Н. И. Сорокин^{1,*}, И. И. Бучинская¹

¹ Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, Москва, Россия

**E-mail: nsorokin1@yandex.ru* Поступила в редакцию 09.05.2022 г. После доработки 01.06.2022 г. Принята к публикации 01.06.2022 г.

Ионная проводимость σ_{dc} твердых растворов $Pb_{1-x}Cd_xF_2$ и $(Pb_{0.67}Cd_{0.33})_{1-x}Mn_xF_2$ со структурой флюорита (пр. гр. $Fm\overline{3}m$) изучена методом импедансной спектроскопии. Концентрационные серии кристаллических образцов $Pb_{1-x}Cd_xF_2$ ($0.2 \le x \le 0.5$) и $(Pb_{0.67}Cd_{0.33})_{1-x}Mn_xF_2$ ($0 \le x \le 0.1$) выращены из расплава методом вертикальной направленной кристаллизации во фторирующей атмосфере. Состав $Pb_{0.67}Cd_{0.33}F_2$, соответствующий точке температурного минимума на фазовой диаграмме и обладающий максимальным уровнем проводимости $\sigma_{dc} = 2 \times 10^{-4}$ См/см при 293 K, рассматривается в качестве исходной матрицы для получения новых фторпроводящих твердых электролитов с улучшенными свойствами. Обнаружено, что концентрационная зависимость $\sigma_{dc}(x) = 5.5 \times 10^{-4}$ См/см наблюдается для состава с x = 0.03, которая превышает проводимость матрицы в 2.7 раза. При 0.07 < $x \le 0.1$ присутствует примесная фаза, ухудшающая электрофизические свойства образцов ($Pb_{0.67}Cd_{0.33})_{1-x}Mn_xF_2$.

DOI: 10.31857/S0023476122060248

введение

Соединения и твердые растворы на основе PbF₂ представляют несомненный интерес как фтор-ионные твердые электролиты [1, 2]. Одним из таких материалов является образующийся в конденсированной системе PbF2-CdF2 твердый раствор $Pb_{1-x}Cd_xF_2$ ($0 \le x \le 1$) со структурой флюорита (тип CaF₂, пр. гр. $Fm\overline{3}m$) и постоянным числом ионов в элементарной кристаллической ячейке [3, 4]. Согласно данным термического анализа и сравнительной оценке коэффициентов распределения CdF₂ в специально выращенных монокристаллах $Pb_{1-x}Cd_xF_2$ [4, 5] в этой системе наблюдается минимум на линии ликвидуса, координаты которого $T = 1018 \pm 5$ К и x = 0.33. Конгруэнтный характер плавления твердого раствора Pb_{0.67}Cd_{0.33}F₂ открывает возможность выращивания из расплава однородных по составу кристаллов [4, 6].

В [3] на поликристаллических образцах изучена концентрационная зависимость ионной проводимости $\sigma(x)$ для изовалентного твердого раствора Pb_{1-x}Cd_xF₂ при $0 \le x \le 1$. Керамики были получены твердофазным синтезом в Ni-ампулах (650°С, атмосфера HF, 15 ч). Максимальная величина $\sigma = 8 \times 10^{-5}$ См/см при 300 К обнаружена у состава $x = 0.35 \pm 0.05$, который не совпадает с температурным минимумом на линии ликвидуса (x = 0.33). Поэтому представляется важным подтвердить корреляцию между максимальной величиной ионной проводимости и составом температурного экстремума 2 : 1 (x = 0.33) в системе PbF₂-CdF₂.

В [4, 7, 8] изучалась ионная проводимость монокристаллов твердого раствора $Pb_{1-x}Cd_xF_2$ с x = 0.33, выращенных направленной кристаллизацией из расплава по методу Бриджмена. Проводимость кристаллов $Pb_{0.67}Cd_{0.33}F_2$ равна $\sigma_{dc} \sim 10^{-4}$ См/см при комнатной температуре. Твердый раствор $Pb_{1-x}Cd_xF_2$ (x = 0.33) является фторпроводящим твердым электролитом, его высокая анионная проводимость обусловлена структурными анионными дефектами при изоморфных замещениях катионов Pb^{2+} на Cd^{2+} [8–10].

Теплофизические свойства монокристалла Pb_{0.68}Cd_{0.32}F₂ изучались в [11], в [5, 12] обсуждается взаимосвязь между кондуктометрическими и термическими свойствами твердого раствора $Pb_{1-x}Cd_xF_2$ ($0 \le x \le 1$). Известны данные о существовании во флюоритовой матрице кластеров типа структурных фрагментов упорядоченной тетрагональной фазы Pb_2CdF_6 [8, 10, 13] для состава $Pb_{0.67}Cd_{0.33}F_2$.

Высокая ионная проводимость в сочетании с низкой температурой плавления (1018 К) позволяют рассматривать флюоритовый твердый раствор $Pb_{0.67}Cd_{0.33}F_2$ как перспективную матрицу для создания фторидных твердых электролитов для химических источников тока нового поколения, работающих при комнатной температуре [14, 15]. Ранее было исследовано влияние на ионную проводимость $Pb_{0.67}Cd_{0.33}F_2$ изоморфных замещений, включающих в себя гетеровалентные примеси Li⁺, Na⁺ и Ce³⁺ [4, 8, 16]. Однако увеличения проводимости σ_{dc} ($Pb_{0.67}Cd_{0.33}$)_{1-x} Ce_xF_{2+x} ($0 \le x \le 0.03$) не наблюдалось, а в случае ($Pb_{0.67}Cd_{0.33}$)_{0.97}Na_{0.03}F_{1.97} величина σ_{dc} даже уменьшилась.

Твердый раствор $Pb_{0.67}Cd_{0.33}F_2$ выбран в качестве исходной матрицы для дальнейшего поиска новых фторпроводящих твердых электролитов с улучшенными свойствами. В рамках этого поиска исследовано влияние изомофных изовалентных замещений на примере катионов Mn^{2+} с существенно меньшим радиусом по сравнению с Pb^{2+} и Cd^{2+} на ионную проводимость флюоритовой матрицы $Pb_{0.67}Cd_{0.33}F_2$. В отличие от флюоритовых компонентов MF_2 (M = Pb, Cd, Ca, Sr, Ba) с координационным числом **КЧ** = 8 и ионными радиусами $r_M = 1.10 - 1.42$ Å [17] для катионов компонент MnF_2 обладает структурой типа рутила TiO₂ (пр. гр. $P4_2/mmm$), KЧ = 6 и $r_{Mn} = 0.67$ Å.

Исследование флюоритового твердого раствора $Pb_{1-x}Mg_xF_2$ [16, 18] показало, что изоструктурная дифториду марганца примесь MgF_2 увеличивает проводимость кристаллов. Как показано в [19], в состав ($Pb_{0.67}Cd_{0.33}$)_{1-x} Mn_xF_2 катионы Mn^{2+} входят изоструктурно до x = 0.05; при увеличении их концентрации в кристаллах выпадает мелкодисперсная тетрагональная фаза. Трехкомпонентные составы можно рассматривать как композиционные материалы, которые тоже представляют интерес с точки зрения ионной проводимости.

Цель работы заключается в подтверждении корреляции между величиной максимальной ионной проводимости и составом $PbF_2: CdF_2 = 2:1$ ($Pb_{0.67}Cd_{0.33}F_2$) в системе PbF_2-CdF_2 и исследовании влияния изовалентной примеси Mn^{2+} на ионную проводимость флюоритовой матрицы для составов ($Pb_{0.67}Cd_{0.33}$)_{1-x} Mn_xF_2 при $x \le 0.1$.

Статья написана по материалам доклада на Девятой Международной конференции "Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов", 22–26 ноября 2021 г., Москва, НИТУ "МИСиС".

ЭКСПЕРИМЕНТ

Выращивание кристаллов. Концентрационные серии кристаллов $Pb_{1-x}Cd_xF_2$ и $(Pb_{0.67}Cd_{0.33})_{1-x}Mn_xF_2$, составы которых приведены в табл. 1, выращены методом вертикальной направленной кристаллизации (Бриджмена) в многоячеистых графитовых тиглях в смешанной фторирующей атмосфере Не и продуктов пиролиза политетрафторэтилена. Методика выращивания кристаллов неоднократно описана в предыдущих работах (например, в [19]). Кристаллы составов (Pb_{0.67}Cd_{0.33})_{1-x}Mn_xF₂, x = 0.03, 0.05, 0.07, ранее выращивались для выявления прелела существования тверлого раствора и исследования его оптических свойств [19]. В настоящей работе использовали коммерческие реактивы PbF₂, CdF₂ и MnF₂ марки "х.ч.", предварительно высушенные в вакууме и проплавленные во фторирующей атмосфере для очистки от кислородсодержащих примесей. Потери вещества в процессе кристаллизации не превышали 2% от массы исходной загрузки. Скорость опускания тигля равна 3.5 мм/ч, температурный гралиент в ростовой зоне – 50 K/см.

Рентгенофазовый анализ. Фазовый состав и параметры элементарной ячейки полученных образцов определяли методом рентгенофазового анализа (РФА). Съемку рентгенограмм проводили на порошковом рентгеновском дифрактометре Rigaku MiniFlex 600 с использованием излучения Cu K_{α} (Ni- K_{β} -фильтр). Идентификацию фаз выполняли в программе PXDRL (Rigaku) по базе данных ICDD PDF-2 (версия 2017). Параметры элементарных ячеек флюоритовой фазы определяли по программе DICVOL [20] и уточняли в рамках пр. гр. $Fm\overline{3}m$ методом полнопрофильного анализа Le Bail [21] с использованием программеного обеспечения Jana2006 [22].

Электропроводность. Монокристаллические образцы Pb_{1-x}Cd_xF₂ для электрофизических измерений вырезали из средних участков кристаллических буль в виде плоскопараллельных дисков толщиной 5 мм (вкладка на рис. 1). Для этих образцов площадь серебряных контактов составляла 50 мм². Толщина плоскопараллельных образцов $(Pb_{0.67}Cd_{0.33})_{1-x}Mn_xF_2$ составляла 7 мм, площадь серебряных контактов – 25 мм². Статическую электропроводность σ_{dc} на постоянном токе кристаллов измеряли методом импедансной спектроскопии. В качестве проводящих контактов использовали серебряную пасту Leitsilber. Измерения импеданса Ζ*(ω) электрохимических ячеек Ад кристалл Ад выполняли в диапазонах частот $5-5 \times 10^5$ Гц и сопротивлений $1-10^7$ Ом (импе-

Состав кристалла	Фазовый состав	Параметры решетки, Å	σ _{<i>dc</i>} , См/см	Т, К
$Pb_{0.8}Cd_{0.2}F_2$		$a_f = 5.830(2)$	5×10^{-5}	
$Pb_{0.7}Cd_{0.3}F_2$		$a_f = 5.724(2)$	1.2×10^{-4}	
$Pb_{0.67}Cd_{0.33}F_2$		$a_f = 5.755(1)$	2×10^{-4}	
	Флюорит		1.4×10^{-4} [7]	293
$Pb_{0.6}Cd_{0.4}F_2$		$a_f = 5.719(2)$	1.7×10^{-4}	
$Pb_{0.5}Cd_{0.5}F_2$		$a_f = 5.664(2)$	7.2×10^{-5}	
$(Pb_{0.67}Cd_{0.33})_{0.97}Mn_{0.03}F_2$		$a_f = 5.73(1)$	5.5×10^{-4}	295
$(Pb_{0.67}Cd_{0.33})_{0.95}Mn_{0.05}F_2$		$a_f = 5.72(1)$	3.3×10^{-4}	
$(Pb_{0.67}Cd_{0.33})_{0.97}Mn_{0.07}F_2$	Флюорит + тетраго-	$a_f = 5.71(1)$	3.3×10^{-4}	
$(Pb_{0.67}Cd_{0.33})_{0.9}Mn_{0.1}F_2$	нальная фаза	$a_t = 4.013(2)$	1.3×10^{-4}	
		$c_t = 16.898(4)$		

Таблица 1. Параметры решетки флюоритовой фазы и ионная проводимость (σ_{dc}) кристаллов $Pb_{1-x}Cd_xF_2$ и ($Pb_{0.67}Cd_{0.33})_{1-x}Mn_xF_2$ при комнатной температуре

дансметр Tesla BM—507), в вакууме ~1 Па. Относительная погрешность измерений $Z^*(\omega)$ составляла 5%.

Импедансные измерения позволяли надежно определить объемное сопротивление R_b кристаллов по пересечению годографов импеданса $Z^*(\omega)$

электрохимических ячеек с осью активных сопротивлений. Значения проводимостей σ_{dc} определяли по формуле

$$\sigma_{dc} = h/SR_b$$

где *h* – толщина кристалла, *S* – площадь электрода.



Рис. 1. Дифрактограммы кристаллов $Pb_{0.67}Cd_{0.33}F_2$ (*1*) и ($Pb_{0.67}Cd_{0.33})_{0.9}Mn_{0.1}F_2$ (*2*). Показаны положения рефлексов Брэгга для фаз пр. гр. *Fm* $\overline{3}m$ и *I4/mmm*. На вкладке образец, вырезанный из середины кристалла $Pb_{0.67}Cd_{0.33}F_2$.



Рис. 2. Концентрационная зависимость ионной проводимости $\sigma(x)$ для монокристаллов (*1*, σ_{dc}) и поликристаллов (*2*, σ на частоте 10 кГц [3]) твердого раствора Pb_{1-x}Cd_xF₂.

Наличие в спектрах импеданса блокирующего эффекта от инертных (серебряных) электродов при низких частотах указывает на ионную природу электропереноса в исследуемых кристаллах. Ионный транспорт в кристаллах $Pb_{0.67}Cd_{0.33}F_2$ обусловлен анионами F⁻: на это прямо указывают результаты исследования методом ¹⁹F ЯМР [10, 13] и теоретических расчетов методами молекулярной динамики и квантовой химии [9, 23], в которых обнаружена высокая диффузия анионов F⁻.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По результатам РФА параметры решетки исходных компонентов равны a = 5.939(4) и 5.388(2) Å для PbF₂ и CdF₂ соответственно (пр. гр. $Fm\overline{3}m$). Однофазные кристаллы флюоритовой структуры получены для $Pb_{1-x}Cd_xF_2$ с x = 0.2-0.5 и при легировании марганцем флюоритовой матрицы вплоть до состава ($Pb_{0.67}Cd_{0.33}$)_{0.95} $Mn_{0.05}F_2$ (табл. 1). При более высоком содержании MnF₂ в объеме выращенных кристаллов выпадает примесная тетрагональная фаза, изоструктурная группе соединений Ba_2MF_6 (M = Mn, Co, Zn). Исследования оптического поглощения и люминесценции кристалла (Pb_{0.67}Cd_{0.33})_{0.95}Mn_{0.05}F₂ [19] указывают на октаэдрическую симметрию окружения ионов Mn²⁺. Дифрактограммы исходной матрицы Рb_{0.67}Cd_{0.33}F₂ и двухфазного образца с максимальным содержанием марганца $(Pb_{0.67}Cd_{0.33})_{0.9}Mn_{0.1}F_2$ показаны на рис. 1.

Концентрационные зависимости ионной проводимости $\sigma(x)$ для монокристаллов (кривая *1*, данные настоящей работы) и поликристаллов (кривая *2*, данные [3]) твердого раствора Pb_{1-x}Cd_xF₂ показаны на рис. 2. Состав, соответствующий точке температурного минимума на фазовой диаграмме Pb_{0.67}Cd_{0.33}F₂, обладает максимальным уровнем проводимости $\sigma_{dc} = 2 \times 10^{-4}$ См/см. Проводимость монокристалла Pb_{0.67}Cd_{0.33}F₂ превышает величину электропроводности поликристаллического образца Pb_{0.65}Cd_{0.35}F₂ в 2.5 раза, что обусловлено отсутствием межзеренных границ в монокристаллическом образце.

В твердом растворе $Pb_{0.67}Cd_{0.33}F_2$, соответствующем составу стехиометрии Pb_2CdF_6 , особенности его спектров ЯМР на ядрах ¹⁹F, ¹¹¹Cd и ²⁰⁷Pb объясняются наличием тетрагональных кластеров дефектов во флюоритовой кубической матрице [10, 13]. В [8] с помощью рентгеноструктурного анализа обнаружены дополнительные пики электронной плотности вблизи катионных позиций 4а с координатами (0, 0, 0) пр. гр. $Fm\overline{3}m$, которые соответствуют смещениям катионов по осям третьего и четвертого порядка (расщепление катионных позиций). В предположении, что именно катионы Cd²⁺ находятся в этих смещенных позициях и образуются калмийсолержащие кластеры, расчеты привели к существенному уточнению карты электронной плотности. Расщепление катионной позиции в структуре флюоритового твердого раствора является одним из признаков образования структурных кластеров дефектов в кристаллах $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ (M =Sr, Ba, R - редкоземельные элементы) [24-26].

На основании рентгеноструктурных данных сделан вывод, что позиции фтора 8c с координатами (1/4, 1/4, 1/4) пр. гр. $Fm\overline{3}m$ заняты только на 75% (25% вакансий фтора в анионной подрешетке). Для сохранения электронейтральности кристалла требуются межузельные ионы фтора, количество которых должно быть равно числу ионов фтора, отсутствующих в основных анионных позициях 8c. Действительно, на карте электронной плотности [8] вблизи позиций 4b с координатами (1/2, 1/2, 1/2) находятся несколько пиков электронной плотности, которые можно отнести к межузельным позициям ионов фтора.

Существование вакансий фтора и межузельных ионов фтора в кристалле $Pb_{0.67}Cd_{0.33}F_2$ в [8] интерпретировано как образование антифренкелевских точечных дефектов. Антифренкелевские дефекты являются основным типом точечных дефектов, ответственных за ионный перенос во фторидных кристаллах со структурой флюорита [27].



Рис. 3. Концентрационная зависимость ионной проводимости $\sigma_{dc}(x)$ монокристаллов (Pb_{0.67}Cd_{0.33})_{1-x} Mn_xF₂ при 295 К.

Уменьшение анионной проводимости кристалла $Pb_{0.67}Cd_{0.33}F_2$ при легировании одновалентными катионами (Li⁺, Na⁺ [8]) и абсолютная величина энтальпии активации анионного переноса (0.39 эВ [7]) указывают, что межузельный механизм движения ионов фтора более вероятен. Локальные сдвиги катионов Cd^{2+} из положений флюоритовой решетки увеличивают объем, доступный для ионов F^- , способствуя тем самым их быстрому прыжковому переносу в ближайшем окружении кластеров.

На рис. 3 показана зависимость электропроводности σ_{dc} от состава (x) для кристаллов (Pb_{0.67}Cd_{0.33})_{1-x}Mn_xF₂ при 295 К. Она является немонотонной и имеет максимум $\sigma_{dc} = 5.5 \times 10^{-4}$ См/см при x = 0.03. Максимальная величина проводимости твердого раствора σ_{dc} (x = 0.03) превышает проводимость матрицы σ_{dc} (x = 0.03) превышает проводимость матрицы σ_{dc} (x = 0.03) в 2.7 раза. В образцах при $0.07 < x \le 0.1$ с помощью РФА зафиксирована примесная фаза (рис. 1), ухудшающая их электрофизические свойства.

На рис. 4 приведена температурная зависимость ионной проводимости для наиболее проводящего кристалла ($Pb_{0.67}Cd_{0.33}$)_{0.97}Mn_{0.03}F₂ в температурном интервале 298–437 К. Изменение величины электропроводности от 298 до 437 К составляет ~40 раз. Кондуктометрические дан-



Рис. 4. Температурная зависимость ионной проводимости $\sigma_{dc}(T)$ монокристалла (Pb_{0.67}Cd_{0.33})_{0.97}Mn_{0.03}F₂ при 298–437 К.

ные обрабатывали в соответствии с уравнением Аррениуса–Френкеля:

$$\sigma_{dc}T = \sigma_0 \exp(-H_{\sigma}/kT),$$

где σ_0 – предэкспоненциальный множитель электропроводности, H_{σ} – энтальпия активации электропереноса. На кривых $\sigma_{dc}(T)$ никаких аномалий не обнаружено. Параметры уравнения Френкеля–Аррениуса равны $\sigma_0 = 8.6 \times 10^4$ СмК/см и $H_{\sigma} = 0.34$ эВ.

Полученное значение энтальпии активации ионной проводимости для кристалла $(Pb_{0.67}Cd_{0.33})_{0.97}Mn_{0.03}F_2$ ниже, чем соответствующая величина для $Pb_{0.67}Cd_{0.33}F_2$ ($H_{\sigma} = 0.36 - 0.39$ эВ [4, 7, 8]). Понижение потенциального барьера для миграции ионов фтора (величины H_{σ}) является причиной роста ионной проводимости при введении катионов Mn²⁺ во флюоритовую структуру Pb_{0.67}Cd_{0.33}F₂. В свою очередь понижение энтальпии активации Н_о вызвано сильным отличием кристаллохимических характеристик примеси компонента со структурой рутила MnF2 от флюоритовых матричных компонентов PbF₂ и CdF₂.

Принимая во внимание размеры катионов $PbF_2 - 1.29$, $CdF_2 - 1.10$ и $MnF_2 - 0.67$ Å, примесные катионы Mn^{2+} , по-видимому, замещают матричные катионы Cd^{2+} , формируя марганецсодержащие кластеры. В [19] выявлено, что однофазная область флюоритового твердого раствора

 $(Pb_{0.67}Cd_{0.33})_{1-x}Mn_xF_2$ при его кристаллизации из расплава с последующим медленным охлаждением существует до x = 0.05. С увеличением концентрации катионов Mn^{2+} выше этого предела при охлаждении происходит распад насыщенного марганцем твердого раствора, который выглядит как тонкодисперные включения в кристаллах твердого раствора. Снижение величины анионной проводимости в кристаллах ($Pb_{0.67}Cd_{0.33}$)_{1-x} Mn_xF_2 при 0.07 < $x \le 0.1$ обусловлено замедлением ионного переноса через межфазную границу в образцах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты подтвердили, что на концентрационной зависимости $\sigma_{dc}(x)$ для флюоритовой фазы $Pb_{1-x}Cd_xF_2$ ($0 \le x \le 1$) максимум проводимости совпадает с составом стехиометрии Pb_2CdF_6 и минимумом на кривых плавкости. Твердый раствор состава $Pb_{0.67}Cd_{0.33}F_2$ является перспективной матрицей для получения новых фторпроводящих твердых электролитов с улучшенными свойствами.

В матрицу $Pb_{0.67}Cd_{0.33}F_2$ введена примесь MnF₂ со структурой рутила (тип TiO₂), для которой кристаллохимические характеристики сильно отличаются от флюоритовых матричных компонентов PbF₂ и CdF₂ (тип CaF₂). Обнаружено, что концентрационная зависимость $\sigma_{dc}(x)$ кристаллов (Pb_{0.67}Cd_{0.33})_{1-x}Mn_xF₂ является немонотонной. Максимум проводимости $\sigma_{dc}(x) =$ = 5.5 × 10⁻⁴ Cм/см для состава x = 0.03 превышает проводимость исходной матрицы (x = 0) в 2.7 раза. При 0.07 < $x \le 0.1$ присутствие примесной фазы ухудшает электрофизические свойства образцов (Pb_{0.67}Cd_{0.33})_{1-x}Mn_xF₂.

Проводимость кристаллов ($Pb_{0.67}Cd_{0.33}$)_{0.97} $Mn_{0.03}F_2$ при комнатной температуре существенно выше электропроводности флюоритовых твердых растворов $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ (M = Ca, Sr, Ba, R – редкоземельные элементы) [28–32], что позволяет рассматривать их как фторпроводящие твердые электролиты для низкотемпературных исследований.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН. Рентгенодифракционные исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ "Кристаллография и фотоника".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бучинская И.И., Федоров П.П. // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 4. С. 404. https://doi.org/10.1070/RC2004v073n04ABEH000811

- 2. Кавун В.Я., Слободюк А.В., Гончарук В.К., Лукиянчук Г.Д. // Вестник ДВО РАН. 2009. № 2. С. 117.
- 3. *Мурин И.В., Чернов С.В.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1982. Т. 18. № 1. С. 168.
- Сорокин Н.И., Бучинская И.И., Соболев Б.П. // Журн. неорган. химии. 1992. Т. 37. № 12. С. 2653.
- 5. Сорокин Н.И., Бучинская И.И., Соболев Б.П. // Журн. неорган. химии. 1998. Т. 43. № 11. С. 1773.
- Kosacki I., Dynowska E. // J. Cryst. Growth. 1980. V. 50. P. 575.
- 7. Сорокин Н.И. // ФТТ. 2015. Т. 57. № 7. С. 1325.
- Trnovcova V., Fedorov P.P., Ozvoldova M. et al. // J. Optoelectron. Adv. Mater. 2003. V. 5. P. 627.
- 9. Готлиб И.Ю., Мурин И.В., Пиотровская И.В., Бродская Е.А. // Неорган. материалы. 2002. Т. 38. С. 358.
- Бузник В.М., Суховской А.А., Вопилов В.А. и др. // Журн. неорган. химии. 1997. Т. 42. С. 2092.
- 11. Попов П.А., Матовников А.В., Моисеев Н.В. и др. // Кристаллография. 2015. Т. 60. № 1. С. 111.
- 12. Сорокин Н.И., Каримов Д.Н., Бучинская И.И. // Кристаллография. 2015. Т. 60. № 4. С. 586.
- Мацулев А.И., Иванов Ю.Н., Лившиц А.И. и др. // Журн. неорган. химии. 2000. Т. 45. С. 296.
- Anji Reddy M., Fichtner M. // J. Mater. Chem. 2011. V. 21. P. 17059.
- 15. Karkera G., Anji Reddy M., Fichtner M. // J. Power Sources. 2021. V. 481. P. 228877.
- 16. Trnovcova V., Fedorov P.P., Buchinskaya I.I. et al. // Solid State Ionics. 1999. V. 119. P. 181.
- 17. Shannon R.D. // Acta Cryst. A. 1976. V. 32. № 5. P. 751.
- El Omari Malika, El Omari Mohamed, Reau J.M., Senegas J. // J. Fluor. Chem. 2002. V. 113. P. 185.
- Бучинская И.И., Батыеов С.Х., Иванова А.Г. // Кристаллография. 2020. Т. 65. № 4. С. 624. https://doi.org/10.31857/S0023476120040074
- 20. *Boultifand A., Louer D.* // J. Appl. Cryst. 2004. V. 37. P. 724. https://doi.org/10.1107/S0021889804014876
- 21. Le Bail A. // Powder Diffr. 2005. V. 20. № 4. P. 316.
- 22. Petricek V., Dusek M., Palatinus L. // Z. Kristallogr. Cryst. Mater. 2014. B. 229. № 5. S. 345.
- Петров А.В., Саламатов М.С., Иванов-Шиц А.К., Мурин И.В. // Кристаллография. 2019. Т. 64. № 6. С. 925. https://doi.org/10.1134/S0023476119050175
- 24. Sylyanova E.A., Karimov D.N., Sobolev B.P. // Crystals. 2021. V. 11. P. 447. https://doi.org/10.3390/cryst11040447
- 25. Голубев А.М., Отрощенко Л.П., Молчанов В.Н. и др. // Кристаллография. 2009. Т. 54. № 3. С. 456.
- Сульянова Е.А., Верин И.А., Соболев Б.П. // Кристаллография. 2012. Т. 57. № 1. С. 79.
- 27. *Lidiard A.B.* // Crystal with the fluorite structure. Ed. *W. Hayes.* Oxford: Clarendon Press. 1974. P. 101.
- Sorokin N.I., Breiter M.W. // Solid State Ionics. 1997. V. 99. P. 241.
- Sorokin N.I., Breiter M.W. // Solid State Ionics. 1997.
 V. 104. P. 325.
- Sorokin N.I., Breiter M.W. // Solid State Ionics. 1999.
 V. 116. P. 157.
- Сорокин Н.И., Каримов Д.Н. // ФТТ. 2021. Т. 63. № 10. С. 1485.
 - https://doi.org/10.21883/FTT.2021.10.51477.096
- 32. Сорокин Н.И., Каримов Д.Н., Кривандина Е.А. и др. // Кристаллография. 2008. Т. 53. № 2. С. 297.

ПОВЕРХНОСТЬ, ТОНКИЕ ПЛЕНКИ

УДК 548539.23

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ЗАМЕЩЕННЫХ НАФТАЛОЦИАНИНОВ НА ИХ ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ

© 2022 г. А. В. Казак^{1,2,3}, М. А. Марченкова^{2,*}, Б. В. Набатов², И. В. Рыков⁴, Т. В. Дубинина^{4,5}, Д. Н. Чаусов^{3,6}

¹Научно-исследовательский институт наноматериалов "Ивановский государственный университет", Иваново, Россия

²Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, Москва, Россия

³Московский государственный областной университет, Москва, Россия

⁴Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

⁵Институт физиологически активных веществ РАН, Черноголовка, Россия

⁶Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия

*E-mail: marchenkova@crys.ras.ru

Поступила в редакцию 18.02.2022 г. После доработки 06.03.2022 г. Принята к публикации 10.03.2022 г.

Представлено исследование оптических свойств 3,4,12,13,21,22,30,31-Окта-(2-нафтил)-2,3-нафталоцианината цинка и 3,4,12,13,21,22,30,31-Окта-(2-нафтокси)-2,3-нафталоцианината цинка в растворах хлороформа и тонкопленочных образцах. Сформированы плавающие слои и пленки Ленгмюра–Шеффера этих соединений. Получены спектры поглощения и флуоресценции как для растворов соединений, так и для многослойных пленок Ленгмюра–Шеффера. Показано, что в спектрах поглощения многослойных пленок положение *Q*-полосы, ответственной за окраску соединения, батохромно смещено на 12–13 нм по сравнению со спектрами растворов. Это можно объяснить наличием межмолекулярных дипольных взаимодействий между ориентированными в виде цепочки молекулами нафталоцианина, характерных для *J*-агрегатов – одного из известных типов структурно упорядоченных образований молекул красителей. Из-за образования плотно упакованного пограничного слоя в тонкопленочных образцах происходит тушение флуоресценции.

DOI: 10.31857/S0023476122040105

введение

В последние десятилетия стремительно растет интерес к науке о нанообъектах, а именно о материалах со сложной молекулярной структурой [1-6]. В связи с этим фталоцианины продолжают привлекать внимание исследователей своими уникальными линейными и нелинейно-оптическими свойствами [7–9], благодаря которым эти красители широко используются в различных областях науки и техники [10-14]. Актуальность производных фталоцианина определяется острой необходимостью создания новых дешевых и высокоэффективных материалов для наноэлектронных устройств, в том числе элементов фотоэлектрических устройств на основе тонкопленочных органических наноматериалов [15-17]. Они демонстрируют сочетание свойств, необходимых для их эффективного применения в фотоэлектрических, светодиодных и других органических электронных устройствах [18–20]. Среди производных фталоцианина наиболее интересными соединениями являются нафталоцианины благодаря их способности поглощать свет в ближней ИК-области [21, 22]. Такое поглощение должно помочь повысить эффективность преобразования солнечной энергии в электрическую. Важной фундаментальной проблемой, имеющей большое практическое значение, являются контроль и управление структурой таких материалов для создания тонкопленочных наноматериалов с оптимальными физико-химическими свойствами [23-29]. Структура и свойства получаемых тонкопленочных материалов обычно зависят от надмолекулярной организации плавающих слоев [30, 31]. Морфология монослоев Ленгмюра 3,4,12,13,21,22, 30,31-Окта-(2-нафтил)-2,3-нафталоцианината цинка (I) и 3,4,12,13,21,22,30,31-Окта-(2-нафтокси)-2,3-нафталоцианината цинка (II) (рис. 1) была изучена в [32]. Чтобы продолжить это направление, в настоящей работе получены тонкие пленки упомянутых веществ и изучены их оптические свойства.



Рис. 1. Структурные формулы замещенных 2,3-нафталоцианинов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Синтез замещенных 2,3-нафталоцианинов проводили по методу, описанному в [33, 34]. Слои Ленгмюра были сформированы из растворов исследуемых соединений в хлороформе (C == 0.013 мас. %, *С* – массовая доля растворенного вещества) с использованием ванны KSV 5000 (Финляндия). В качестве субфазы использовали сверхчистую воду $\rho = 18.2 \text{ МОм} \cdot \text{см}$ (Millipore Elix 3, Millipore Simplicity 185). Температуру субфазы и окружающей среды поддерживали постоянной $(18.0 \pm 0.5^{\circ}C)$. Начальная степень покрытия водной поверхности молекулами нафталоцианина рассчитана в соответствии с методом [14]. Сформированные монослои были перенесены методом Ленгмюра-Шеффера (ЛШ) на кварцевые подложки (КУ-1) при поверхностном давлении (SP) 2 и 10 мН/м (условия переноса показаны точками на рис. 2). Количество переносов равно 20.

Электронные спектры поглощения получены с помощью двухлучевого спектрофотометра Cary 5000 (Varian) в диапазоне длин волн 250–1000 нм. Спектры флуоресценции регистрировали на спектрофлуориметре Cary Eclipse (Varian) в диапазоне длин волн 450–900 нм. Спектры растворов соединений в хлороформе (с концентрацией $(3.7-4.2) \times 10^{-5}$ моль/л) регистрировали в стандартных кварцевых кюветах с длиной оптического пути 1 см. Анализ спектральных данных всех растворов проводили после вычитания вклада растворителя.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Супермолекулярная организация плавающих слоев. На рис. 2 показаны π -*А*-изотермы, полученные во время образования монослоя соединений **I** и **II**. π —*А*-изотермы аналогичны изотермам 3,4,12,13,21,22,30,31-окта-фенил-2,3-нафталоцианината цинка [22]. Начальная площадь на молекулу в описанном эксперименте составляла $A_{\text{мол}} =$ = 340 и $A_{\text{мол}} =$ 390 Å² для соединений I и II соответственно. Изотермы исследуемых соединений характеризуются непрерывным повышением поверхностного давления во время сжатия пленки. Многослойные пленки ЛШ переносили в жидком и жидкокристаллическом фазовых состояниях, указанных на рис. 2 в качестве точек А и Б (2 и 10 мH/м соответственно).

Оптические характеристики пленок Ленгмюра-Шеффера. На рис. 3 показаны спектры поглощения и флуоресценции растворов в хлороформе и многослойных тонкопленочных образцов соединений I и II. В спектрах поглощения всех образцов в ближней УФ-области имеется характерная В-полоса (Соре). В красной области спектра, приграничной с ближней ИК-областью (~800 нм), наблюдается достаточно интенсивная характерная *Q*-полоса, ответственная за окраску соединения. Так, для растворов соединений I и II ее максимумы находятся на длине волны 777 нм (рис. 3а, кривая 1) и 793 нм (рис. 3a, кривая 2) соответственно. В спектрах поглощения образцов многослойных пленок положение О-полосы батохромно смещено на 12-13 нм относительно максимума *Q*-полосы соответствующих растворов (положение максимума *Q*-полосы для пленок соединения I составляет 790 нм (рис. 3а, кривые 3, 4), для пленок соединения II - 805 нм (рис. 3а, кривые 5–7). Условия (поверхностное давление) переноса пленок на подложки для обоих соединений не влияют на положение максимума *Q*-полосы в спектрах поглощения. Это указывает на схожую надмолекулярную организацию соединений при различных условиях переноса. В точке А (рис. 2)



Рис. 2. π–А-изотермы плавающего слоя соединения I (слева) и соединения II (справа), точками A и Б обозначены поверхностные давления 2 и 10 мН/м соответственно.



Рис. 3. Спектры поглощения (а) и флуоресценции (б) растворов соединений в хлороформе I (кривые 1) и II (а, кривая 2; б, кривые 2, 3) и многослойных пленок (14 и 20 слоев) (а, кривые 3-7). Для наглядности кривые 2-7 на рис. а представлены в увеличенном виде: $2 - \times 8$; 3 - 20 слоев, SP 2 мH/м, $\times 10$; 4 - 20 слоев, SP 10 мH/м, $\times 10$; 5 - 14 слоев, SP 2 мH/м, $\times 20$; 6 - 20 слоев, SP 2 мH/м, $\times 30$; 7 - 20 слоев, SP 10 мH/м, $\times 10$.

перенос осуществлялся из *edge-on*-монослоя, а в точке Б (рис. 2) из *edge-on*-бислоя [32]. Данное изменение спектров поглощения тонкопленочных образцов можно объяснить наличием межмолекулярных взаимодействий в тонких пленках нафталоцианина, которые характерны для *J*-агрегатов. Агрегаты, образующиеся при спонтанной сборке молекул (самоорганизация), классифицируют по *J*- и *H*-типу в зависимости от относительной ориентации индуцированных диполей переходов каждой молекулы — "голова-к-хвосту" или "голова-к-голове" соответственно [35]. Состояние *J*-агрегатов обусловлено сильным межмолекулярным дипольным взаимодействием между

ориентированными в виде цепочки мономерами, для них в электронных спектрах поглощения характерно смещение максимума поглощения в длинноволновую (красную) область относительно мономолекулярной формы [35].

Возбуждение молекул нафталоцианинов в растворах в область поглощения *Q*-полосы (возбуждение светом 700–750 нм) приводит к возникновению зеркально-симметричной полосы излучения с небольшим батохромным сдвигом 5–9 нм.

В спектрах флуоресценции для соединения I максимум полосы наблюдается на длине волны 786 нм (рис. 36, кривая 1), для соединения II – 798 нм (рис. 36, кривая 2). Кроме этого, в области 450–650 нм наблюдается уширенная полоса люминесценции с максимумом 525 нм, соответствующая *В*-полосе поглощения (рис. 36, кривая 3). Тонкопленочные образцы в отличие от растворов не демонстрируют какой-либо заметной флуоресценции независимо от длины волны возбуждения. Тушение флуоресценции в тонких пленках можно объяснить тем фактом, что молекулы образуют плотноупакованный пограничный слой.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сформированы плавающие слои и пленки Ленгмюра-Шеффера из 3,4,12,13,21,22,30,31-Окта-(2-нафтил)-2,3-нафталоцианината цинка (I) и 3,4,12,13,21,22,30,31-Окта-(2-нафтокси)-2,3-нафталоцианината цинка (II). Изучены спектральные и флуоресцентные свойства растворов и тонкопленочных материалов соединений I и II. Установлено, что спектральные характеристики исследованных соединений в ЛШ-пленках отличаются от таковых в растворе хлороформа. В ЛШпленках максимум *Q*-полосы смещен на 12-13 нм в длинноволновую область относительно соответствующих растворов, что объясняется наличием межмолекулярных взаимодействий в тонких пленках нафталоцианина, характерных для *J*-агрегатов. В тонкопленочных образцах в отличие от растворов наблюдалось практически полное тушение флуоресценции независимо от длины волны возбуждения. Такое тушение в тонких пленках данных соединений происходит из-за того, что их молекулы образуют плотноупакованный пограничный слой.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания Ивановскому государственному университету (№ FZZM-2020-0006), выполнения работ по Государственному заданию Федеральному научноисследовательскому центру "Кристаллография и фотоника" РАН с использованием оборудования Центра коллективного пользования "Структурная диагностика материалов" ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН и частично при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 20-07-00181а), РФФИ и Ивановской области (грант № 20-47-370002). Работа по синтезу и характеризации нафталоцианиновых комплексов выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 19-73-00099).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Gorbachev I.A., Smirnov A.V., Glukhovskoy E.G. et al. // Langmuir. 2021. V. 37. P. 14105. https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.1c02345
- Yablonskii S.V., Bodnarchuk V.V., Yudin S.G. // J. Exp. Theor. Phys. 2020. V. 130. P. 446. https://doi.org/10.1134/S1063776120010203
- 3. *Bottari G., De la Torre G., Guldi D.M., Torres T. //* Chem. Rev. 2010. V. 110. P. 6768. https://doi.org/10.1021/cr900254z
- Chausov D.N. // Liq. Cryst. Their Appl. 2018. V. 18. № 3. P. 45. https://doi.org/10.18083/LCAppl.2018.3.45
- Antina L.A., Ksenofontov A.A., Kalyagin A.A. et al. // J. Mol. Liq. 2020. V. 304. P. 112717. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.112717
- Antina L.A., Ksenofontov A.A., Kazak A.V. et al. // Colloids Surf., A 2021. V. 618. P. 126449. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.126449
- Wöhrle D., Schnurpfeil G., Makarov S.G. et al. // Macroheterocycles. 2012. V. 5. № 3. P. 191. https://doi.org/10.6060/mhc2012.120990w
- Kazak A.V., Marchenkova M.A., Khorkov K.S. et al. // Appl. Surf. Sci. 2021. V. 545. P. 148993. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.148993
- Paczesny J., Binkiewicz I., Janczuk M. et al. // J. Phys. Chem. C. 2015. V. 119. P. 27007. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b08090
- Kazak A.V., Marchenkova M.A., Smirnova A.I. et al. // Mendeleev Commun. 2020. V. 30. P. 52. https://doi.org/10.1016/j.mencom.2020.01.017
- Klyamer D., Sukhikh A., Nikolaeva N. et al. // Sensors. 2020. V. 20 P. 1893. https://doi.org/10.3390/s20071893
- Squeo B.M., Ganzer L., Virgili T., Pasini M. // Molecules. 2021. V. 26. P. 153. https://doi.org/10.3390/molecules26010153
- Kuznetsova R. T., Aksenova I.V., Prokopenko A.A. et al. // J. Mol. Liq. 2019. V. 278. P. 5. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.01.049
- 14. Kazak A.V., Marchenkova M.A., Smirnova A.I. et al. // Thin Solid Films. 2020. V. 704. P. 137952. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2020.137952
- Bottari G., De la Torre G., Guldi D.M., Torres T. // Chem. Rev. 2010. V. 110. P. 6768. https://doi.org/10.1021/cr900254z
- Kazak A.V., Usol'tseva N.V., Smirnova A.I. et al. // Crystallography Reports. 2016. V. 61. № 3. P. 493. https://doi.org/10.1134/S1063774516030159

- 17. *Maklakov S.S., Dubinina T.V., Osipova M.M. et al.* // J. Porphyrins Phthalocyanines. 2016. V. 20. P. 1134. https://doi.org/10.1142/S1088424616500759
- Friederich P., Fediai A., Kaiser S. et al. // Adv. Mater. 2019. V. 31. P. 1808256. https://doi.org/10.1002/adma.201808256
- Boileau N.T., Cranston R., Mirka B. et al. // RSC Adv. 2019. V. 9. P. 21478. https://doi.org/10.1039/C9RA03648B
- 20. *Kazak A.V., Dubinina T.V., Kholodkov I.V.* // Liq. Cryst. Their Appl. 2019. V. 19. № 4. P. 88. https://doi.org/10.18083/LCAppl.2019.4.88
- Hirao A., Akiyama T., Okujima T. et al. // Chem. Commun. 2008. V. 39. P. 4714. https://doi.org/10.1039/B811674A
- 22. Kazak A.V., Marchenkova M.A., Dubinina T.V. et al. // New J. Chem. 2020. V. 44. P. 3833. https://doi.org/10.1039/C9NJ06041C
- Tolbin A.Yu., Dzuban A.V., Shestov V.I. et al. // RSC Adv. 2015. V. 5. P. 8239. https://doi.org/10.1039/C4RA15239E
- 24. Park J.H., Ravavar L., Kwak I. et al. // J. Phys. Chem. C. 2017. V. 121. P. 6721. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b13096
- Nikitin K.S., Polenov Yu.V., Kazak A.V. et al. // Crystallography Reports. 2020. V. 65. P. 779. https://doi.org/10.1134/S1063774520050156
- 26. *Fuhrhop J.-H.* // Langmuir. 2014. V. 30. P. 1. https://doi.org/10.1021/la402228g

- 27. Marfin Y.S., Usoltsev S.D., Kazak A.V. et al. // New J. Chem. 2020. V. 44. P. 19046. https://doi.org/10.1039/d0nj02855j
- 28. *Kazak A.V., Dubinina T.V., Chausov D.N. et al.* // Liq. Cryst. Their Appl. 2021. V. 21. № 1. P. 62. https://doi.org/10.18983/LCAppl.2021.1.62
- Marfin Y.S., Vodyanova O.S., Usoltsev S.D. et al. // Crystallography Reports. 2019. V. 64. P. 644. https://doi.org/10.1134/S1063774519040138
- Kolker A.M., Erokhin V., Borovkov N.Yu. // J. Phys. Chem. C. 2016. V. 120. P. 12706. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b04180
- 31. Hussain S.A., Dey B., Bhattacharjee D., Mehta N. // Heliyon. 2018. V. 4. https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2018.e01038
- Kazak A.V., Marchenkova M.A., Dubinina T.V., Chausov D.N. // J. Phys.: Conf. Ser. 2020. V. 1560. № 012034. https://doi.org/10.1088/1742-6596/1560/1/012034
- 33. Dubinina T.V., Paramonova K.V., Trashin S.A. et al. // Dalton Trans. 2014. V. 43. P. 2799. https://doi.org/10.1039/C3DT52726C
- Dubinina T.V., Piskovoi R.A., Tolbin A.Y. et al. // Russ. Chem. Bull. 2008. V. 57. P. 1912. https://doi.org/10.1007/s11172-008-0258-6
- Blinov L.M., Lazarev V.V., Palto S.P., Yudin S.G. // J. Exp. Theor. Phys. 2012. P. 691. https://doi.org/10.1134/S1063776112030016

ПОВЕРХНОСТЬ, ТОНКИЕ ПЛЕНКИ

УДК 681.7.036, 539.26, 539.232

ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО ОТЖИГА ПЛАСТИН НИОБАТА ЛИТИЯ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОТОНООБМЕННЫХ ВОЛНОВОДОВ

© 2022 г. А. В. Сосунов^{1,*}, И. В. Петухов¹, Александр А. Журавлев¹, Р. С. Пономарев^{1,2}, А. А. Мололкин^{3,4}, М. К. Кунева⁵

¹Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия ²Пермский федеральный исследовательский центр УрО РАН, Пермь, Россия

³Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС", Москва, Россия

 4 Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Φ НИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, Москва, Россия

⁵Институт физики твердого тела АН Болгарии, София, Болгария

*E-mail: avsosunov@psu.ru

Поступила в редакцию 01.02.2022 г.

После доработки 01.02.2022 г. Принята к публикации 22.02.2022 г.

С использованием структурных и оптических методов проведено комплексное исследование влияния предварительного отжига пластин ниобата лития *X*-среза производства Фомос-Материалы (Россия) на процесс формирования протонообменных планарных волноводов. Установлено, что предварительный гомогенизирующий отжиг вызывает снижение деформаций и плотности дислокаций в отожженных протонообменных волноводах. Показано, что структурно-фазовые превращения в процессе восстановительного отжига протекают быстрее для гомогенизированных образцов. Полученные результаты важны для производства фазовых и амплитудных модуляторов на основе ниобата лития со стабильными характеристиками.

DOI: 10.31857/S0023476122040166

введение

Кристаллы ниобата лития (**HЛ**) широко применяются в качестве материала для модуляторов фазы и амплитуды излучения [1]. Уникальные свойства НЛ выделяют его на фоне других оптических материалов, а именно коммерческая доступность, высокие электрооптические коэффициенты ($r_{33} = 32$ пм/В), высокая температура Кюри (1145°С), широкое окно прозрачности (0.35– 5.5 мкм), возможность формирования волноводных структур с помощью диффузии титана, протонного обмена, ионной имплантации и др. [2].

Одним из основных технологических методов создания волноводных структур в НЛ является протонный обмен (ПО) [3]. Суть метода состоит в частичном замещении ионов Li⁺ в кристаллической решетке НЛ протонами (H⁺). Глубина и свойства таких ПО-волноводов зависят от различных параметров: времени и температуры [4], источника протонов [5], свойств приповерхностного слоя НЛ [6] и его кристаллографической ориентации. Особенностями прямого ПО являются ступенчатый профиль показателя преломления волноводов и деградация электрооптических коэффициентов НЛ. Для увеличения глубины проникновения протонов, уменьшения внутренних напряжений и восстановления электрооптических коэффициентов проводят постобменный (восстановительный) отжиг [7, 8] при температурах 250—400°С. Восстановительный отжиг сопровождается чередой фазовых превращений с образованием стабильной α -фазы [9]. При этом профиль показателя преломления становится градиентным [10, 11]. Кроме того, оптические волноводы, полученные в результате ПО, являются поляризующими, что важно для их применения в волоконно-оптических гироскопах.

Практика показывает, что даже при номинально одинаковых условиях формирования волноводов их характеристики часто бывают разными в рамках одной партии пластин и даже на одной и той же пластине. Это объясняется наличием нарушенного приповерхностного слоя в кристалле, характеристики которого не отражают в техническом паспорте.

Известно, что структура приповерхностного слоя НЛ сильно отличается от остального объема кристалла [12, 13]. Эти изменения вызваны процессами резки, шлифовки и полировки пластин НЛ. Поэтому в приповерхностном слое повышается плотность точечных [13] и линейных дефектов [14], что приводит к неконтролируемому изменению результатов формирования волноводов и их нестабильности под действием различных внешних факторов. Все указанные факты требуют как создания методов входного контроля пластин НЛ на производстве фотонных интегральных схем, так и применения методов гомогенизации структуры кристалла в рамках одной пластины.

При изготовлении протонообменных канальных волноводов часто используется обработка плазмой для очистки поверхности НЛ от загрязнений, а также для травления жертвенных масок. В [15] показано, что при плазменной обработке поверхности НЛ происходит повышение дефектности приповерхностного слоя, что, в свою очередь, влияет на процесс ПО, вызывая образование обогащенных протонами фаз твердого раствора $Li_{1-x}H_xNbO_3$ (*X*-срез), увеличение внутренних напряжений в этих фазах и даже локальное растворение поверхности в тех местах, где концентрация протонов в поверхностных слоях максимальна. На *Z*-срезе кристалла подобных эффектов обнаружено не было.

Для повышения однородности и стабильности ПО-волноводов может использоваться термический отжиг в различных средах, предлагаемый в [16, 17]. Было показано, что контролируемый предварительный отжиг НЛ приводит к устранению различных дефектов кристаллической решетки, которые считаются одной из основных причин дрейфовых явлений в электрооптических модуляторах.

Таким образом, гомогенизирующий предварительный отжиг является перспективным методом повышения качества и однородности поверхности пластин НЛ. Целью данной работы является комплексное исследование структуры и оптических характеристик протонообменных планарных волноводов на предварительно отожженных пластинах НЛ производства Фомос-Материалы (Россия).

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследуемые образцы представляли собой шесть пластин конгруэнтного НЛ *X*-среза размером $10 \times 15 \times 1$ мм производства Фомос-Материалы (Россия), вырезанные из вейфера диаметром 76 мм. Формирование волноводов проводили по следующей методике. Половину пластин предварительно отжигали в воздушной атмосфере при температуре 500°С в течение 4 ч для повышения однородности (гомогенизации) приповерхностного слоя [17]. Далее все исследуемые образцы протонировали в закрытом циркониевом реакторе в расплаве бензойной кислоты при температуре 190°С в течение 2 ч. После этого все образцы отжигали при температуре 370°С в течение 6 ч

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 67 № 6 2022

(для выявления присутствия в волноводе низкотемпературной κ_1 -фазы [18]), а затем дополнительно проводили отжиг в течение 1.5 ч при той же температуре для получения стабильной α -фазы. На каждом этапе образцы тщательно промывали в ультразвуковой ванне с изопропанолом в течение 5 мин, а затем в дистиллированной воде еще в течение 5 мин.

Для визуализации структуры к₁-фазы на поверхности пластин НЛ использовали светлопольную оптическую микроскопию в поляризованном свете (Olympus MX61).

Рентгенофазовый анализ проводили с помощью двухкристального спектрометра ДРОН УМ-1. В качестве монохроматора использовали монокристалл бездислокационного Si, установленный в отражающее положение K_{β} -линии Со-излучения ($\lambda = 1.62075$ Å) от кристаллографической плоскости (111). Все измерения проводили при комнатной температуре, ускоряющем напряжении 30 кВ, анодном токе 10 мА и щели шириной 0.05 мм.

ИК-спектроскопию проводили с помощью фурье-спектрометра Spectrum Two (PerkinElmer) в диапазоне 1000–4000 см⁻¹ с разрешением 1.0 см⁻¹. Спектр поглощения получали в направлении, перпендикулярном полярной оси кристалла. Декомпозицию пиков проводили с помощью программы Fityk.

Профиль показателя преломления и глубину ПО-волноводов определяли методом призменного ввода [19]. Сначала вычисляли набор эффективных показателей преломления N_m на длине волны $\lambda_{\text{He-Ne}} = 632$ нм. Затем с использованием полученных значений N_m и обратного метода Вентцеля—Крамерса—Бриллюэна [20] восстанавливали профиль показателя преломления по глубине протонообменного волноводного слоя.

Плотность дислокаций на поверхности ПОслоев (α-фаза) определяли с помощью оптической микроскопии (Olympus BX51M) в режиме темного поля. Влажное селективное химическое травление осуществляли в расплаве гидроксида калия (KOH) с добавлением 35 мас. % гидроксида натрия (NaOH) в течение 2 мин с последующим погружением образцов в кипящую воду. Режим влажного селективного травления для всех образцов был идентичным.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе ПО ионы лития в кристалле НЛ замещаются ионами водорода (протонами) с образованием твердого раствора $Li_{1-x}H_xNbO_3$. Этот процесс можно описать формулой

$$LiNbO_3 + xH^+ \leftrightarrow H_xLi_{1-x}NbO_3 + xLi^+,$$
 (1)



Рис. 1. Нормированная интенсивность спектральных компонентов рентгеновской диффракции I/I_{max} как функция деформации ($\varepsilon = \Delta d/d$) кристаллической решетки НЛ после ПО.

где x — это концентрация протонов. В результате происходит увеличение необыкновенного показателя преломления Δn_e , а обыкновенный показатель преломления уменьшается [4]. Таким образом, происходит формирование волновода, в котором поддерживается только одна поляризация излучения, лежащая в плоскости пластины НЛ (для X- и Z-срезов), совпадающая по направлению с полярной осью кристалла с (*TE*-мода). Это позволяет использовать максимальный электрооптический коэффициент в НЛ (r_{33}).

Рассмотрим результаты исследования структуры и оптических свойств планарных ПО-волноводов с гомогенизирующим предварительным отжигом пластин НЛ на каждом этапе их формирования.

І этап: свойства волноводов после ПО. Исследования фазовой структуры образцов проводили с помощью рентгеноструктурного анализа (PCA) (рис. 1) и ИК-спектроскопии (рис. 2). На рис. 1 показана динамика формирования фаз в зависимости от гомогенизирующего предварительного отжига пластин НЛ. Деформации (є) кристаллической решетки НЛ (по смещению) рассчитывали по формуле Вульфа–Брэгга:

$$2d\sin\theta = n\lambda,\tag{2}$$

где n — порядок отражения, d — межплоскостное расстояние, θ — угол отражения. Выражая из формулы (2) межплоскостное расстояние d, с учетом смещения линий получаем

$$\varepsilon = \frac{\Delta d}{d},\tag{3}$$

где Δd — разница межплоскостных расстояний ПО-фазы и исходного НЛ. Это выражение справедливо для малых изменений Δd , т.е. для $\varepsilon \ll 1$.

Декомпозиция кривой с помощью распределения Лоренца указывает на скачкообразное изменение деформаций кристаллической решетки и концентрации протонов. Рассчитанные величины относительных деформаций каждой фазы практически одинаковые до и после предварительного отжига, за исключением подпика 2 (табл. 1), который согласно структурно-фазовой диаграмме [21] отвечает за β_2 -фазу. При этом для всех исследуемых кристаллов НЛ наблюдается снижение интегральной интенсивности (S) спектральных компонентов фаз в среднем в 2 раза (табл. 1). То есть количество протонов, занимающих позиции в междоузлиях [22, 23], а не в кислородных плоскостях [24], снижается после проведения предварительного отжига. Междоузельные протоны обладают высокой степенью подвижности. Увеличение концентрации междоузельных протонов приводит к более высоким напряжениям и деформациям в кристаллической решетке НЛ. Этот эффект связан с приповерхностным слоем (до 20 мкм) НЛ, который либо насыщен дефектами структуры [14], места которых могут занимать дополнительные протоны, либо таких позиций существенно меньше за счет гомогенизации этого слоя и поверхности кристалла. Таким образом, для повышения стабильности и долговременной работы ПО-волноводов необходимо добиваться снижения внутренних напряжений.



Рис. 2. ИК-спектр образца с предварительным отжигом подложки НЛ после ПО.

По данным РСА и модовой спектроскопии были идентифицированы кристаллические фазы β_1 и β_2 на поверхности пластины с помощью структурно-фазовой диаграммы [21]. Эти результаты также подтверждены с помощью ИК-спектроскопии, данные которой (рис. 2) после ПО полностью согласуются с результатами РСА в части фазового состава. Был обнаружен поляризованный перпендикулярно полярной оси кристалла максимум при 3508 см⁻¹, что соответствует β_1 -фазе, и 3252 см⁻¹ для β_2 -фазы [25].

Результаты модовой спектроскопии (рис. 3) не демонстрируют какой-либо существенной разницы в оптических характеристиках волноводов до и после гомогенизирующего предварительного отжига. Профиль показателя преломления $\Delta n_e(h)$ по глубине (*h*) волноводного слоя имеет ступенчатый вид с глубиной $\delta = 1.60 \pm 0.01$ мкм. Приращение показателя преломления (Δn_e) на поверхности НЛ после предварительного отжига увели-

чивается с 0.1127 ± 0.0002 до 0.1135 ± 0.0002 . Несколько большее значение Δn_e на поверхности волновода после предварительного отжига, вероятно, связано с тем, что снижение концентрации дефектов поверхностного слоя замедляет диффузию протонов вглубь кристалла.

П этап: свойства волноводов после восстановительного отжига. Восстановительный отжиг необходим для снятия высоких внутренних напряжений после ПО, а также для повышения электрооптических коэффициентов НЛ. В процессе восстановления структуры НЛ происходит цепочка фазовых превращений. Последовательность фазовых превращений при отжиге ПО-слоев, сформированных на кристаллах НЛ (*X*-срез), будет следующей: β_1 , β_2 -фазы $\rightarrow \kappa_2$ -фаза $\rightarrow \kappa_1$ -фаза $\rightarrow \alpha$ -фаза [18]. Особенностью фазовых превращений на *X*-срезе кристалла НЛ является то, что превращение κ_2 -фазы в κ_1 -фазу происходит через образование частиц κ_1 -фазы (образующих моду-

Таблица 1. Деформации (ε) и интегральные интенсивности (*S*) компонентов дифракционного спектра протонообменных фаз (рис. 1)

Компонента	ε, 1	0 ⁻³	<i>S</i> , 10 ⁻⁵ , отн. ед.		
спектра	Предварительный отжиг НЛ	Исходный НЛ	Предварительный отжиг НЛ	Исходный НЛ	
1	2.8	2.9	5.7	9.3	
2	5.2	6.0	1.3	6.7	
3	8.2	8.1	2.7	6.2	
4	9.2	9.2	2.0	3.2	



Рис. 3. Профиль показателей преломления волноводов после ПО с предварительным отжигом подложки и без него.

лированные структуры), а не слоя данной фазы. Поскольку для κ_2 -фазы характерны высокие внутренние напряжения, а напряжения для κ_1 фазы почти на порядок меньше [9], в процессе отжига происходит релаксация напряжений за счет образования некогерентных границ раздела между κ_2 - и κ_1 -фазами. Образование межфазных границ приводит к образованию дополнительных дефектов структуры.

Для визуальной оценки распределения в ПОслое к₁-фазы восстановительный отжиг проводили в два этапа. Сначала все образцы отжигали в течение 6 ч с последующим дополнительным отжигом в течение еще 1.5 ч. На рис. 4 представлены микрофотографии поверхности протонированного НЛ после 6 ч отжига, на которых частицы к₁-фазы распределены в ПО-слое, состоящем из α-фазы. Сравнение микрофотографий указывает на меньшее количество выделений к₁-фазы на образцах, подвергнутых предварительному отжигу. Следовательно, в данном случае структурнофазовые превращения происходят с большей скоростью, что может быть обусловлено несколько меньшими напряжениями в поверхностных слоях после ПО благодаря предварительному отжигу образцов.

Деформации кристаллической решетки после восстановительного отжига вычисляли не по смешению линий, а по уширению лифракционных максимумов. Экспериментальная ширина максимума B зависит как от физического уширения b, так и от инструментального уширения Ф: $B^2 = b^2 + \omega^2$. Физическое уширение дифракционных максимумов связано с размером областей когерентного рассеяния через формулу Селякова и деформациями кристаллической решетки. Экспериментально вычисляя брэгговские углы отражения θ_1 и θ_2 и полуширину дифракционных максимумов (FWHM) B_1 и B_2 от двух порядков отра-Х-среза жений для ΗЛ (110)И (220)соответственно, были рассчитаны деформации



Рис. 4. ИК-спектр гомогенизированного образца НЛ после 7.5 ч постобменного отжига.



Рис. 5. Поверхность НЛ после 6 ч восстановительного отжига: исходный (а) и после гомогенизирующего предварительного отжига (б).

(по уширению максимумов) кристаллической решетки НЛ по формуле [26]:

$$\varepsilon^{2} = \frac{cb_{1}^{2}B_{2} - b_{2}^{2}B_{1}}{16 \operatorname{tg}^{2} \theta_{1}(cB_{2} - tB_{1})},$$
(4)

где $t = \frac{\mathrm{tg}^2 \,\theta_2}{\mathrm{tg}^2 \,\theta_1}, \ c = \frac{\cos \theta_1}{\cos \theta_2}, \ b_{\mathrm{l},2}^2 = B_{\mathrm{l},2}^2 - \varphi_{\mathrm{l},2}^2$ (эталона).

В качестве эталона в данной работе использовали пластины НЛ производства Фомос-Материалы в исходном состоянии после поставки без какихлибо дополнительных вмешательств. Дифракционные кривые от второго порядка отражений (220) в данной работе не представлены. В результате расчетов деформации кристаллической решетки составили $\varepsilon = 3.1$ и 3.8×10^{-4} для НЛ с гомогени-



Рис. 6. Профиль показателя преломления волноводов Δn_{ρ} после восстановительного отжига.

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 67 № 6 2022

зирующим предварительным отжигом и без него соответственно. Полученная разница находится за пределами погрешности измерений, которая составляет ~10%. Таким образом, наблюдается заметное снижение деформаций кристаллической решетки НЛ после восстановительного отжига за счет гомогенизации структуры образцов. На рис. 1 показано, что после восстановительного отжига β-фазы отсутствуют (сплошная линия), но кристаллическая решетка не восстанавливается полностью. Происходит уширение дифракционного максимума кристалла НЛ. Протоны проникают вглубь кристалла, занимая свободные позиции в кристаллической решетке НЛ, формируя высокостабильную α-фазу. Полученные результаты подтверждаются данными ИК-спектроскопии. Неполяризованный широкий максимум при 3252 см⁻¹ после восстановительного отжига исчезает (рис. 5), но появляется максимум при 3484 см^{-1} , что по данным [27] соответствует однородной α-фазе.

Известно [28], что форма ямок травления для пластин НЛ Х-среза имеет ромбическую форму. В результате влажного селективного травления были выявлены ямки травления (рис. 6) на поверхности Х-среза пластин НЛ в виде сильно вытянутых и искаженных ромбов с длинными осями, параллельными кристаллографическому направлению [0111]. Искажение формы ямок травления также связано с деформацией кристаллической решетки в приповерхностном слое пластин НЛ. Расчет плотности ямок травления (дислокаций) на поверхности планарного ПО-волновода указывает на снижение с 8×10^4 до 5×10^4 см⁻² после предварительного гомогенизирующего отжига. Таким образом, снижение концентрации протонов в ПО-слоях после предварительного отжига пластин, обнаруженных с помощью рентгеновского анализа, можно объяснить снижением



Рис. 7. Ямки травления на поверхности ПО-слоя (α-фаза) на пластинах НЛ до (слева) и после (справа) предварительного отжига в темном поле.

плотности дефектов и дислокаций в приповерхностном слое НЛ. Снижение плотности дефектов и дислокаций приводит в конечном счете к меньшим деформациям Li_{1-x}H_xNbO₃-слоев после постобменного отжига.

По результатам модовой спектроскопии глубина волновода после постобменного отжига увеличивается с 1.6 до 6-7 мкм. При этом для образцов с гомогенизирующим предварительным отжигом наблюдается небольшое снижение Δn_e на поверхности пластин НЛ (рис. 6). Профили показателя преломления имеют градиентное распределение. Наблюдаемое небольшое снижение Δn_e на поверхности НЛ не является критическим, а находится в допустимом технологическом диапазоне. Тем не менее снижение деформаций и, соответственно, числа протонов, находящихся вне кислородных плоскостей в кристаллической решетке НЛ, будет положительно влиять на стабильность работы таких волноводов под действием различных внешних факторов (температура, электрические поля и т.д.). Кроме того, существует проблема дрейфа рабочей точки интегральнооптических схем, которая со стороны материальных (физических) параметров устройства может быть решена предложенным в данной работе способом. Различные технологические проблемы. связанные со взаимодействием поверхности НЛ и других материалов (металлических электродов, процесса травления, нанесения фоторезиста и т.д.), могут быть решены путем ее гомогенизации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках работы было проведено исследование гомогенизирующего предварительного отжига пластин НЛ на характеристики волноводных структур после ПО и постобменного отжига. Показано, что после ПО образуются β₁- и β₂-фазы. Методом рентгенофазового анализа показано, что гомогенизирующий предварительный отжиг приводит к снижению интегральной интенсивности спектральных компонентов двух β -фаз после ПО. Показано, что после постобменного отжига деформации и плотность дислокаций кристаллической решетки НЛ снижаются для предварительно гомогенизированных образцов.

Данные модовой спектроскопии исследуемых образцов на всех этапах протонного обмена показывают очень близкие результаты. Так как в данной работе исследования проводили на планарных волноводах, то существенные различия могут быть обнаружены для канальных волноводов, что касается их оптических потерь и стабильности работы.

Полученные результаты расширяют понимание процессов, происходящих в ходе протонного обмена и постобменного отжига в зависимости от состояния поверхности кристалла НЛ. Кроме того, полученные результаты имеют практическую ценность при изготовлении стабильных модуляторов фазы и амплитуды излучения для систем навигации, сенсоров и телекоммуникаций.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Пермского края, договор № С-26/848 (исследование образцов), и госзадания № 121101300016-2 (изготовление образцов).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Wooten E., Kissa K., Yi-Yan A. // Sel. Top. Quant. Electron. 2000. V. 6. P. 69. https://doi.org/10.1109/2944.826874
- 2. Arizmendi L. // Phys. Status Solidi. 2004. V. 201. P. 253. https://doi.org/10.1002/pssa.200303911

- Suchoski P.G., Findakly T.K., Leonberger F.J. // Opt. Lett. 1988. V. 13. P. 1050. https://doi.org/10.1364/OL.13.001050
- Korkishko Yu.N., Fedorov V.A., Feoktistova O.Y. // J. Lightwave Technol. 2000. V.18. № 4. P. 562.
- Korkishko Yu.N., Fedorov V.A. // IEEE J. Select. Top. Quant. Electron. 1996. V. 2. № 2. P. 187.
- Сосунов А.В., Пономарев Р.С., Мушинский С.С. и др. // Кристаллография. 2020. Т. 65. № 5. С. 818. https://doi.org/10.31857/S0023476120050227
- Yi-Yan A. // Appl. Phys. Lett. 1983. V. 42. P. 633. https://doi.org/10.1063/1.94055
- Vohra S.T., Mickelson A.R., Asher S.E. // J. Appl. Phys. 1989. V. 66. № 11. P. 5161. https://doi.org/10.1063/1.343751
- 9. Коркишко Ю.Н., Федоров В.А. // Кристаллография. 1999. Т. 44. № 2. С. 271280.
- 10. *De. Micheli M., Botineau J., Neveu S. et al.* // Opt. Lett. 1983. V. 8. № 2. P. 114. https://doi.org/10.1364/OL.8.000114
- 11. *Bortz M.L., Fejer M.M.* // Opt. Lett. 1991. V. 16. P. 1844. https://doi.org/10.1364/OL.16.001844
- Gruber M., Leitner A., Kiener D. et al. // Mater. Des. 2018. V. 153. P. 221. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.04.082
- Galinetto P., Marinone M., Grando D. et al. // Opt. Laser Eng. 2007. V. 45. P. 380. https://doi.org/10.1016/j.optlaseng.2005.05.007
- 14. Ponomarev R.S., Sosunov A.V., Semenova O.R. et al. // J. Phys.: Conf. Ser. 2021. V. 2086. P. 012031. https://doi.org/10.1088/1742-6596/2086/1/012031
- Mushinsky S., Petukhov I., Kichigin V. et al. // IEEE 22nd International Conference of Young Professionals in Electron Devices and Materials (EDM). 2021. P. 283. https://doi.org/10.1109/EDM52169.2021.9507647

- Muller H.G., Stapleton A.D., Foran B.J. et al. // J. Appl. Phys. 2011. V. 110. P. 033539. https://doi.org/10.1063/1.3622335
- Sosunov A., Ponomarev R., Semenova O. et al. // Opt. Mater. 2019. V. 88. P. 176. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.11.018
- Mushinsky S.S., Petukhov I.V., Permyakova M.A. et al. // Ferroelectrics. 2019. V. 541:1. P. 105. https://doi.org/10.1080/00150193.2019.1574651
- Onodera H., Awai I., Ikenoue J. // Appl. Opt. 1983.
 V. 22. P. 1194. https://doi.org/10.1364/AO.22.001194
- 20. White J.M., Heidrich P.F. // Appl. Opt. 1976. V. 15. P. 151. https://doi.org/10.1364/AO.15.000151
- Коркишко Ю.Н., Федоров В.А. // Журн. техн. физики. 1999. Т. 69. № 3. С. 47.
- De Micheli M., Li M.J., Ostrowsky D.B. et al. // J. Lightwave Technol. 1986. V. LT-4. P. 743. https://doi.org/10.1109/JLT.1986.1074799
- Herrington J.R., Dischler B., Rauerber A., Schneider J. // Solid State Commun. 1973. V. 12. P. 351. https://doi.org/10.1016/0038-1098(73)90771-0
- 24. *Köhler T., Mehner E., Hanzig J. et al.* // J. Solid State Chem. 2016. V. 244. P. 108. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2016.09.017
- Kuneva M., Christova K., Tonchev S. // J. Phys.: Conf. Ser. 2012. V. 398. P. 012047. https://doi.org/10.1088/1742-6596/398/1/012047
- 26. *Китайгородский А.И*. Рентгеноструктурный анализ. М.; Л.: Гос. изд-во техн.-теор. лит. 1950. 650 с.
- 27. Kostritskii S.M., Korkishko Y.N., Fedorov V.A. et al. // Ferroelectrics Lett. 2020. V. 47: 1–3. P. 9. https://doi.org/10.1080/07315171.2020.1799627
- Nassau K., Levinstein H.J., Loiacono G.M. // J. Phys. Chem. Solids. 1966. V. 27. № 6–7. P. 983. https://doi.org/10.1016/0022-3697(66)90070-9

_____ НАНОМАТЕРИАЛЫ, __ КЕРАМИКА

УДК 539.25:539.26:54.01

СТРУКТУРА НАНОКОМПОЗИТОВ С БИМЕТАЛЛИЧЕСКИМИ НАНОЧАСТИЦАМИ Сu–Ni, ПОЛУЧЕННАЯ ХИМИЧЕСКИМ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ

© 2022 г. И. Ю. Исаева¹, Г. Ю. Остаева¹, Е. А. Елисеева¹, А. Л. Головин², А. Л. Васильев^{2,3}

¹ Московский автомобильно-дорожный государственный технический университет (МАДИ), Москва, Россия ² Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ "Кристаллография и фотоника РАН", Москва, Россия ³ Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", Москва, Россия

> **E-mail: a.vasiliev56@gmail.com* Поступила в редакцию 07.04.2022 г. После доработки 13.04.2022 г. Принята к публикации 13.04.2022 г.

Химическое восстановление в водном растворе полимера – один из сравнительно доступных методов синтеза композитов на основе наночастиц Cu/CuO_x. Представлены результаты исследований микроструктуры и состава композитов наночастиц на основе биметаллических соединений Cu и Ni, полученных химическим восстановлением в водном растворе полимера, методами просвечивающей электронной микроскопии, просвечивающей растровой электронной микроскопии и энергодисперсионного рентгеновского микроанализа в сочетании с рентгенофазовым анализом. Исследования, проведенные в золе и в высушенном порошке, показали, что в золе содержатся дендритные структуры, состоящие из округлых поликристаллических наночастиц размером 20–80 нм, которые в свою очередь состоят из кристаллитов оксидов меди. Порошок, полученный после центрифугирования и сушки, представляет собой относительно большие конгломераты наночастиц размером более 200 нм, состоящих из кристаллитов ГЦК-Cu, Cu₂O, моноклинной фазы CuO и ГЦК-NiO. Кристаллиты Cu₂O в основном занимают внутреннюю часть наночастиц, а CuO – внешнюю. Полученные композиты могут использоваться как катализаторы. Спектр их применения более широкий, чем катализаторов на основе меди.

DOI: 10.31857/S0023476122060108

ВВЕДЕНИЕ

Катализаторы, изготовленные из распространенных недорогих металлов, в частности на основе меди или ее оксидов, чрезвычайно привлекательны как альтернатива дорогим редкоземельным и благородным металлам, используемым в процессах химического синтеза, производстве и хранении энергии и многих других коммерческих и научных процессах. Синтезу и каталитическим свойствам наночастиц на основе Си посвящены подробные обзоры [1-3], а также ряд относительно недавних исследовательских работ [4-6]. Отмечено, что наночастицы Си при их использовании в качестве катализатора обладают низкой токсичностью, хорошей биосовместимостью, проявляют фотокаталитические свойства. Еще более эффективны двухкомпонентные наночастицы на основе меди и никеля и/или их оксидов, которые расширяют диапазон каталитических свойств, а соответственно, и область применения [7-16].

Один из сравнительно доступных методов синтеза композитов на основе наночастиц Cu/CuO_x – химическое восстановление в водном растворе полимера [17-23]. Исследование микроструктуры таких систем показало, что этот метод позволяет контролировать размеры наночастиц и выбирать размерный диапазон при синтезе. В [21, 22] методами рентгенофазового анализа (РФА) и электронной дифракции были определены кристаллические фазы сформированных наночастиц -ГЦК-Си или кубической фазы Си₂О. Кроме монофазных наночастиц ГЦК-Си или оксидов меди были синтезированы наночастицы типа ядрооболочка [17], у которых ядро представлял ГЦК-Си, а оболочку – аморфный слой оксида меди. Дальнейшие экспериментальные исследования [21, 22] показали, что метод синтеза наночастиц, стабилизированных полимером, применим и для формирования наночастиц на основе биметаллических соединений Си и Ni. Метод химического восстановления в водном растворе полимера относительно дешев, не требует высокотехнологичного оборудования. В большинстве работ, посвященных синтезу и исследованиям микроструктуры наночастиц на основе Cu-Ni, полученных различными методами [24-31], включая химическое восстановление в растворе [25-28, 30], представлены морфологические характеристики частиц, в первую очередь их размеры, а также интегральный химический состав и структура, определенные в основном методами энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (ЭРМ) и РФА. Наиболее подробные исследования наночастиц на основе Cu-Ni/CuO_x-NiO_x представлены в [30]. Комплексом метолов, включающих РФА, электронную лифракцию и электронную микроскопию высокого разрешения, был выявлен набор фаз, которые присутствуют в образцах после термического окисления при 400°С на воздухе в течение 1 ч. В зависимости от соотношения содержания меди и никеля в составе образцов обнаружены: при высоком содержании Ni – ГЦК-Ni, ГЦК-Си и ГЦК-NiO; при одинаковом содержании Ni и Cu – ГЦК-Ni, ГЦК-Cu, ГЦК-NiO и моноклинная фаза CuO. Полученные изображения методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) высокого разрешения (ВРПЭМ) указывают на уменьшение параметров кристаллической решетки моноклинная фаза CuO из-за замещения атомов Cu меньшими по размеру атомами Ni. Отметим, что в [30] сформированы и исследованы не единичные частицы, а кластеры, состоящие из большого (более 100) количества "слипшихся" наночастиц. Такая микроструктура препятствует подробным исследованиям не только морфологии и распределения элементов, но и кристаллической структуры методами электронной микроскопии и микроанализа. Кластеры наночастиц исследованы и в большинстве цитированных выше работ (кроме [26]). Таким образом, подробные результаты исследования кристаллической структуры и состава нанокомпозитов на основе наночастиц Cu-Ni/CuO_x-NiO_x пока опубликованы не были. Более того, не представлены исследования микроструктуры наночастиц на основе Cu-Ni/CuO_x-NiO_x, синтезированных химическим восстановлением в водном растворе полимера. Настоящая работа заполняет этот пробел и представляет результаты исследований состава и структуры нанокомпозита на основе Си и Ni, полученного химическим восстановлением в водном растворе полимера, методами ПЭМ, просвечивающей растровой электронной микроскопии (ПРЭМ) и ЭРМ в сочетании с РФА.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Пятиводный сульфат меди(II) и семиводный сульфат никеля (квалификации XЧ, "Реахим", РФ), трет-бутиламин-боран (ТВАВ) (98.7%, Авиабор,

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 67 № 6 2022

РФ) и поливинилпирролидона (ПВП) (Sigma-Aldrich, $Mn = 55 \times 10^3$) использовали без дополнительной очистки. Воду дистиллировали дважды. Восстановление ионов меди проводили с помощью ТВАВ при комнатной температуре на возлухе. Рассчитанное количество свежеприготовленного раствора восстановителя добавляли в водный раствор, содержащий соли меди и никеля (от 0.01 до 0.02 моль/л) и ПВП (от 0.01 до 0.02 осново-моль/л). Концентрацию восстановителя в реакционной смеси варьировали от 0.01 до 0.02 моль/л. После окончания реакции полученный золь разделяли центрифугированием (3400 об./мин, 45 мин) и высушивали на воздухе при комнатной температуре. Методами ПЭМ, ПРЭМ и ЭРМ раздельно исследовали золь и высушенный осадок в виде порошка. Раствор и порошок наносили на золотую сетку с микродырчатой или ультратонкой углеродной пленкой. Исследование образцов проводили в ПЭМ/РЭМ Osiris (Thermo Fisher Scientific, США), оборудованном высокоугловым кольцевым темнопольным детектором (ВКТД) (Fischione, США) и рентгеновским энергодисперсионным спектрометром Super X (ChemiSTEM, Bruker, США) при ускоряющем напряжении 200 кВ.

Осадок исследовали методом РФА на дифрактометре Rigaku Miniflex 600 (Rigaku Corporation, Япония) с использованием Си K_{α} -излучения (40 кВ, 15 мА, Ni K_{β} -фильтр) в угловом диапазоне 2 θ = 10°–80° с шагом 0.02° и скоростью 0.5 град/мин. Размер пучка, падающего на образец, задавали горизонтальная и вертикальная щели – 10 мм и 1.25° соответственно. Идентификацию фаз и оценку их количественного состава (метод RIR – Reference Intensity Ratio) выполняли с помощью программного обеспечения PDXL (Rigaku Corporation, Япония) с использованием базы данных ICDD PDF-2 (2017).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

ПЭМ/ПРЭМ/ЭРМ-исследование золя из раствора. Светлопольное ПРЭМ-изображение наночастиц образца, подготовленного осаждением золя на сетку в электронном микроскопе, представлено на рис. 1а. Частицы округлой формы размером 20-80 нм связаны в цепочки и образуют дендритную микроструктуру. Полимерная составляющая на таких изображениях не проявляется, хотя при других условиях контраста/яркости ее можно заметить. Увеличенное темнопольное ВКТД ПРЭМ- и светлопольное ПРЭМ-изображения представлены на рис. 1б, 1в соответственно. Характер контраста на этих изображениях свидетельствует о том, что наночастицы, которые выглядят округлыми на рис. 1а, представляют собой конгломераты более мелких кристаллитов, размеры которых находятся в диапазоне 5-10 нм.



Рис. 1. Изображение частиц золя образца: а – светлопольное ПЭМ, б – светлопольное ПРЭМ, в – темнопольное ВКТД ПРЭМ. Стрелками показаны поры.

На темнопольных ПРЭМ-изображениях (рис. 16) в центре округлых частиц часто проявляются темные пятна, а на светлопольных ПРЭМ-изображениях, соответственно, — светлые пятна (показаны стрелками на рис. 16, 1в), которые указывают на поры в этих областях.

Результаты элементного картирования, проведенного методом ЭРМ, приведены на рис. 2. Карты распределения однозначно указывают на то, что основной элемент наночастиц – Си, причем карты распределения Си полностью соответствуют областям светлого контраста на темнопольных ВКТД ПРЭМ-изображениях. Распределение Ni аналогично распределению Си, но в отдельных областях (часть из которых показана стрелками на карте распределения Ni) совпадения между Cu и Ni нет. Распределение О практически совпадает с распределениями Cu и Ni, поэтому можно предположить, что частицы представляют собой оксиды меди и никеля. Комбинированные карты распределения Cu-Ni (рис. 2) указывают на отсутствие классической морфологии ядро CuO_xоболочка NiO. Обнаружены только единичные кристаллиты NiO, которые ассоциируются с частицами Cu/CuO_x. Небольшая часть кристаллитов Ni/NiO_x найдена между кристаллитами Cu/CuO_x, но они, возможно, расположены на поверхности конгломератов. Углерод (по-видимому, полимер) распределен относительно равномерно в пределах групп наночастиц.

Результаты ЭРМ одиночных наночастиц с размером пробы на образце в пределах 1 нм показывают значительный разброс содержания Си в пределах 13-50, Ni 2-5, О 12-24 и С 10-60 ат. %. Диапазоны содержания этих элементов получены в результате исследования состава пяти частиц. Два характерных спектра приведены на рис. 3. Содержание Си и О указывает на то, что наночастицы представляют собой или низшие оксилы меди. или все-таки частицы с ядром Си и оболочкой CuO. Кроме этого, подтверждаются предположения о присоединении к некоторым наночастицам Cu/CuO_x меньших по размерам наночастиц NiO. Содержание Ni и Cu в наночастице, спектр которой представлен на рис. 2а, составляет 4.5 и 13 ат. % соответственно. Появление пика S на рис. 3б (содержание S 3 ат. %) объясняется следами прекурсора.

Фазовый состав и кристаллическая структура наночастиц были исследованы методом электронной дифракции. Характерная электронограмма группы наночастиц и спектр, полученный радиальным усреднением электронограммы, представлены на рис. 4а, 46 соответственно. На электронограмме отчетливо проявляется кольцо, соответствующее межплоскостному расстоянию 0.25 нм (показано стрелкой), которое может соответствовать отражениям от плоскостей {111} соединения Cu₂O ($d_{111} = 0.246$ нм [32]) и/или от плоскостей {002} (d = 0.253 нм) и ($\overline{111}$), ($\overline{111}$),



Рис. 2. Темнопольное ВКТП ПРЭМ-изображение и результаты элементного картирования Cu, Ni, O, C и Cu+Ni.



Рис. 3. ЭРМ-спектры наночастиц с содержанием Ni: а – относительно высоким, б – низким.

(111), (111) (для всех d = 0.252 нм) соединения CuO с моноклинной элементарной ячейкой [33]. Кроме двух оксидов меди на спектре распределения интенсивностей показаны максимумы, соответствующие отражениям от плоскостей соединения NiO [34]. Так, в области спектра, отвечающей самому интенсивному пику 200 ГЦК-NiO с межплоскостным расстоянием d = 0.208 нм, проявляется слабый пик.

Исследования наночастиц, проведенные методом ВРПЭМ, подтверждают присутствие оксидов меди и никеля. Анализ ряда изображений

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 67 № 6 2022

кристаллических решеток наночастиц, одно из которых приведено на рис. 5а, показывает периодичность и углы между плоскостями, характерные для Cu₂O, моноклинной фазы CuO и ГЦК-NiO. Это подтверждено анализом двумерных спектров Фурье (рис. 5в, 5д, 5ж) различных областей наночастицы — кристаллитов, выделенных квадратами с номерами 1-3 на рис. 5а, увеличенное изображение которых представлено на рис. 5б, 5г, 5ж. Исследования методом ВРПЭМ полностью подтвердили полученные методом ПРЭМ данные о том, что наночастицы представляют собой поликристаллы размером 5–10 нм.



Рис. 4. Электронограмма группы наночастиц (а) и соответствующий спектр, полученный радиальным усреднением (б). Стрелкой показано кольцо, соответствующее межплоскостному расстоянию 0.25 нм.

Малые размеры и наложения кристаллитов на ВРПЭМ-изображениях наночастиц, проявляющиеся в виде муара, значительно затрудняют фазовый анализ материала. Но проведенные исследования нескольких наночастиц дают основания утверждать, что ближе к периферическим областям чаше встречаются зерна со структурой CuO (моноклинная сингония, пр. гр. С2/с, а = = 0.46837(5), b = 0.34226(5), c = 0.51288(6) HM, $\beta =$ = 99.54(1)° [33]). Так, на рис. 5г представлено ВРПЭМ-изображение кристаллической решетки зерна CuO в проекции на плоскость (112) и соответствующий двумерный спектр Фурье (рис. 5д). Ближе к центральным областям встречаются зерна Cu₂O (кубическая сингония, пр. гр. $Pn\overline{3}m$, a == 0.427 нм [32]). ВРПЭМ-изображение одного из зерен Си₂О в проекции на плоскость (101) после фильтрации и соответствующий двумерный спектр Фурье приведены на рис. 56, 5в. Двумерный спектр Фурье с кольцами (рис. 1а, вставка) однозначно свидетельствует об отсутствии текстуры кристаллитов оксидов меди, формирующих наночастицы. Кроме оксидов меди в периферических областях наночастиц встречаются зерна ГЦК-NiO (пр. гр. $Fm\overline{3}m$, a = 0.41762 нм [34]). ВРПЭМ-изображение одного такого зерна в проекции на плоскость (011) представлено на рис. 5е, а соответствующий двумерный спектр Фурье - на рис. 5ж.

ПЭМ/ПРЭМ/ЭРМ высушенного порошка. Образцы высушенного порошка, нанесенного на сетку в электронном микроскопе, представляли собой относительно большие конгломераты "слипшихся" наночастиц размером более 200 нм. Прозрачными для электронов областями оказались только края таких конгломератов. Одно из ВРПЭМ-изображений края конгломерата представлено на рис. 6а. Анализ изображений и ЭРМ

показали, что микроструктура конгломератов вблизи края близка к микроструктуре наночастиц золя, а именно представляет собой группы кристаллитов Cu₂O, моноклинной фазы CuO и ГЦК-NiO. Можно заметить, что размеры кристаллитов в конгломератах высушенного порошка изменились в большую сторону по сравнению с кристаллитами в наночастицах золя. Так, на рис. 6а квадратом показан ограненный кристалл Cu₂O с продольным размером более 20 нм, увеличенное изображение которого приведено на рис. 6б, а двумерный спектр Фурье, однозначно указывающий на принадлежность кристаллической решетки соединению Cu₂O в ориентации, параллельной [011], – на рис. 6в. Отметим, что рефлексы 100 в спектре Фурье появились как результат двойной дифракции. В [35] обсуждается вопрос о том, как морфология кристаллов Си₂О зависит от условий формирования, а именно температуры, длительности синтеза и концентрации полимера. Обнаружено, что формированию октаэдрических частиц Cu₂O с гранями, параллельными {111}, способствует высокая концентрация полимера ПВП (выше 4.5 ммоль), а кубических кристаллов с гранями, параллельными {100}, - низкая концентрация полимера (0.5 ммоль), причем время реакции и температура не оказывают существенного влияния на морфологию кристаллов. В исследуемых в настоящей работе образцах форма кристаллитов Cu₂O представляет собой комбинацию призмы с пирамидой. Равномерный характер контраста призмы позволят предположить, что ее грани параллельны плоскостям {100}. В свою очередь, грани пирамиды параллельны плоскостям {111}, причем относительная площадь поверхности призмы больше. Таким образом, можно предположить, что в процессе синтеза полимер взаимодействует со свободными поверхно-



Рис. 5. ВРПЭМ-изображение наночастиц золя (а), квадратами и цифрами выделены зерна Cu₂O (*1*), CuO (*2*), ГЦК-NiO (*3*), показаны их увеличенные изображения (б, г, е) и соответствующие двумерные спектры Фурье (в, д, ж). На вставке – двумерный спектр Фурье от всех зерен, изображенных на рисунке.



Рис. 6. ВРПЭМ-изображение края конгломерата кристаллитов высушенного образца (а), квадратом выделен кристалл Cu₂O, показаны его увеличенное изображение (б) и соответствующий двумерный спектр Фурье (в).

стями растущих кристаллов Cu₂O и его концентрация неоднородно распределена по образцу.

Методами ПЭМ, электронной дифракции и ЭРМ обнаружить кристаллиты Си или Ni не удалось. Возможно, они находятся в объеме конгломератов наночастиц, но, как было отмечено выше, их выявление из-за малых размеров и суперпозиции оказалось невозможным. Поэтому был применен метод РФА.

РФА. Дифрактограмма образца представлена на рис. 7. Отчетливо видны пики при значениях 20: 12.2°, 36.5°, 38.6°, 43.3°, 50.5°, 61.4°, 74.2°. Идентификация полученных экспериментальных данных с использованием базы порошковых дифракционных данных Powder Diffraction File (PDF) показала следующие фазы в исследуемом образце: медь (ГЦК-Си) - PDF 01-085-1326, пр. гр. *Fm*3*m*, *a* = 0.3615 нм [36]; куприт (Cu₂O) – PDF 01-078-2076, пр. гр. *Рn*3*m*, *a* = 0.4267 нм [37]; оксид меди (м-CuO) - PDF 01-089-2530, пр. гр. C2/c, a = 0.46839, b = 0.34734, c = 0.51226 HM, $\beta = 99.73^{\circ}$ [38] и оксид никеля (ГЦК-NiO) – PDF 01-089-7130, пр. гр. $Fm\overline{3}m$, a = 0.41944 нм [39]. На рис. 7 сопоставлены значения углов 20 и интенсивностей пиков дифрактограммы исследуемого образца и стандартных образцов (PDF). Сравнивая интенсивности рефлексов, можно

оценить массовое соотношение фаз в образце. Однако вследствие того, что рефлексы каждой из фаз накладываются (метод RIR весьма чувствителен к наложению рефлексов) и формируют суммарную интенсивность, однозначно идентифицировать и оценить процентное соотношение нельзя. Так, предполагая наличие четырех фаз (ГЦК-Си, Си₂О, СиО, ГЦК-NiO), т.е. интерпретируя суммарную интенсивность вблизи значения $2\theta = 43^{\circ}$ как наложение трех рефлексов: ГЦК-Си 111 $2\theta = 43.3^{\circ}$, Cu₂O 200 $2\theta = 42.3^{\circ}$, ГШК-NiO 200 $2\theta = 43.1^{\circ}$ и вблизи $2\theta = 36.5^{\circ}$ как сумму четырех рефлексов Cu₂O 111 $2\theta = 36.4^{\circ}$, м-СиО 1 11 20 = 35.3°, м-СиО 002 20 = 35.5°, ГЦК-NiO 111 $2\theta = 37.1^\circ$, получили следующее соотношение: Cu₂O – 23.8, ГЦК-Cu – 29.7, м-CuO – 12.9, ГЦК-NiO – 33.7 мас. %. То есть суммарное содержание меди и медных соединений около 66 мас. %. Отметим, что в случае наложения рефлексов программное обеспечение PDXL позволяет провести разделение пиков по предложенным фазам, т.е. разложить общий пик на составляющие. Конечно, в этом случае нельзя с высокой вероятностью утверждать, что соотношение фаз именно такое, однако эти данные были использованы для оценочных характеристик состава исследуемого образца. Содержание ГЦК-NiO по данным РФА отличается в большую сторону от данных ЭРМ, что,



Рис. 7. Дифрактограмма образца и идентифицированные фазы Cu₂O, Cu, CuO, NiO.

возможно, связано с большей локальностью ЭРМ в сочетании с неравномерностью распределения никельсодержащих частиц. Заметим, что массовый состав композита, определенный методом РФА, ближе к расчетному, полученному по оценке реакций синтеза.

Таким образом, полученные в ходе комплексных исследований результаты позволяют предположить, что микроструктура конгломератов частиц построена по типу ядро—оболочка: медные частицы в окружении частиц оксидов меди и частицы и макромолекулы с более мелкими никельсодержащими частицами.

Благодаря особенностям частиц, такая система имеет широкий спектр применения в нефтехимической переработке, синтезе аммиака и в трехкомпонентном катализе, в частности, в качестве катализатора доокисления СО до СО₂.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования наночастиц на основе меди и никеля, полученных методом восстановления солей в растворе с добавлением полимера, показали, что в золе содержатся дендритные структуры, состоящие из округлых поликристаллических на-

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 67 № 6 2022

ночастиц размером 20-80 нм. Наночастицы состоят из кристаллитов оксидов меди. К внешней поверхности наночастиц присоединяются и кристаллиты NiO.

Порошок, полученный после центрифугирования и сушки. представляет собой относительно большие конгломераты наночастиц размером более 200 нм. РФА показал, что конгломераты состоят из кристаллитов фаз ГЦК-Си, Си₂О, м-СиО и ГШК-NiO. По данным ПЭМ. электронной дифракции и ЭРМ кристаллиты, составляющие внешние слои, - это оксиды меди и никеля, причем размеры отдельных кристаллитов достигают 20 нм, т.е. в 2-4 раза больше, чем размеры кристаллитов в наночастицах золя. Кристаллиты Cu₂O в основном занимают внутреннюю часть наночастиц, а моноклинная фаза CuO – внешнюю. Результаты РФА указывают, что внутри конгломератов могут находиться частицы ГЦК-Си, образующие "ядро".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

 Gawande M.B., Goswami A., Felpin F-X. et al. // Chem. Rev. 2016. V. 116. P. 3722. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00482

- Ojha N.K., Zyryanov G.V., Majee A. et al. // Coord. Chem. Rev. 2017. V. 353. P. 1. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.10.004
- Tamilvanan A., Balamurugan K., Ponappa K. et al. // Int. J. Nanosci. 2014. V. 14. P. 1430001. https://doi.org/10.1142/s0219581x14300016
- Muneekaew S., Chang K.-C., Kurniawan A. et al. // J. Taiwan Institute Chem. Eng. 2020 V. 107. P. 171. https://doi.org/10.1016/j.jtice.2019.11.008
- Aguilar M.S., Espparza R., Rosas G. // Trans. Nonferrous Met. Soc. Chin. 2019. V. 29. P. 1510. https://doi.org/10.1016/S1003-6326(19)65058-2
- Sonobe K., Tanabe M., Yamamoto K. // ACS Nano. 2020. V. 14. № 2. P. 180. https://doi.org/10.1021/acsnano.9b07582
- Qiwu W., Jianlong Y., Jingfang R. et al. // Catalysis Lett. 1990. V. 4. P. 63.
- Hashemizadeh S.A., Biglari M. // J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 2018. V. 29. P. 13025. https://doi.org/10.1007/s10854-018-9424-2
- Yun Y.S., Park D.S., Yi J. // Catal. Sci. Technol. 2014. V. 4. P. 3191. https://doi.org/10.1039/C4CY00320A
- 10. Seemala C.M., Cai R., Kumar C.E. et al. // ACS Sustainable Chem. Eng. 2018. V. 6. № 2. P. 2152. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b03572
- Kytsya A.R., Bazylyak L.I., Zavaliy I.Yu. et al. // Appl. Nanosci. 2021. https://doi.org/10.1007/s13204-021-01742-6
- Das S.K., Das A., Gaboardi M. et al. // Sci. Rep. 2021. V. 11. P. 7629. https://doi.org/10.1038/s41598-021-86776-0
- 13. Mary J., Manikandan A., Kennedy L.J. et al. // Trans. Nonferrous Met. Soc. Chin. 2014. V. 24. P. 1467.
- Ban I., Stergar J., Drofenik M. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2011. V. 323. P. 2254.
- Moganavally P., Suresh R., Deepa M. // Int. J. Chem-Tech Res. 2015. V. 8. P. 109.
- Ferk G., Stergar J., Makovec D. et al. // J. Alloys Compd. 2015. V. 648. P. 53.
- Park B.K., Jeong S., Kim D. et al. // J. Colloid Interface Sci. 2007. V. 311. P. 417. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.03.039
- Kim M.H., Lim B., Lee E.P. et al. // J. Mater. Chem. 2008. V. 18. P. 4069. https://doi.org/10.1039/B805913F
- Saikova S.V., Vorob'ev S.A., Nikolaeva R.B. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2010. V. 80. P. 1122.

- Feng Z.V., Lyon J.L., Croley J.S. et al. // J. Chem. Educ. 2009. V. 86. № 3. P. 368. https://doi.org/10.1021/ed086p368
- Ostaeva G.Yu., Isaeva I.Yu., Grushina V.V. et al. // Polym. Sci. B. 2018. V. 60. № 4. P. 455. https://doi.org/10.1134/S1560090418040085
- 22. Ostaeva G.Yu., Isaeva I.Yu., Morenko I.V. et al. // Polym. Sci. B. 2019. V. 61. P. 254. https://doi.org/10.1134/S1560090419030096
- 23. Akpanbayev R.S., Mishra B., Baikonurova A.O. et al. // Int. J. Electrochem. Sci. 2013. V. 8. P. 3150.
- 24. Ban I., Stergar J., Drofenik M. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2011. V. 323 P. 2254.
- Stergar J., Ferk G., Ban I. et al. // // J. Alloys Compd. 2013. V. 576. P. 220. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.04.130
- Xiao K., Qi X., Bao Z. et al. // Catal. Sci. Technol. 2013. V. 3. P. 1591.
- 27. *Moganavally P., Suresh R., Deepa M. //* IOSR J. Appl. Chem. (IOSR-JAC). 2014. V. 7. № 11. Ver. I. P. 34.
- Ferk G., Stergar J., Makovec D. et al. // J. Alloys Compd. 2015. V. 648. P. 53. https://doi.org/10.1016/i.jallcom.2015.06.067
- 29. Lasemi N., Rupprechter G. // Catalysts. 2020. V. 10. P. 1453. https://doi.org/10.3390/catal10121453
- Vivek S., Preethi S., Kumar T.H.V. et al. // J. Alloys Compd. 2020. V. 816. P. 152608. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152608
- Das S.K., Das A., Gaboardi M. // Sci. Rep. 2021. V. 11. P. 7629. https://doi.org/10.1038/s41598-021-86776-0
- 32. Neuburger M.C. // Z. Phys. 1930. B. 67. S. 845.
- 33. Asbrink S., Norrby L.J. // Acta Cryst. B. 1970. V. 26. P. 8.
- Kedesdy H., Drukalsky A. // J. Am. Chem. Soc. 1954.
 V. 76. P. 5941.
- Sui Y., Fu W., Yang H. et al. // Cryst. Growth Des. 2010. V. 10. P. 99. https://doi.org/10.1021/cg900437x
- 36. *Swanson H.E., Tatge E.* // Natl. Bur. Stand. (U.S.) Circ. 1953. V. 539. № 359. P. 1.
- Restori R., Schwarzenbach D. // Acta Cryst. B. 1986.
 V. 42. P. 201.
- Calos N.J., Forrester J.S., Schaffer G.B. // J. Solid State Chem. 1996. V. 122. P. 273.
- 39. Taylor D. // Trans. J. Br. Ceram. Soc. 1984. V. 83. P. 5.

_____ НАНОМАТЕРИАЛЫ, __ КЕРАМИКА

УДК 621.318

СТРУКТУРА ПОВЕРХНОСТИ КЕРАМИКИ УВа₂Сu₃O_{7 – δ} ПОСЛЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ПОТОКОМ ПЛАЗМЫ

© 2022 г. С. Х. Гаджимагомедов^{1,*}, М. Ю. Пресняков², А. Э. Муслимов³, М. Х. Гаджиев⁴, М. Х. Рабаданов¹, Д. К. Палчаев¹, Н. М.-Р. Алиханов¹, Р. М. Эмиров¹, Ж. Х. Мурлиева¹, П. М. Сайпулаев¹

¹ Дагестанский государственный университет, Махачкала, Россия ² Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", Москва, Россия

³ Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, Москва, Россия

⁴ Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

*E-mail: darkusch@mail.ru

Поступила в редакцию 21.03.2022 г. После доработки 29.03.2022 г.

Принята к публикации 29.03.2022 г.

Проведены серии экспериментов по воздействию на поверхности наноструктурированных керамик состава $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (YBCO) плазменными потоками аргона, азота и их смеси с кислородом, создаваемыми плазмотроном постоянного тока с расширяющимся каналом выходного электрода. Наноструктурированные керамики S_1 , S_2 , S_3 и S_4 изготовлены из порошков YBCO, синтезированных золь-гель-методом, с последующей термообработкой при 350° C (1 ч), 910° C (20 ч) и 700° C (10 ч), со значениями плотности $\rho_1 = 3.5$, $\rho_2 = 5.5$, $\rho_3 = 5.6$, $\rho_4 = 4.5$ г/см³. Исследованы морфология поверхности и спектры комбинационного рассеяния сверхпроводящих наноструктурированных керамик до и после воздействия плазменным потоком. Установлено, что такое воздействие приводит к модификации поверхности в виде уплотнения и рекристаллизации, а также изменениям в упорядочении кислорода в структуре. Наблюдаются "оплавленные" зерна с монолитным сопряжением друг с другом.

DOI: 10.31857/S0023476122060066

введение

Интерес к функциональным сверхпроводящим материалам, особенно в наноструктурированном состоянии [1-4], растет с каждым годом [5-7]. Сверхпроводящие материалы в основном изготавливают в виде проводов (лент), тонких пленок или объемных образцов [2, 8, 9]. Провода используют для передачи энергии или создания больших электромагнитов, тонкие пленки – в электронике или датчиках, а объемные образцы – для левитации [10]. Например, существует более 60 000 работ по использованию наноструктурированных проводов в различных областях [9]. Такие провода, в том числе на основе сверхпроводников, часто синтезируют методом электроспиннинга. В результате образуются сложные гибридные системы из случайно выровненных нанопроволок (диаметром 10-200 нм и длиной от 1 мкм до 1 мм), пригодных для создания более крупных образцов с заданной микроструктурой [3]. Известны и способы изготовления объемных высокопористых образцов в виде сверхпроводящей "пены" и "тканеподобных" структур [10, 11].

Наноструктурирование сверхпроводящих образцов YBa₂Cu₃O₇₋₆ (YBCO) приводит к снижению прочности межзеренных связей и vменьшению размеров кристаллических зерен, а также к возникновению наноразмерных дефектов структуры, способствующих эффективному закреплению вихрей [12-14]. Известно [15-17], что для создания таких центров закрепления эффективно используются методы вакуумно-дугового синтеза. Варьируя концентрацию нанопорошков CuO в электрической дуге, можно плавно изменять величину критической плотности тока [18]. Для увеличения прочности поверхности микрокристаллической высокотемпературной сверхпроводящей керамики путем ее аморфизации и снижения доли дефектов на межзеренных границах обычно используют [19] плазменную обработку. Установлено [20], что при плазменном воздействии [21] на поверхность сверхпроводящие характеристики в объеме образца не снижаются. В настоящей работе исследовано влияние воздействия плазменного потока аргона, азота и их смеси с кислородом на поверхность наноструктурированных керамик состава YBCO.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Образцы S_1, S_2, S_3, S_4 наноструктурированной керамики состава ҮВСО со значениями плотности $\rho_1 = 3.5$, $\rho_2 = 5.5$, $\rho_3 = 5.6$, $\rho_4 = 4.5$ г/см³ изготовлены методом, описанным в [20, 22, 23]. Для получения образца S₁ использовали порошок, приготовленный из раствора нитратов с добавлением 0.6% глицерина (4 мл). Предварительная термообработка осуществлялась в течение 1 ч при 350°С. Нагревание проводили со скоростью $V_{\text{нагр}} =$ = 10.8°С/мин, охлаждение до комнатной температуры — со скоростью $v_{\text{охл}} = 1.5^{\circ}\text{C/мин}$. После термообработки порошок прессовали под давлением ≤100 МПа (гидравлический пресс ОМА Mod. 665). Спекание проводили согласно режиму: нагревание до 920°С ($v_{\text{нагр}} = 0.75^{\circ}$ С/мин), выдержка при 920°С в течение 1 ч, охлаждение до 450° С ($v_{\text{охл}} = 3.9^{\circ}$ С/мин) и выдержка в течение 5 ч. Охлаждение от 450° С до комнатной температуры осуществлялось со скоростью $v_{\text{охл}} = 1.5^{\circ}\text{C/мин}.$

При изготовлении образца S_2 использовали тот же порошок, что и для образца S_1 . Термообработку проводили согласно режиму: повышение температуры до 910°С ($v_{\text{нагр}} = 4.9^{\circ}$ С/мин) и выдержка в течение 20 ч при этой температуре, снижение до 450°С ($v_{\text{охл}} = 3.9^{\circ}$ С/мин) и последующая выдержка при этой температуре в течение 5 ч. Охлаждение до комнатной температуры, последующее прессование и спекание осуществляли так же, как для образца S_1 .

При изготовлении образца S_3 тот же порошок, что и для образца S_1 , подвергали термообработке в течение 10 ч при температуре 700°С ($v_{\text{нагр}} = 5.6^{\circ}$ С/мин, $v_{\text{охл}} = 4.1^{\circ}$ С/мин до 450°С, после – $v_{\text{охл}} = 1.5^{\circ}$ С/мин). При этом проводили насыщение в течение 1 ч при 450°С. Прессованный (давление ≤ 100 МПа) порошок спекали в течение 1 ч при 920°С (нагревание до 450°С с $v_{\text{нагр}} =$ $= 7.1^{\circ}$ С/мин, выдержка 5 ч при этой температуре, далее до 900°С с $v_{\text{нагр}} = 7.5^{\circ}$ С/мин, потом до 920°С с $v_{\text{нагр}} = 0.33^{\circ}$ С/мин). Охлаждение до 700°С осуществлялось с $v_{\text{охл}} = 3.6^{\circ}$ С/мин, далее до $\sim 25^{\circ}$ С с $v_{\text{охл}} = 1.5^{\circ}$ С/мин. Режимы прессования и спекания аналогичны режимам для образца S_1 . Образец S_4 изготавливали аналогично образцу S_3 , однако длительность спекания составляла 5 ч.

Рентгенофазовый анализ (**РФА**) образцов проводили на дифрактометре PANalytical Empyrean series 2 ($\lambda_{CuK_{\alpha}} = 1.5406$ Å). Обработку данных проводили с помощью программного обеспечения HighScore Plus. Размер кристаллитов определяли по ширине пиков методом Шеррера. Содержание кислорода ($y = 7 - \delta$) определяли методами РФА и спектроскопии комбинационного рассеяния (**KP**) из отношения интенсивностей линий сдвига при 500 и 340 см⁻¹, полученных на установке Ntegra Spectra (режим KP). Проведены серии экспериментов по воздействию на поверхности наноструктурированных керамик состава YBCO плазменными потоками аргона, азота и их смеси с кислородом, создаваемыми плазмотроном [21] постоянного тока с расширяющимся каналом выходного электрода. Воздействие на образцы плазменной струей [20, 23] при токе 250 A и расходе плазмообразующего газа 1–3 г/с осуществлялось на расстоянии 20 мм от среза сопла плазмотрона в течение ~60 с.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследована структура поверхности наноструктурированных керамик состава YBCO до воздействия плазменным потоком. Результаты показывают наличие в них сверхпроводящей орторомбической фазы с пр. гр. *Рттт*. Согласно фазовому анализу количество сверхпроводящей фазы для керамик меняется от ~80 до ~90%, а содержание кислорода – от ~6.8 до ~6.98%. Сопутствующими фазами в основном были Y₂BaCuO₅, BaCuO₂, CuO, присутствующие всегда при наноструктурировании.

Проведены исследования воздействия плазменными потоками аргона, азота и их смеси с кислородом на поверхности керамик S_1, S_2, S_3 и S₄. Из калориметрических измерений [20, 23] оценены тепловые потоки, передаваемые плазмой при различных значениях силы тока, расхода газа и расстояния от среза сопла до образца. Меняя мощность плазмотрона (от 5 до 10 кВт) и расстояние от среза сопла (от 10 до 30 мм), можно обеспечить удельные тепловые потоки от ~0.02 до $\sim 1 \text{ кBt/cm}^2$. Например, для тока дуги 250 А при расходе газа 3 г/с и расстоянии до образца 20 мм удельный тепловой поток составляет ~0.054 кВт/см². Анализ результатов термограмм (рис. 1а) показывает, что в момент времени 22 с температура в центре составляет ~1600 K, а по краям ~1400 K.

В течение измерительного цикла при различных фиксируемых координатах регистрировалось 10–12 спектров излучения плазмы (рис. 16, 1в) с экспозицией 1–10 мс и пространственным разрешением ~1 мм. Оценивали значения температуры T_e и концентрации n_e электронов в приосевой области плазменной струи, используя метод "больцмановской экспоненты" [24] и метод сравнения по полуширине линий [25]. Например, при токе 250 А на срезе сопла получено $T_e = 12000$ K, $n_e = 10^{17}$ см⁻³, а на расстоянии 20 мм от среза – $T_e = 10500$ K, $n_e = 10^{16}$ см⁻³.



Рис. 1. Преобразование свечения образца *S*₁ (в момент времени 22 с) в поле температур и характерные спектры излучения плазмы аргона (ток дуги 250 A).

На рис. 2 представлены результаты исследования морфологии и спектров КР поверхностей керамик S_1, S_2, S_3 и S_4 после воздействия потоками плазмы аргона, смеси аргона и азота с кислородом, смеси аргона и кислорода, смеси аргона и азота соответственно. Поток плазмы аргона способствовал уплотнению зерен на поверхности образца S_1 (рис. 2a), за счет чего увеличилась его плотность (до ~3.8 г/см³), а также наблюдались области аморфизации поверхности. Изменения элементного состава оказались незначительными [23]: снижение доли сверхпроводящей фазы на $\sim 8\%$ и индекса у от ~ 6.9 до ~ 6.7 , а также увеличение среднего размера кристаллитов от ~72 до ~74 нм. Как видно из рис. 2в, воздействие плазменным потоком смеси аргона и азота с кислородом привело к сильному "оплавлению" зерен, образующих монолитно сопряженную структуру поверхностного слоя керамики S₂. Под воздействием плазмы происходит "растворение" побочных фаз и рекристаллизация основной фазы (рис. 2в). Элементный анализ поверхности образца S_2 показывает достаточно высокое содержание кислорода: Y – 9.0%, Cu – 12.1%, Ba – 15.2%, O – 63.7%.

Процесс воздействия смеси аргона и кислорода наряду с "оплавлением" зерен (рис. 2д) и увеличением количества кислорода в приповерхностном слое образца S_3 приводит к снижению (примерно на 40%) содержания иттрия: Y – 3.3%, Cu – 10.9%, Ba – 22.9%, O – 62.9%. Обработка плазменным потоком смеси аргона и азота без кислорода привела к появлению на поверхности образца S_4 незначительного количества зерен с округлой формой и размером ≤10 мкм (рис. 2ж). Содержание элементов на поверхности после воздействия составляет (в среднем): Y – 6.6%, Cu – 10.6%, Ba – 23.9%, O – 58.0% и C – менее 1%.

Высокое содержание кислорода в образцах керамик до и после воздействия потока плазмы

подтверждается результатами исследований методом КР. Спектры КР измерены в диапазоне от 100 до 1000 см⁻¹. Проявились известные для систем YBCO пики при \sim 500 и \sim 340 см⁻¹ с симметрией A_{g} , пик при ~600 см⁻¹, связанный с особенностями дефектных структур, а также очень слабые пики в областях от ~ 200 до ~ 300 см⁻¹ и от ~810 до ~920 см⁻¹. При сдвиге ~340 см⁻¹ – это центросимметричные моды (О²⁺/О³⁻) сверхпроводящей фазы, а при сдвиге ~450 см⁻¹ – мода (О²⁺/О³⁺) тетрагональной фазы. Плазменное воздействие привело к небольшим изменениям в упорядочении кислорода в приповерхностном слое. Об этом свидетельствует уменьшение интенсивности пика (рис. 23), характеризующего сверхпроводящие свойства (пика из области от \sim 502 до \sim 490 см⁻¹), т.е. изменение соотношения интенсивностей І₅₀₀/І₃₄₀. При этом интенсивности пиков ~200, ~220 и ~272 см⁻¹ также снижаются (рис. 23).

В целом процесс воздействия плазменным потоком на поверхность керамики очень сложный. Воздействием плазменного потока удается уплотнить приповерхностный слой, при этом изменение индекса кислородной стехиометрии незначительно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изготовлены наноструктурированные керамики YBCO со значениями плотности $\rho_1 = 3.5$, $\rho_2 = 5.5$, $\rho_3 = 5.6$, $\rho_4 = 4.5$ г/см³. Проведены эксперименты по воздействию плазменными потоками аргона, азота и их смеси с кислородом на поверхности керамик. Показано, что поток плазмы аргона способствовал уплотнению зерен на поверхности образца S_1 и ее аморфизации, за счет чего плотность образца увеличилась до ~3.8 г/см³. Воздействие плазменным потоком смеси аргона



Рис. 2. Морфология после обработки (слева) и спектры КР (справа) образцов *S*₁, *S*₂, *S*₃, *S*₄ до и после воздействия потоком плазмы.
и азота с кислородом привело к сильному "оплавлению" зерен, образующих монолитно сопряженную структуру поверхностного слоя керамики S_2 . Под воздействием плазмы происходит "растворение" побочных фаз и рекристаллизация основной фазы. Плазменная обработка приводит к незначительным изменениям в упорядочении кислорода в приповерхностном слое. Установлены незначительные изменения интенсивности пика, характеризующего сверхпроводящие свойства.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-08-00092а) и в рамках Государственного задания FZNZ-2020-0002.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Guan Z.L., Ning Y.-X., Song C.-L. et al. // Phys. Rev. B. 2010. V. 81. P. 054516. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.054516
- Durrell J.H., Ainslie M.D., Zhou D. et al. // Supercond. Sci. Technol. 2018. V. 31. P. 103501. https://doi.org/10.1088/1361-6668/aad7ce
- 3. *Koblischka M.R., Koblischka-Veneva A., Zeng X.L. et al.* // IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 2019. V. 625. № 1. P. 012028. https://doi.org/10.1088/1757-899X/625/1/012028
- Dadras S., Davoudiniya M. // Physica C. 2018. V. 548. P. 116.
 - https://doi.org/10.1016/j.physc.2018.02.022
- Chu C.W., Deng L.Z., Lv B. // Physica C. 2015. V. 514. P. 290. https://doi.org/10.1016/j.physc.2015.02.047
- Giraldo-Gallo P., Galvis J.A., Stegen Z. et al. // Science. 2018. V. 361. № 6401. P. 479. https://doi.org/10.1126/science.aan3178
- Keimer B., Kivelson S.A., Norman M.R. et al. // Nature. 2015. V. 518. № 7538. P. 179. https://doi.org/10.1038/nature14165
- Eisterer M., Moon S.H., Freyhardt H.C. // Supercond. Sci. Technol. 2016. V. 29. P. 060301. https://doi.org/10.1088/0953-2048/29/6/060301
- Zeng X.L., Koblischka M.R., Karwoth T. et al. // Supercond. Sci. Technol. 2017. V. 30. P. 035014. https://doi.org/10.1088/1361-6668/aa544a

- Koblischka M.R., Naik S.P.K., Koblischka-Veneva A. et al. // Materials. 2019. V. 12. № 6. P. 853. https://doi.org/10.3390/ma12060853
- Koblischka M.R., Koblischka-Veneva A. // AIMS Mater. Sci. 2018. V. 5. P. 1199. https://doi.org/10.3934/matersci.2018.6.1199
- Терентьев К.Ю., Гохфельд Д.М., Попков С.И. и др. // ФТТ. 2011. Т. 53. Вып. 12. С. 2289. https://doi.org/10.1134/S1063783411120250
- Fratini M., Poccia N., Ricci A. et al. // Nature. 2010. V. 466. P. 841. https://doi.org/10.1038/nature09260
- Rudnev I., Podlivaev A. // IEEE Trans. Appl. Supercond. 2016. V. 26. № 4. P. 8200104. https://doi.org/10.1109/tasc.2016.2516347
- Ushakov A.V., Karpov I.V., Lepeshev A.A., Petrov M.I. // Vacuum. 2016. V. 133. P. 25. https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2016.08.007
- Ushakov A.V., Karpov I.V., Lepeshev A.A., Petrov M.I. // J. Appl. Phys. 2015. V. 118. № 2. P. 023907. https://doi.org/10.1063/1.4926549
- Lepeshev A.A., Patrin G.S., Yu G. et al. // J. Supercond. Novel Magn. 2018. V. 31. P. 3841. https://doi.org/10.1007/s10948-018-4676-x
- Ushakov A.V., Karpov I.V., Demin V.G. et al. // J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 2019. V. 30. № 16. P. 15592. https://doi.org/10.1007/s10854-019-01937-2
- Позигун С.А., Пан В.М., Алексеев В.А. и др. // Успехи физики металлов. 2004. Т. 5. С. 167. https://doi.org/10.15407/ufm.05.02.167
- 20. Gadzhiev M.Kh., Gadzhimagomedov S.Kh., Demirov N.A. et al. // Tech. Phys. Lett. 2017. V. 43. № 7. P. 603. https://doi.org/10.1134/S1063785017070057
- Гаджиев М.Х., Исакаев Э.Х., Тюфтяев А.С., Юсупов Д.И. // Письма в ЖТФ. 2016. Т. 42. № 2. С. 44. https://elibrary.ru/item.asp?id=25669680
- 22. Гаджимагомедов С.Х., Палчаев Д.К., Палчаев Н.А. и др. // Кристаллография. 2019. Т. 64. № 3. С. 451. https://doi.org/10.1134/S1063774519030052
- Rabadanova A.E., Gadzhimagomedov S.Kh., Palchaev D.K. et al. // J. Phys.: Conf. Ser. 2019. V. 1385. P. 012028. https://doi.org/10.1088/1742-6596/1385/1/012028
- 24. Биберман Л.М., Воробьев В.С., Якубов И.Т. Кинетика неравновесной низкотемпературной плазмы. М.: Наука, 1982. 378 с.
- 25. *Konjevic N., Lesage A., Fuhr J.R. et al.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2002. V. 31. № 3. P. 819. https://doi.org/10.1063/1.1486456

_ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В ГУМАНИТАРНЫХ НАУКАХ

УДК 904, 673.1, 620.179.15, 616-073.75, 543.51, 543.427.4

СЕРПЫ ПОЗДНЕГО БРОНЗОВОГО ВЕКА ИЗ КРЫМА И ТАМАНИ: ИССЛЕДОВАНИЯ МАТЕРИАЛА И ТЕХНОЛОГИЙ ИЗГОТОВЛЕНИЯ

© 2022 г. Т. Н. Смекалова^{1,2,*}, А. В. Антипенко¹, А. Ю. Лобода^{2,3}, П. В. Гурьева², Е. С. Коваленко², М. М. Мурашев², А. М. Исмагулов³, Е. Ю. Терещенко^{2,3,4,**}, Е. Б. Яцишина^{2,3}

¹ Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского, Симферополь, Россия

² Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", Москва, Россия

³ Институт химических реактивов и особо чистых химических веществ

Национального исследовательского центра "Курчатовский институт", Москва, Россия

⁴ Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, Москва, Россия

**E-mail: tnsmek@mail.ru*

***E-mail: elenatereschenko@yandex.ru* Поступила в редакцию 16.02.2022 г.

После доработки 16.02.2022 г.

Принята к публикации 15.03.2022 г.

Представлены результаты исследования состава сплава и технологических особенностей производства важнейших и наиболее распространенных орудий труда эпохи поздней бронзы – серпов, происходящих с территории равнинного Крыма и Таманского п-ова. Рентгенофлуоресцентный анализ состава сплава 13 серпов, найденных в этом регионе, показал, что большинство изученных изделий отлиты из низколегированной медно-мышьяковистой бронзы с небольшим содержанием мышьяка традиционного кавказского типа "рабочих" сплавов (прикубанская металлургическая группа). Исключение составил серп из поселения Чорелек 1 (на юго-востоке Керченского п-ова), изготовленный из меди с небольшой присадкой олова, что характерно для Европейской (Карпатской) металлургической провинции. Впервые с помощью рентгеновской и нейтронной томографии визуализированы особенности технологической обработки серпа. По характерной картине распределения пор, сформировавшейся в результате направленной проковки, литейным дефектам и другим следам обработки сделано предположение, что серп отливался в каменную или глиняную литейную форму через рукоять, после чего лезвие изделия были тщательно проковано. Тем самым удалось добиться максимальной твердости лезвия и, соответственно, наибольшей производительности этого сельскохозяйственного орудия. Остальные части серпа, включая рукоять, либо подверглись значительно менее интенсивной проковке, либо не были прокованы. Высокое мастерство изготовителя серпа указывает на то, что в позднем бронзовом веке качественные жатвенные орудия были востребованы населением Таврики, что косвенно может свидетельствовать об ориентации его хозяйственной деятельности на выращивание злаковых культур.

DOI: 10.31857/S0023476122060224

введение

Металл, важнейший материал древности, дал особенно мощный толчок в развитии народов, населявших Крым и Тамань в период позднего бронзового и раннего железного века, способствовал становлению производящего сельского хозяйства, развитию торговых и культурных связей внутри Средиземноморско-Причерноморского региона, Северного Кавказа, Закавказья и Урало-Поволжских степей.

Объектом данного исследования были наиболее распространенные орудия труда эпохи поздней бронзы — серпы, происходящие с территории равнинного Крыма и Тамани [1, 2]. Серпы, датируемые эпохой поздней бронзы и происходящие из разных регионов, в разное время изучал ряд исследователей [3–5], элементный состав подобных орудий анализировали Е.Н. Черных, В.А. Трифонов и др. [4, 5].

Цель представленного исследования — изучение состава сплава и технологических особенностей начала массового производства серпов для соотнесения с характеристиками известных металлургических провинций, выявления оригинальных крымских черт и трансфера технологий и взаимовлияний в области обработки цветных металлов позднего бронзового века в таврических степях. Акцент на эту категорию вещевого инвентаря сделан с учетом того, что основными технологическими приемами металлургии на террито-



Рис. 1. Серпы позднего бронзового века с территории Крымского полуострова.

рии Евразии в позднем бронзовом веке были ковка и плоское литье ножей и серпов. Крым и все Северное Причерноморье в этот период представляли собой контактную зону Европейской (Трансильвания, бассейн Среднего Подунавья и Тисы, области Южной Румынии и северной Болгарии) и Евразийской (от Поднепровья на западе до Енисея на Востоке, от предкавказских степей на юге до таежной зоны Евразии на севере) металлургических провинций [6, с. 71–76].

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Всего было исследовано 13 экземпляров серпов или их фрагментов эпохи поздней бронзы, найденных на Керченском п-ове (1-7 на рис. 1),



Рис. 2. Серпы из Курчанского клада (Темрюкский район Краснодарского края).

в центральном Крыму (Красногвардейский р-н) (8 на рис. 1) и в Темрюкском районе Краснодарского края (рис. 2). Изучаемые серпы происходят из случайных находок и из Курчанского клада [1]. Точное место обнаружения, привязанное к соответствующему поселению, известно только для фрагмента серпа, поднятого А.С. Ермолиным в 2008 г. с распаханной поверхности многослойного памятника Чорелек 1 на юго-востоке Керченского п-ова в 6 км к северу от с. Яковенково [2]. Сохранившаяся часть серпа представляет собой место перехода режущей части в рукоять (рис. 1.1). Сечение клиновидное, рукоять – в форме стержня, трапециевидного в сечении. Длина – 5.5 см, ширина лезвия – 3.5 см. По небольшому фрагменту серпа не удается отнести рассматриваемое орудие к определенному типу, поэтому он не может быть датирован уже, чем периодом позднего бронзового века. Наиболее вероятным представляется отнесение находки к Северо-Кавказской

(Кубанской) серии, отличительной чертой которой является стержневой способ соединения орудия с рукояткой. Также нельзя исключить, что этот серп принадлежит к Волго-Уральской группе, включающей в себя серпы с крюком и серпы с выделенным стержнем [3].

Элементный состав сплава всех исследуемых серпов, найденных в Крыму и на Тамани, изучали методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФлА) на спектрометре Мистраль М1(Bruker). Состав сплава серпов из Курчанского клада (Темрюк, Краснодарский край) был дополнительно исследован с помощью РФлА-спектрометра Tracer 5i (Bruker).

Для детального исследования особенностей технологии производства серпов в бронзовом веке находка из поселения Чорелек 1 была передана для изучения в НИЦ "Курчатовский институт". При визуализации внутреннего строения фрагмента бронзового серпа, в частности для изучения изменения плотности металла режущего края орудия под действием ударной нагрузки при ковке, применялись методы нейтронной и рентгеновской томографии.

Нейтронную томографию фрагмента серпа проводили на установке с полихроматическим спектром нейтронов, расположенной на горизонтальном экспериментальном канале № 76 реактора ИР-8. Максимум спектра соответствовал длине волны ~1 Å. Нейтронные проекции регистрировали с помощью позиционно-чувствительного детектора, состоящего из сцинтилляционного экрана на основе смеси ZnS(Ag) и ⁶LiF толщиной 100 мкм, зеркала, объектива и ПЗС-матрицы (прибор с зарядовой связью) размерностью 2048 × × 2048 пикселей, динамический диапазон – 16 бит. Время экспозиции одного кадра – 190 с. Объект вращали относительно вертикальной оси с шагом 0.5°. Пространственное разрешение полученных изображений составило ~170 мкм при размере пикселя 65 × 65 мкм. При обработке данных нейтронной томографии для корректировки изображений на фоновые шумы и нормализации на падающий пучок использовали программный пакет ImageJ [7]. Томографическую реконструкцию трехмерных изображений из набора угловых проекций методом свертки и обратного проецирования и последующее объемное моделирование осуществляли с помощью программного комплекса Octopus Imaging [8].

Эксперимент по рентгеновской томографии проводили на промышленном рентгеновском томографе NSI X5000 на трубке закрытого типа при напряжении 400 кВ, токе 1100 мкА. При этом размер фокального пятна составил 400 мкм. Для формирования спектра трубки использовали два медных фильтра суммарной толщиной 15.7 мм. Теневые проекции объекта регистрировали с помощью позиционно-чувствительного детектора рентгеновского излучения Perkin Elmer, оснащенного сцинтилляционным экраном на основе CsI:Tl с размером матрицы 2048 × 2048 пикселей, размером пикселя 200 × 200 мкм и динамическим диапазоном 16 бит. Время экспозиции одного калра составило 1 с. Объект врашали относительно вертикальной оси с шагом 0.18°. Пространственное разрешение полученных изображений составило ~200 мкм при размере пикселя 134 × × 134 мкм. Измерения на рентгеновском томографе осуществляли с помощью программного пакета efX-DR. Для реконструкции томографических срезов применяли программный пакет efX-CT. Визуализацию данных и расчет пористости осуществляли с помощью программного пакета Volume Graphics studio 3.5.1.

Исследование микропримесного состава сплава фрагмента серпа из пос. Чорелек 1 выполняли методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (МС-ИСП) совместно с атомноэмиссионой спектрометрией (АЭС-ИСП). Измерения проводили на установке Elan DRC-е, Perkin Elmer с программным обеспечением (ПО) Elan Version 3.4 Hotfix 1 (Build 3.4.57.1103) и iCAP6300 Duo, Thermo Fisher Scientific, ПО – iTEVA, версия 2.5.0.84 в ЦКП НИЦ "Курчатовский институт" – ИРЕА.

При анализе МС-ИСП использовали многоэлементный градуировочный стандартный образец для ИСП-спектроскопии ICP-MS-3-10 (5% HNO₃): Ag, Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, In, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Se, Sr, Tl, U, V, Zn-10 мкг/мл (производитель High-Purity Standards, США) с применением метода TotalQuant.

При анализе АЭС-ИСП использовали стандарты (High-Purity Standards, США):

ICP-MS-68B-100 Solution A (ICP-MS-68B-A-10) (2% HNO3) (Al, As, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, Fe, Ga, Gd, Ho, In, K, La, Li, Lu, Mg, Mn, Na, Nd, Ni, P, Pb, Pr, Rb, Re, Sc, Se, Sm, Sr, Tb, Tl, Th, Tm, U, V, Y, Yb, Zn – 10 мкг/мл).

ICP-MS-68B-100 Solution B (ICP-MS-68B-B-10) (2% HNO3) (Ag, Ge, Hf, Mo, Nb, Sb, Si, Sn, Ta, Te, Ti, W, Zr – 10 мкг/мл).

Навеску образца для исследования (~25 мг) растворяли в полипропиленовой пробирке в смеси соляной (1 мл) и азотной (0.5 мл) кислот с применением системы HotBlock 200 Series при температуре 105°С. После остывания раствор пробы доводили до объема 20–25 мл 2%-ным раствором азотной кислоты. Использованные реактивы: кислоты особой чистоты – соляная (марки ос. ч. 7-4, ГОСТ 14261) и азотная (марки ос. ч. 33-5, ГОСТ 11125), вода деионизованная с удельным сопротивлением 15–18 МОм см (табл. 1).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Элементный состав серпов. РФлА состава сплава показал, что все исследованные серпы, найденные в Крыму, кроме находки из поселения Чорелек 1 (ЮВ Керченского п-ова), отлиты из одинаковой низколегированной медно-мышьяковистой бронзы с небольшим содержанием мышьяка без примеси олова (табл. 2).

Серпы из Курчанского клада (табл. 3) по элементному составу аналогичны серпам из Керченской коллекции. Их материал можно охарактеризовать как низкомышьяковистую бронзу (As до 3%) и отнести к прикубанскому очагу металлургии.

Искусственные мышьяковые бронзы – традиционный со времен IV тысячелетия до н.э. кавказский тип сплавов [6]. Такой же сплав характерен для серпов, ножей, тёсел из двух кладов (Таманского и Ахметовского), найденных в

СМЕКАЛОВА и др.

Образец	Содержание, мас. %										
	Cu	Pb	Sn	Zn	Fe	Ag	As	Au	Mn	Sb	
Серп из поселения Чорелек 1											
1	96.43	0.21	2.12	0.00	0.43	0.06	0.56	0.00	0.00	0.18	
Серпы из случайных находок на Керченском полуострове											
2	94.53	0.40	0.00	0.00	2.00	0.06	2.97	0.00	0.02	0.02	
3	95.90	0.57	0.00	0.00	0.81	0.02	2.67	0.00	0.00	0.02	
4	97.62	0.28	0.00	0.00	1.44	0.05	0.57	0.00	0.00	0.03	
5	97.13	0.44	0.00	0.00	0.41	0.04	1.99	0.00	0.00	0.00	
6	96.93	0.27	0.00	0.00	0.61	0.00	2.19	0.00	0.00	0.00	
7	98.13	0.24	0.00	0.00	1.30	0.00	0.33	0.00	0.00	0.00	
Серп из Красногвардейского района РК											
8	98.44	0.00	0.48	0.00	0.84	0.13	0.08	0.00	0.00	0.00	

Таблица 1. Элементный состав серпов бронзового века из крымских находок по данным РФлА

Таблица 2. Элементный состав сплава серпов из Курчанского клада (Темрюк, Тамань) по данным РФлА

Образец	Содержание, мас. %								
	Cu	Pb	Sn	Zn	Fe	As	Mn	Sb	Ni
1	98.74	0.25	0.00	0.00	0.63	1.20	0.00	0.00	0.00
2	97.30	0.14	0.00	0.00	0.98	1.58	0.00	0.00	0.00
3	98.23	0.00	0.00	0.00	0.11	1.44	0.00	0.00	0.19
4	98.59	0.29	0.00	0.00	0.18	0.86	0.00	0.02	0.06
5	96.76	0.35	0.00	0.00	0.09	2.69	0.00	0.00	0.11

Краснодарском крае, и для предметов из Самарского клада (Ростовская обл.), но мышьяка в составе бронз этих кладов несколько больше (от 1 до 5.5%) [5, 9]. Таким образом, близость качественного состава сплава не противоречит отнесению исследованных серпов из Крыма и Курчанского клада к прикубанскому очагу металлургии и металлообработки. Практически полное отсутствие олова в их сплаве подтверждает мнение Е.Н. Черных о том, что прикубанский очаг «оставался островком архаичной технологии, где фактически не знали оловянных бронз – этого почти повсеместного нововведения позднего бронзового века» [5, 6].

Состав сплава серпа из поселения Чорелек 1 отличается от всех остальных исследованных крымских и таманских серпов. Установлено, что этот серп изготовлен из меди с небольшой добавкой олова (2.2%). Несмотря на небольшое содержание олова, этот результат обращает на себя внимание, так как ни в одном другом из исследованных серпов олова не содержится в количествах больше сотой доли процента. Олово начинает широко употребляться в составе сплавов на медной основе только в позднем бронзовом веке [5, 6]. Согласно мнению Е.Н. Черных, оловянные бронзы были, как правило, единственным видом сплавов в пределах Европейской (Карпатской) металлургической провинции [6]. Это подтверждается и новейшими исследованиями, в частности большой подборкой анализов сплавов позднебронзовых (сабатиновских) изделий из Молдавии [10]. Оловянные бронзы также были распространены в Закавказье и на Северном Кавказе наряду с многокомпонентными As-Sb-Snбронзами [6]. Поэтому однозначного ответа, какой из металлургических провинций. Европейской или Северокавказской, принадлежит чорелекский серп, на основании рассмотрения только рецептурных добавок дать невозможно. Географически место находки серпа тяготеет скорее всего к Кавказу.

Таким образом, изучение основного элементного состава металла 13 серпов позволило разделить их на две группы. К первой было отнесено 12 серпов и их фрагментов, изготовленных из медно-мышьяковистого сплава, а ко второй один фрагмент серпа (из пос. Чорелек 1), выделяющийся присутствием в сплаве примеси олова (табл. 1 и 2).

Для более подробного изучения фрагмента серпа из поселения Чорелек (микроэлементный

		i iopenie			
Li	0.3	Se	48.0	Eu	< 0.1
Be	< 0.1	Rb	< 0.1	Gd	< 0.1
В	< 0.1	Sr	0.3	Tb	< 0.1
Na	155	Y	< 0.1	Dy	< 0.1
Mg	1.1	Zr	< 0.1	Но	< 0.1
Al	46.3	Nb	< 0.1	Er	< 0.1
Si	65.9	Мо	0.1	Tm	< 0.1
S	1555	Ru	0.2	Yb	< 0.1
Κ	8.8	Rh	13.5	Lu	< 0.1
Ca	3.3	Pd	< 0.1	Hf	< 0.1
Sc	< 0.1	Ag	359	Та	< 0.1
Ti	< 0.1	Cd	1.1	W	< 0.1
V	< 0.1	In	30.9	Re	< 0.1
Cr	< 0.1	Sn	11852	Os	< 0.1
Mn	0.2	Sb	542	Ir	< 0.1
Fe	60.6	Te	32.3	Pt	< 0.1
Co	266	Cs	< 0.1	Au	29.5
Ni	823	Ba	2.8	Hg	< 0.1
Cu	Основа	La	< 0.1	Tl	< 0.1
Zn	11.9	Ce	0.1	Pb	963
Ga	< 0.1	Pr	< 0.1	Bi	41.4
Ge	< 0.1	Nd	0.1	Th	< 0.1
As	4213	Sm	0.6	U	< 0.1

Таблица 3. Микроэлементный состав металла фрагмента серпа из пос. Чорелек 1 по данным МС-ИСП

Примечание. Концентрация элементов, мг/кг.

состав и технологические особенности) было проведено его комплексное исследование в НИЦ "Курчатовский институт".

Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой и атомно-эмиссионная спектрометрия. Исследования микропримесного состава сплава фрагмента серпа из поселения Чорелек 1 выполняли с помощью МС-ИСП и АЭС-ИСП (табл. 3).

Основными микропримесями, обнаруженными в металле серпа, были As - 0.42, Sn - 1.19, S - 0.16, Pb - 0.1%. Следовые примеси в сплаве: Ni - 0.08, Co - 0.03, Ag - 0.04, Sb - 0.05%.

Для установления происхождения серпа из поселения Чорелек 1 было проведено сравнение комбинации микропримесей в исследуемом фрагменте серпа и в металлических предметах позднего бронзового века из Северного Причерноморья по опубликованным данным РФлА. В количественном отношении примеси сурьмы (0.18%) и мышьяка (0.56%) в исследуемом серпе из поселения Чорелек 1 почти полностью соответствуют примесям сплава серпов из Парутинского клада (Николаевская обл., Очаковский р-н) [11]. Учитывая географическое положение обоих местонахождений, можно сделать вывод, что вероятнее всего серп, найденный на поселении Чорелек 1, относится к Европейской (Карпатской) металлургической провинции.

К сожалению, практически нет опубликованных данных по полным спектрам микропримесей в сплаве металлических предметов позднего бронзового века с территории Северного Причерноморья. Поэтому фактически нет сравнительного материала для изучения происхождения металла чорелекского серпа. Тем не менее считаем необходимым привести полученный результат (табл. 3) для того, чтобы внести вклад в создание базы данных по микропримесям в материале изделий бронзового века в исследуемом регионе.

Результаты визуализации фрагмента серпа из поселения Чорелек 1. Фрагмент серпа из поселения Чорелек 1 был покрыт значительным слоем коррозии, что не позволяло оптически выявить его какие-либо производственные или конструктивные особенности. Исследование фрагмента серпа из поселения Чорелек 1 методами нейтронной и рентгеновской томографии позволило неразрушающими методами, не затрагивая целостность слоя коррозии, выявить ряд технологических приемов, примененных для изготовления этого орудия.

Нейтронная томография. Методом нейтронной томографии в теле серпа были определены множественные округлые поры размером до 1.6 мм, диаметр и количество которых убывает от рукояти к тонкой части лезвия (рис. 3a-3b). Вблизи окончания рукояти крупные поры имеют вытянутую форму. Поры занимают ~5% от общего объема серпа. Объект имеет хорошую сохранность, трещины и иные крупномасштабные дефекты не выявляются. Практически по всей поверхности серпа наблюдается слой коррозии толщиной до 850 мкм (рис. 3r).

Рентгеновская томография. С помощью рентгеновской томографии выявлена область повышенной пористости вне режущего края фрагмента серпа — в основной массе серпа было зарегистрировано скопление пор мелкого и среднего размера (рис. 36). Преобладают поры объемом ~0.05 мм³. Ширина области в зоне лезвия, не содержащей пор, составляет 5—10 мм вдоль тонкого края серпа. Крупные единичные поры и конгломераты пор сосредоточены в наиболее толстой части рукояти серпа.

Медь с малым количеством примесей — очень вязкий металл, который в расплавленном виде поглощает газы. В процессе затвердевания расплава поглощенные газы выделяются и делают массу металла пористой [12]. Это объясняет значительное количество пор в металле серпа. Можно предположить, что зона металла без пор, идущая по краю лезвия серпа, представляет собой



Рис. 3. Особенности внутреннего строения серпа из поселения Чорелек 1: нейтронное (а) и рентгеновское (б) томографические сечения, на которых видны поверхностная коррозия (*1*), области пористости (*2*) и предполагаемая зона проковки (*3*), не содержащая крупных пор; объемные модели, построенные по нейтронным данным, с распределением пор (в) и поверхностной коррозии (г).

тщательно прокованный металл. Целью этой проковки были максимально возможное уплотнение и упрочнение изделия. Скопление вытянутых крупных пор в обломке рукояти серпа, вероятно, является следствием легкой проковки рукояти для ее вытягивания и утонения.

Принято считать, что серпы отливали в каменных или, возможно, глиняных формах [3]. После отливки изделия подвергали значительной доработке. Литники отрубали, поверхность очищали от затеков и наплывов металла, лезвийную часть отковывали и затачивали. Заднюю рукояточную часть серпа расковывали и вытягивали в стержень [3], имеющий прямоугольные очертания. Полученные томографические данные позволяют предположить, что именно таким образом был обработан серп из поселения Чорелек 1.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью метода РФлА установлено, что все исследованные серпы, сделанные из мышьяковой бронзы и датирующиеся эпохой поздней бронзы, относятся к прикубанской металлургической группе. Исключение составляет серп, найденный в поселении Чорелек 1 в юго-восточной части Керченского п-ова. Он изготовлен из оловянной бронзы и по составу сплава тяготеет к изделиям европейской металлургической традиции. Исследование фрагмента серпа методами нейтронной и рентгеновской томографии позволило выявить ряд технологических особенностей изготовления этого орудия труда. Предположительно, серп был отлит в каменную или глиняную литейную форму через рукоять. Визуализация внутреннего строения впервые наглядно продемонстрировала наличие условных трех областей на изделии с разной степенью постлитейной обработки. Первая - это область с большим количеством недеформированных пор. На ней дополнительные технологические операции не проводи-Вторая область – рукоять, где вытянутые ЛИ. поры указывают на дополнительную проковку после литья с целью вытягивания ее в стержень. Третья — зона режущего края (рабочая или функциональная), полностью лишенная пор, что свидетельствует об интенсивной проковке. Томографическими методами определены количество и расположение пор в объекте, а также оценены интенсивность и локализация областей коррозии на серпе. Таким образом, методы нейтронной и рентгеновской томографии позволили выявить особенности внутреннего строения металла серпа и специфику его кузнечной обработки, которые не могут быть изучены оптическими методами исследования поверхности, покрытой слоем оксилов.

По мнению исследователей, металлические серпы позднего бронзового века, к числу которых относятся исследованные в настоящей работе, представляли собой достаточно эффективные жатвенные орудия и использовались как для сбора урожая зерновых культур, так и для заготовки сена для зимнего или стойлового содержания скота [3: с. 121–187; 13: с. 208]. Такими серпами удобно срезать стебли злаков близко к земле, что позволяло сохранять урожай в снопах и скирдах, и в дальнейшем после обмолота зерна использовать солому [14: с. 76].

Наличие в равнинном Крыму и на Таманском п-ове в период конца эпохи средней и поздней бронзы развитой поселенческой структуры с оседлым земледельческим населением каменской, сабатиновской и белозерской культур объясняет концентрацию здесь находок металлических жатвенных орудий. Появление в сельскохозяйственном инструментарии металлических серпов было по-настоящему революционным событием, определившим успешное развитие экономики и демографический рост древнего населения таврических степей [15]. Исследование состава сплава серпов выполнено в Центре коллективного пользования научным оборудованием для археометрических исследований (5i Tracer) при Институте археологии РАН (г. Москва), аналитик — И.А. Сапрыкина.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках Соглашения о предоставлении из федерального бюджета гранта в форме субсидии № 075-11-2021-087 от 22 декабря 2021 года (проект 15.СИН.21.0013).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Новичихин А.М., Смекалова Т.Н., Демченко А.А. // XXII Боспорские чтения. Боспор Киммерийский и варварский мир в период античности и средневековья. Новые открытия, новые проекты. Материалы международной научной конференции. Симферополь-Керчь, 2021. С. 291.
- 2. Смекалова Т.Н., Куликов А.В., Бейлин Д.В. и др. // История и археология Крыма. 2020. Вып. XIII. С. 373.
- 3. *Дергачев В.А., Бочкарев В.С.* Металлические серпы поздней бронзы Восточной Европы. Кишинев: Высшая антропологическая школа, 2002. 348 с.
- 4. Трифонов В.А., Хоммель П., Брай П. и др. // Древности восточной Европы, центральной Азии и южной Сибири в контексте связей и взаимодействий в евразийском культурном пространстве (новые данные и концепции) Материалы Международной конференции. 2019. С. 183.
- 5. Черных Е.Н. // Советская археология. 1980. № 2. С. 150.
- 6. Черных Е.Н. // Советская археология. 1978. № 4. С. 53.
- Schneider C.A., Rasband W.S., Eliceiri K.W. // Nature Methods. 2012. V. 9. № 7. P. 671. https://doi.org/10.1038/nmeth.2089
- Dierick M., Masschaele B., Van Hoorebeke L. // Measurement Sci. Technol. 2004. V. 15. № 7. P. 1366. https://doi.org/10.1088/0957-0233/15/7/020
- 9. *Марковин В.И., Глебов А.И.* // Советская археология. 1979. № 2. С. 239.
- Sîrbu M., Topal D., Sava E. et al. // Revista Arheologică. 2021. V. 2 (18). P. 37.
- 11. *Клочко В.И., Козыменко А.В.* Древний металл Украины. Киев, 2017. 366 с.
- 12. Иоффе М.А. Теория литейных процессов. Т. 1. СПб.: Изд-во СЗТУ, 2009. 166 с.
- 13. *Бочкарев В.С.* // Российский археологический ежегодник. 2012. № 2. С. 194.
- 14. *Блаватская Т.В.* Ахейская Греция во втором тысячелетии до н.э. М.: Наука, 1966. 255 с.
- Новичихин А.М., Смекалова Т.Н., Сапрыкина И.А. и др. // Проблемы истории, филологии и культуры. 2022 г. (В печати).

УДК 53.08

МИКРОФОКУСНЫЙ ИСТОЧНИК ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКОГО РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ДЛЯ ФАЗОВО-КОНТРАСТНОЙ ВИЗУАЛИЗАЦИИ НА ОСНОВЕ ФЕМТОСЕКУНДНОГО ВОЛОКОННОГО ЛАЗЕРА

© 2022 г. А. А. Гарматина^{1,2}, В. Е. Асадчиков², А. В. Бузмаков², И. Г. Дьячкова^{2,*}, Ю. М. Дымшиц², А. И. Баранов³, Д. В. Мясников³, Н. В. Минаев², В. М. Гордиенко^{2,4}

¹ Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", Москва, Россия

² Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, Москва, Россия

³ НТО "ИРЭ-Полюс", Фрязино, Россия

⁴ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

*E-mail: sig74@mail.ru

Поступила в редакцию 21.06.2022 г. После доработки 05.07.2022 г. Принята к публикации 06.07.2022 г.

Создан микрофокусный рентгеновский источник, функционирующий на базе фемтосекундного иттербиевого волоконного лазера с максимальной энергией импульса до 20 мкДж и частотой воздействия более 100 кГц. В схеме острой фокусировки на поверхность быстро вращающегося медного диска использование режима пачек импульсов и повышение частоты до 170 кГц позволили достигнуть потока фотонов 10^8 фотон/с в 2π при спектральной яркости 1.5×10^{11} фотон/с/мм²/мрад² (0.1% BW). При этом размер полученного источника не превышает 5 мкм.

DOI: 10.31857/S0023476122060078

введение

Микрофокусные рентгеновские источники являются важным инструментом для научных исследований в области физики, химии, биологии и биомедицины [1]. В типичном источнике рентгеновского излучения электроны ускоряются от катода к аноду, работающему в качестве мишени, под действием приложенного высокого напряжения. Высокоэнергетические электроны, взаимодействуя с материалом мишени, генерируют тормозные и характеристические рентгеновские фотоны. Современные тенденции стимулируют интерес к разработке компактных, стабильных и эффективных рентгеновских источников. При этом лазерно-плазменные источники рентгеновского излучения могут служить в качестве альтернативы обычным рентгеновским трубкам и в определенной степени синхротронным установкам [2-6]. При воздействии сфокусированного пучка фемтосекундного лазера с интенсивностью более 10¹³ Вт/см² на металлическую мишень возникает ионизация материала мишени и, соответственно, приповерхностная микроплазма твердотельной плотности. В этом случае характеристическое рентгеновское излучение инициируется образующимися высокоэнергетическими элек-

1012

тронами из лазерной микроплазмы. Эффективность возникновения характеристических рентгеновских фотонов зависит от распределения энергии горячих электронов в микроплазме, а ключевые параметры для эффективной генерации горячих электронов и, соответственно, генерации К_а-линий определяются механизмами поглощения лазерной энергии. Ее величина зависит от таких параметров фемтосекундного лазерного импульса, как интенсивность, длительность, временной контраст и др. [7]. Существенно, что при острой фокусировке (NA > 0.3) лазерного пучка можно получить микроплазму малого размера (~10 мкм) с высокой спектральной яркостью рентгеновского излучения [2-6], приближающуюся к аналогичному параметру для синхротрона, но с "несоизмеримыми затратами на генерацию рентгеновских фотонов и компактностью". Это предопределяет преимущества метода лазерно-плазменной генерации характеристического рентгеновского излучения.

Задачи получения рентгеновских фазово-контрастных изображений предполагают использование источника, излучающего высокий (более 10⁷ фотон/с) поток рентгеновских фотонов и обладающего высокой пространственной когерентностью (~1-3 мкм), что накладывает ограничения на его размер для решения поставленной задачи [1, 2, 8].

Синхротронный источник рентгеновского излучения обладает яркостью $\sim 10^{18}$ фотон/с/мм²/ мрад² (0.1% BW) [1, 9, 10] при длительности импульса порядка сотен пикосекунд и частоте следования импульсов более 100 МГц. Его размер составляет несколько десятков микрометров. Однако такие системы являются уникальными и поэтому не могут широко использоваться для оперативного решения задач. В лабораторных условиях обычно применяются микрофокусные рентгеновские трубки, в том числе с жидкометаллическим анодом [1, 11, 12]. Спектральная яркость этого источника значительно уступает синхротрону и составляет ~10⁹ фотон/с/мм²/мрад² (0.1% ВW). Размер рентгеновского источника в таких трубках зависит от величины тока и варьируется в пределах 7-20 мкм. Альтернативой являются фемтосекундные лазерно-плазменные источники характеристического рентгеновского излучения [2-6]. Размер такого источника зависит от интенсивности лазерного излучения на поверхности мишени. При интенсивностях $\sim 10^{16} - 10^{18}$ Вт/см² в импульсно-периодическом режиме генерации (10 Гц-1 кГц) размер источника оказывается в 2-5 раз больше диаметра перетяжки фокусирующей оптики при потоке фотонов ~ 10^{10} — 10^{11} фотон/с в 2π . При этом обеспечивается спектральная яркость до 10¹⁸ фотон/с/мм²/мрад² (0.1% ВW) [3], которая сопоставима по величине с соответствующими параметрами синхротронного источника. Существенной оказывается возможность управления потоком фотонов за счет увеличения интенсивности сфокусированного на мишень лазерного пучка. Однако это приводит к увеличению диаметра пучка, который обычно составляет не менее 8-15 мкм.

Новые возможности предоставляют современные фемтосекундные импульсно-периодические волоконные лазеры [13-16]. Они компактны, просты в использовании и имеют достаточно высокое качество лазерного излучения ($M^2 < 1.5$). Энергия одиночного импульса в таком лазере ограничена диапазоном 20-100 мкДж при длительности от 0.3 до 3 пс. При этом максимальная интенсивность при острой фокусировке ($NA \sim 0.3$) на мишени не превышает 10¹⁵ Вт/см². Поскольку достоинством таких лазеров является способность генерировать излучение с высокой частотой следования импульсов (до нескольких десятков мегагерц), то при относительно низком выходе рентгеновских фотонов за импульс может быть достигнут большой поток фотонов в секунду. Существенно, что при относительной низкой интенсивности генерируемого волоконным лазером излучения (~10¹⁴ Вт/см²) не должно возникать

значительного увеличения лазерно-плазменной области, излучающей рентгеновские фотоны, относительно фокальной области сфокусированного лазерного пучка. Таким образом, можно ожидать, что применение волоконного лазера для создания лазерно-плазменного источника спектрально-яркого рентгеновского излучения позволит выйти на новый уровень создания микрофокусных рентгеновских источников. Первые результаты, демонстрирующие возможность создания микрофокусных источников нового поколения, были представлены в [17].

Таким образом, цель настоящей работы — создание микрофокусного источника характеристического (8 кэВ) рентгеновского излучения с размером излучающей области 3—5 мкм, при потоке фотонов не менее 10^8 фотон/с в 2π (соответствующая спектральная яркость 10^{11} фотон/с/мм²/мрад² (0.1% BW)) в схеме с использованием фемтосекундного волоконного лазера, работающего в режиме высокой частоты следования импульсов (более 100 кГц).

Создаваемый микрофокусный рентгеновский источник ориентирован на использование при реализации фазово-контрастных измерений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА

В эксперименте использовали фемтосекундный иттербиевый волоконный лазер YLPF-10-400-20-R (НТО "ИРЭ-Полюс", Фрязино, Россия) с центральной длиной волны 1030 нм, частота следования импульсов – от 100 кГц до 2 МГц. Потребляемая мощность лазера 400 Вт. Максимальная энергия в импульсе до 20 мкДж, средняя мощность ограничена на уровне 20 Вт, т.е. КПД лазера составляет 5%. Среднюю мощность лазерного излучения задавали с помощью программного обеспечения лазера. Длительность импульсов – 330 фс, качество излучения не хуже $M^2 = 1.5$. Диаметр пучка на выходе лазера составлял 2 мм и при телескопировании увеличивался до 8 мм. Лазерный источник имеет возможность использования режима модуляции серий импульсов, когда вместо одиночного импульса генерируется "пачка" импульсов (до 16 импульсов с частотой 14 МГц), воспроизводимая с задаваемой частотой. Излучение фокусировали с помощью микроскопического объектива PAL-20-NIR-HR-LC00 (Optosigma, Япония) с фокусным расстоянием f = 10 мм на торец врашаюшегося и циклично перемешаемого по вертикали с постоянной скоростью медного цилиндра (диаметр 50 мм, толщина 10 мм, угловая скорость вращения ~2500 об./с), расположенного в воздухе. Оцененный по формуле для гауссова пучка диаметр перетяжки составил 2.5 мкм. Боковая поверхность мишени была отполирована (шероховатость поверхности составила не более 0.5 мкм) и установлена на вал мотора (биения вращающейся поверхности составили не более 2 мкм). За несколько проходов мишени по вертикали за счет абляции на поверхности образовались микрократеры, поэтому дальнейшее взаимодействие происходило с модифицированной поверхностью.

Рентгеновское излучение регистрировали с помощью спектрометра Amptek X-123 (США), а также одноканального сцинтилляционного детектора SCSD-4 (Радикон, Россия), расположенного на расстоянии 13 см от мишени. При больших потоках излучения перед детекторами устанавливали ослабляющие медные или алюминиевые фильтры. Контроль положения фокуса относительно мишени осуществляли по выходу рентгеновского излучения, а также по сигналу второй оптической гармоники, генерируемой в микроплазме мишени и регистрируемой по схеме назад. В последнем случае измерения проводили с помощью спектрометра USB4000 (Ocean optics, США), а также цифровой камеры ХСАМ1080РНА (ToupTek Photonics Co, Китай). Кроме того, спектрометр использовали для оценки возможной модификации спектра второй гармоники в приповерхностной микроплазме мишени. Для защиты фокусирующего объектива от продуктов абляции мишени использовали пластиковый кожух, содержащий набор воздушных каналов для подачи сжатого воздуха в область фокусировки лазерного излучения, изготовленный с помощью трехмерной печати. С его помощью проводили локальную обдувку области воздействия лазерного излучения с мишенью сжатым воздухом. Таким способом выходное окно объектива предохранялось от напыления на него материала мишени. Вся схема, включая лазер, мишень и детектирующие устройства, умещается на оптическом столе. Схема экспериментальной установки и ее фото приведены на рис. 1.

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ГЕНЕРАЦИИ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

В процессе работы проведены измерения зависимости потока рентгеновских фотонов от средней мощности лазерного излучения в различных режимах — режим одиночных импульсов с частотой 100 и 1500 кГц, а также режим генерации пачек импульсов с частотой 100 и 170 кГц. Полученные экспериментальные данные представлены на рис. 2.

На первом этапе был выбран режим следования импульсов с частотой 100 кГц (рис. 2а, вставка). Выход характеристического рентгеновского излучения (8 кэВ) регистрировали при минимально допустимой энергии импульса 2 мкДж. С учетом потерь в тракте оптической системы и объективе ~20% максимальная энергия, доводимая до мишени, составила ~16 мкДж (максимальная средняя мощность — 1.6 Вт). Рентгеновский спектр, соответствующий максимальной энергии в импульсе, приведен на рис. 26. Видно, что контраст характеристической линии к фону тормозного рентгеновского излучения составляет ~15. Температура горячих электронов (*Th*) в микроплазме оценена как 1.7 кэВ, что, следуя [16], соответствует интенсивности одиночного лазерного импульса на поверхности мишени ~4 × 10¹⁴ Вт/см². На основании измерений и оценок можно заключить, что поток характеристических фотонов составляет ~10⁶ фотон/с в 2π , что соответствует спектральной яркости 4 × 10¹⁰ фотон/с/мм²/мрад² (0.1% BW).

Для того чтобы оценить размер источника рентгеновского излучения, проведены измерения кратеров, формируемых на поверхности медной мишени при величине энергии одиночного импульса на мишени 6 мкДж (0.6 Вт) и 16 мкДж (1.6 Вт). В этом случае диаметр кратеров составил 3 ± 0.3 и 5 ± 0.4 мкм соответственно (рис. 3a, 3б). Так как порог абляции меди находится ниже порога возникновения рентгеновского излучения, то источник рентгеновского излучения предположительно должен иметь размеры меньше диаметра кратера. Из полученных результатов можно сделать вывод, что диаметр рентгеновского источника не превосходит 5 мкм даже при максимальной энергии 16 мкДж, таким образом, его размер оказывается больше лазерной перетяжки не более чем в 2 раза.

Далее были проведены исследования влияния vвеличения частоты следования лазерных импульсов на выход рентгеновского излучения. Так, при увеличении частоты следования лазерных импульсов до 1.5 МГц (рис. 2а, кривая 2) наблюдается увеличение выхода характеристических рентгеновских фотонов до 10 раз и достигает значения ~ 10^7 фотон/с в 2π , при этом спектральная яркость остается на том же уровне и составляет 4×10^{10} фотон/с/мм²/мрад² (0.1% BW) при максимальной средней мощности лазерного излучения на мишени 16 Вт. С увеличением частоты воздействия растут средняя мощность лазерного излучения и энергия, которая вкладывается в мишень за секунду, что приводит к пропорциональному росту выхода рентгеновского излучения.

Известно [14], что для волоконных лазеров, работающих с высокой частотой повторения пачек импульсов, повышается эффективность обработки материала мишени. Поэтому было предложено исследовать возможность повышения выхода рентгеновских фотонов в режиме генерации пачек импульсов. Лазер допускал использование режима генерации пачек, состоящих из 16 импульсов с частотой следования 14 МГц, следующих с задаваемой частотой (в экспериментах

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 67 № 6 2022



(б)



Рис. 1. Схема эксперимента (а): 1 – волоконный лазер, 2 – коллиматорная головка лазера, 3, 4 – полупрозрачные диэлектрические зеркала, 5 – объектив, 6 – медный цилиндр – мишень, 7 – двигатель, 8 – шестикоординатный позиционер, 9 – контроллер, 10 – панель управления, 11 – ПК, 12 – спектрофотометр оптический, 13 – ПЗС-камера, 14 – детектор рентгеновского излучения, 15 – рентгеновский спектрофотометр Amptek, 16 – защитный пластиковый кожух, 17 – компрессор. Экспериментальная установка (б).

от 100 до 170 кГц) между пачками. При частоте следования пачек 100 кГц суммарная энергия, вложенная в мишень за секунду, оказывается со-поставимой с той, которая получается в режиме одиночных импульсов с частотой 1.5 МГц. Одна-ко в этом случае импульсы в пачке уже приходят

не на "свежую" поверхность, как в случае режима одиночных импульсов, генерируемых на высокой частоте. Так как интервал между импульсами в пачке — 70 нс, то исходя из заданной скорости вращения 2500 об./мин получается, что расстояние, на которое смещается мишень между импульсами в

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 67 № 6 2022



Рис. 2. Графики зависимости выхода рентгеновского излучения от средней мощности лазерного излучения для различных частотных режимов лазерного воздействия: *1* — режим одиночных импульсов с частотой 1.5 мГц с максимальной энергией в импульсе 10 мкДж, *2*, *3* — режим воздействия в режиме пачек импульсов (16 импульсов на частоте 14 МГц) с частотой 100 (*2*) и 170 кГц (*3*), максимальная энергия в импульсе 10 и 6 мкДж соответсвенно, на вставке — режим одиночных импульсов с частотой 100 кГц (*а*). Спектр рентгеновского излучения в режиме одиночных импульсов с максимальной энергией в импульсе 16 мкДж на частоте 100 кГц, максимальная средняя мощность 1.6 Вт (6).

пачке, ~0.1 мкм. Смещение за проход всей пачки оказывается ~1.5 мкм. Таким образом, одиночная пачка импульсов образует микроканал в мишени. При этом, как известно, в микроканале происходит увеличение выхода рентгеновского излучения за счет дополнительной концентрации излучения в нем [18]. Кроме того, за счет малой задержки между импульсами в пачке к моменту прихода следующего импульса плазма еще не успеет расшириться на расстояние, большее по сравнению с длиной перетяжки фокусирующей линзы (составляющее ~10 мкм) и, таким образом, следующий импульс будет взаимодействовать с модифицированным состоянием плотной приповерхностной плазмы, роль которой еще предстоит изучить. Отметим, что возникающая специфика состояния приповерхностной микроплазмы приводит к более интенсивной абляции материала, сильной плазменной засветке (наблюдается рост плазменного фона в спектре, регистрируемого спектрофотометром, рис. 4), и, соответственно, к росту выхода рентгеновского излучения [13–17].

Согласно полученным результатам максимальный выход рентгеновского излучения в режиме генерации пачек импульсов оказывается







Рис. 3. Снимки с электронного микроскопа кратеров на поверхности медной мишени при воздействии лазерных импульсов, сформированных при энергии в одиночном импульсе 5 мкДж (а), 16 мкДж (б), а также в режиме пачек импульсов, следующих с частотой 100 кГц и энергией 5 мкДж (в).

приблизительно в 2 раза выше, чем в режиме одиночных импульсов с частотой следования 1.5 МГц, при сопоставимой излучаемой лазерной энергии за секунду. В этом случае при энергии 5 мкДж регистрируется глубокий кратер с размером ядра ~3 мкм (рис. 3в), что позволяет предположить, что при мощности 16 Вт размер области генерации рентгеновского излучения окажется не более 5 мкм.

На следующем этапе была получена зависимость выхода рентгеновского излучения при изменении частоты воздействия в режиме генерации пачек импульсов. В результате обнаружено, что выход рентгеновского излучения зависит пропорционально пятой степени от частоты следования лазерных импульсов и оказывается мак-

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 67 № 6 2022

симальным при максимальной частоте воздействия 170 кГц в режиме генерации пачек импульсов. Причины резкого возрастания выхода рентгеновского изучения в этом режиме требуют дальнейшего исследования. Поток фотонов составил 10^8 фотон/с в 2π , что оказывается сопоставимым с известными параметрами лазерно-плазменных рентгеновских источников милиджоульного уровня [2–6], а спектральная яркость — 1.5 × × 10^{11} фотон/с/мм²/мрад² (0.1% BW), что превосходит яркости источников на основе рентгеновских трубок более чем на порядок.

Отметим, что при мощности 1 Вт в режиме 100 кГц воздействия и при мощности 10 Вт в остальных режимах наступает насыщение выхода рентгеновского излучения. Одной из возможных причин может являться ионизация воздуха [18]. которая сопровождается дефокусировкой лазерного пучка. Наличие лазерно-индуцированной ионизованной среды можно определить с помощью спектрального сдвига сигнала второй гармоники, возникающего в приповерхностной плазме [19]. В настоящей работе проведены измерения спектра второй гармоники и установлено, что максимум в спектре сигнала второй гармоники соответствует 515 нм, но сдвиг его "центра" не регистрируется вплоть до максимальной энергии в импульсе как в режиме воздействия одиночными импульсами, так и в режиме генерации пачек импульсов (рис. 4а). Это свидетельствует о том, что концентрация электронов в приповерхностной области на длине перетяжки фокусирующей линзы недостаточна для того, чтобы вызвать сдвиг спектра второй гармоники [20]. По-видимому, существуют иные причины, приводящие к насыщению выхода рентгеновского излучения.

Отметим, что размер разработанного лазерноплазменного рентгеновского источника оказывается меньше размеров известных источников такого типа, а также источников на базе рентгеновских трубок по крайней мере в 1.5 раза.

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ МИКРОПЛАЗМЕННОГО ИСТОЧНИКА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ФАЗОВО-КОНТРАСТНЫХ РЕНТГЕНОВСКИХ ИЗОБРАЖЕНИЙ

Использование ярких микрофокусных источников рентгеновского излучения позволяет проводить микроскопические исследования объектов, непрозрачных в видимом диапазоне электромагнитного излучения. При проведении измерений традиционной является схема с использованием проекционного увеличения, когда объект помещается между источником рентгеновского излучения и детектором (рис. 5а). Сложность применения этой схемы в реальных измерениях состоит в том, что для получения большого увеличения при



Рис. 4. Оптический спектр второй гармоники (ВГ) из микроплазмы мишени на фоне эмиссионного спектра плазмы (ВГ) в режиме одиночных импульсов (1) и в режиме пачек импульсов (2) при частоте 100 кГц (a). График зависимости выхода рентгеновского излучения в режиме пачек импульсов в зависимости от задаваемой частоты при средней мощности 16 Вт (б).

большой плотности рентгеновских квантов на образце объект необходимо располагать близко к источнику (на расстоянии в несколько миллиметров). В случае лазерно-плазменного источника это затруднительно, так как образец может подвергаться воздействию как лазерного излучения, так и загрязнению материалом, испаряемым с поверхности мишени.

Как показано в [21, 22], эллиптические концентраторы могут быть эффективно использованы для создания виртуального источника рентгеновского излучения, они повышают интенсивность излучения на образце и уменьшают, в некоторых случаях, размер виртуального источника рентгеновского излучения (рис. 5б). В настоящей работе для моделирования рентгенооп-

тической схемы использовали стеклянный эллипсоид с размером осей 237 × 0.4 × 0.4 мм, обрезанный по бокам (рис. 5в). Таким образом, источник рентгеновского излучения находится в одном фокусе эллипсоида, а рентгеновское излучение за счет эффекта полного внешнего отражения образует виртуальный источник в другом фокусе эллипсоида. Проведенное моделирование показало, что при размере пятна микрофокусного источника 5 мкм и интенсивности 10⁸ фотон/с размер сфокусированного пятна будет ~2 мкм при интенсивности ~10³-10⁴ фотон/с. Уменьшение размера вторичного источника по отношению к первичному связано с тем, что эллиптический концентратор обладает ограниченным полем зрения и отбирает из исходного пучка



Рис. 5. Схема с проекционным увеличением: *1* – микрофокусный источник рентгеновского излучения, *2* – исследуемый объект, *3* – увеличенное изображение объекта (а). Рентгенооптическая схема с эллиптическим концентратором: *1* – микрофокусный источник рентгеновского излучения, *2* – исследуемый объект, *3* – увеличенное изображение объекта (а). Рентгенооптическая схема с эллиптическим концентратором: *1* – микрофокусный источник рентгеновского излучения, *2* – исследуемый объект, *3* – увеличенное изображение объекта, *4* – эллиптический концентратор, *5* – положение виртуального точечного источника (б). Геометрические параметры моделируемого концентратора (в).

рентгеновского излучения только лучи, удовлетворяющие условиям полного внешнего отражения. Кроме того, отметим, что даже без применения концентратора рентгеновский источник размером 5 мкм позволяет реализовать схему получения рентгеновских фазово-контрастных изображений при расстоянии между исследуемым образцом и детектором порядка нескольких десятков сантиметров [3]. Это вытекает из условия успешной реализации метода линейного фазового контраста, когда необходимая пространственная когерентность рентгеновского излучения $L_{lat} = \lambda R/s$ (где $\lambda - дли$ на волны, *R* – расстояние от источника до образца, *s* – размер источника) обеспечивается параметрами микрофокусного рентгеновского источника. Для разработанного источника при $\lambda = 1.5$ Å (энергия фотонов 8 кэВ), R = 10 см, s = 5 мкм, получается пространственная когерентность рент-геновского излучения $L_{lat} = 3$ мкм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Создан микрофокусный лазерно-плазменный источник характеристического рентгеновского

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 67 № 6 2022

излучения, функционирующий на базе волоконного иттербиевого лазера с энергией до 20 мкДж в импульсе, длительностью импульсов 330 фс и высокой частотой следования импульсов (100 кГц– 1.5 мГц), остросфокусированного (NA = 0.4) на медную мишень, расположенную на воздухе.

В режиме воздействия на мишень с частотой повторения фемтосекундных лазерных импульсов 1.5 МГц при лазерной энергии одиночного импульса 20 мкДж достигнута спектральная яркость 4 \times 10¹⁰ фотон/с/мм²/мрад² (0.1% BW). В этом режиме размер рентгеновского источника, оцененный по размеру кратера аблированной области на поверхности мишени, оказался менее 5 мкм.

Использование режима генерации пачек импульсов (16 импульсов с частотой 14 МГц, частота повторений пачек 170 кГц) обеспечивает значительный рост выхода характеристических рентгеновских фотонов с энергией 8 кэВ и возрастание выхода до 10^8 фотон/с при спектральной яркости до 1.5×10^{11} фотон/с/мм²/мрад² (0.1% **BW**) и нестабильности рентгеновского сигнала не более 10%.

Созданный микрофокусный источник перспективен для получения рентгеновских фазовоконтрастных изображений.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках проведения исследований по Государственному заданию ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН в части оптических исследований, в рамках задания Минобрнауки России (грант № 075-15-2021-1362) в части создания микрофокусного источника.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Фетисов Г.В. // Успехи физ. наук. 2020. Т. 190. С. 2. https://doi.org/10.3367/UFNr.2018.10.038435
- Gambari M., Clady R., Stolidi A. et al. // Sci. Rep. 2020. V. 10. P. 6766. https://doi.org/10.1038/s41598-020-63614-3
- 3. Huang K., Li M.H., Yan W.C. et al. // Rev. Sci. Instrum.
- 2014. V. 85. P. 113304. https://doi.org/10.1063/1.4901519
- Ivanov K.A., Gavrilin I.M., Volkov R.V. et al. // Laser Phys. Lett. 2021. V. 18. P. 075401. https://doi.org/10.1088/1612-202x/ac034a
- Martin L., Benlliure J., Cortina-Gil D. et al. // Phys. Med. 2021. V. 82. P. 163. https://doi.org/10.1016/j.ejmp.2020.12.023
- Chakera J.A., Ali A., Tsui Y.Y. et al. // Appl. Phys. Lett. 2008. V. 93. P. 261501. https://doi.org/10.1063/1.3046727
- Gibbon P., Forster E. // Plasma Phys. Control. Fusion. 1996. V. 769. P. 769. https://doi.org/10.1088/0741-3335/38/6/001
- Кривоносов Ю.С., Асадчиков В.Е., Бузмаков А.В. // Кристаллография. 2020. Т. 65. № 4. С. 509. https://doi.org/10.31857/S002347612004013X
- 9. Stampanoni M., Groso A., Iseneggeret A. et al. // Developments in X-ray Tomography V. SPIE. 2006. V. 6318.

P. 193.

https://doi.org/10.1117/12.679497

- Wilde F., Ogurreck M., Greving I. et al. // AIP Conf. Proc. 2016. V. 1741. P. 030035. https://doi.org/10.1063/1.4952858
- Larsson D.H., Lundström U., Westermarket U. et al. // Med. Phys. 2013. V. 40. P. 021909. https://doi.org/10.1118/1.4788661
- Larsson D.H., Takman P.A., Lundström U. et al. // Rev. Sci. Instrum. 2011. V. 82. P. 123701. https://doi.org/10.1063/1.3664870
- 13. Zemaitis A., Gecys P., Barkauskas M. et al. // Sci. Rep. 2019. V. 9. P. 12280. https://doi.org/10.1038/s41598-019-48779-w
- 14. Neuenschwander B., Jaeggi B., Foerster D.J. et al. // J. Laser Appl. 2019. V. 31. P. 022203. https://doi.org/10.2351/1.5096083
- Forster D.J., Faas S., Gröninger S. et al. // Appl. Surf. Sci. 2018. V. 440. P. 926. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.01.297
- 16. Schille J., Kraft S., Pflug T. et al. // Materials. 2021. V. 14. P. 4537. https://doi.org/10.3390/ma14164537
- Garmatina A.A., Shubnyi A.G., Asadchikov V.E. et al. // J. Phys. Conf. Ser. 2021. V. 2036. P. 012037. https://doi.org/10.1088/1742-6596/2036/1/012037
- Гарматина А.А., Жвания И.А., Потемкин Ф.В., Гордиенко В.М. // Квантовая электроника. 2018. Т. 48. С. 648.
- Garmatina A.A., Bravy B.G., Potemkin F.V. et al. // J. Phys. Conf. Ser. 2020. V. 1692. P. 012004. https://doi.org/10.1088/1742-6596/1692/1/012004
- Гарматина А.А., Назаров М.М., Щеглов П.А. и др. // Оптика и спектроскопия. 2022. Вып. 4. Т. 130. С. 522.
- https://doi.org/10.21883/OS.2022.04.52266.64-21
 21. Wood W.M., Focht G., Downer M.C. // Opt. Lett. 1988.
 V. 13. P. 984.

https://doi.org/10.1364/ol.13.000984

 Якимчук И.В., Кожевников И.В., Политов В.Ю., Асадчиков В.Е. // Кристаллография. 2013. Т. 58. № 2. С. 337. https://doi.org/10.7868/S002347611302029X

1020

ПРИБОРЫ, АППАРАТУРА

УДК 535-32

КВАЗИФАЗОВОЕ УСИЛЕНИЕ ГЕНЕРАЦИИ ГАРМОНИК ВЫСОКОГО ПОРЯДКА КАК МЕТОД СОЗДАНИЯ ЗАТРАВОЧНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ДЛЯ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛАЗЕРОВ НА СВОБОДНЫХ ЭЛЕКТРОНАХ

© 2022 г. С. Ю. Стремоухов^{1,2,*}

¹ Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", Москва, Россия ² Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия *E-mail: sustrem@gmail.com Поступила в редакцию 15.02.2022 г. После доработки 24.03.2022 г.

Принята к публикации 24.03.2022 г.

Эффективность и временную когерентность излучения лазера на свободных электронах можно существенно улучшить, если использовать когерентное излучение в качестве "затравки". Когерентное излучение может быть получено в результате нелинейно-оптического преобразования фемтосекундного лазерного излучения среднего ИК-диапазона в газовых средах. Описан метод повышения эффективности генерации гармоник высокого порядка за счет эффекта квазифазового согласования в средах, представляющих собой набор газовых струй. Показано, что эффективность генерации гармоник может быть существенно увеличена в узком спектральном диапазоне, положение которого зависит от параметров взаимодействия. При этом пространственное распределение усиленного излучения демонстрирует гауссовский профиль.

DOI: 10.31857/S002347612206025X

введение

Лазер на свободных электронах (ЛСЭ) – уникальная установка класса "мегасайенс", позволяющая генерировать фемтосекундные импульсы гигаваттной мошности в различных спектральных диапазонах от терагерцового до рентгеновского [1, 2]. Идея ЛСЭ сформулирована в [3]. Генерация излучения в таких установках основана на эффекте самоусиливающегося спонтанного излучения (ССИ). Хотя метод, основанный на ССИ, очень эффективен и позволяет создавать чрезвычайно мощные ультракороткие рентгеновские импульсы, усиление электромагнитного излучения из шума со случайной фазой приводит к наличию шумовой набивки в спектре, а также к плохой временной когерентности генерируемого излучения. Вместе с тем для решения ряда задач, например для расшифровки электронной структуры веществ, необходим источник, обладающий полной когерентностью. Для улучшения продольной когерентности было предложено несколько методов. В одном из них используется излучение, полученное в результате ССИ в одной части ондулятора и прошедшее через монохроматор, в качестве затравочного в другой части ондулятора [4-6]. Еще одним способом улучшения продольной когерентности генерируемого ЛСЭ излучения может быть использование ультракоротких сгустков электронов [7, 8]. Представленные способы улучшения продольной когерентности основаны на ССИ, следовательно, шумовая природа все равно проявляется в параметрах генерируемого ЛСЭ излучения.

Для исключения влияния шума со случайной фазой на параметры генерируемого ЛСЭ излучения предложены методы, основанные на использовании излучения внешних когерентных источников в качестве затравочного. В первую очередь это методы, использующие излучение лазеров, как правило УФ-диапазона длин волн, с последующим каскадным преобразованием длины волны излучения в ондуляторах ЛСЭ: метод усиления высших гармоник (high-gain harmonics generation) [9, 10] и генерация гармоник с эхо (echo-enabled harmonics generation) [11–13]. Данные методы активно развиваются с точки зрения повышения частоты генерации полностью когерентного излучения [14].

Альтернативным способом улучшения спектральных характеристик и пространственной когерентности генерируемого ЛСЭ излучения является метод, предложенный в [15]. В этом методе в качестве "затравки" используется излучение, полученное в результате нелинейно-оптического взаимодействия интенсивного лазерного излучения с газовыми средами [16]. Кроме того, в [15] продемонстрировано увеличение энергетических характеристик генерируемого ЛСЭ излучения на три порядка, существенное улучшение его спектральных характеристик, а также рост эффективности генерации ондуляторных гармоник. Предложенный метод был реализован для пятой гармоники Ti:Sa-лазера ($\lambda = 160$ нм), а также использован на других ЛСЭ для длин волн 30 нм [17], 266 и 114 нм [18].

Дополнительным преимуществом использования внешних лазерных источников затравочного излучения является автоматическая синхронизация лазерного источника и ЛСЭ, которая открывает возможность проведения экспериментов типа "накачка—зондирование" (pump-probe) по исследованию веществ, находящихся в экстремальных состояниях.

В связи с этим актуальной становится проблема развития методов генерации гармоник высокого порядка, длина волны которых соответствует излучению современных рентгеновских ЛСЭ. Наиболее перспективными лазерными источниками для генерации таких гармоник являются фемтосекундные источники среднего ИК-диапазона [19].

Использование лазерных систем среднего ИКдиапазона для генерации гармоник в газе [19] имеет ряд особенностей: наряду с квадратичным ростом максимальной энергии фотона генерируемого излучения при увеличении длины волны лазерного поля (λ₁) эффективность генерации гармоник масштабируется как $\lambda_1^{-5.5}$ [20]. Для пре-одоления такого значительного уменьшения эффективности генерации гармоник при увеличении λ_1 можно использовать двухчастотные лазерные поля [21] или молекулярные резонансы, расположенные вблизи спектра накачки [22]. В данной работе обсуждаются некоторые аспекты применения явления квазифазового согласования (КФС) [23] в среде, представляющей собой набор газовых струй, взаимодействующих с фемтосекундным двухчастотным лазерным полем среднего ИК-диапазона. Применение КФС может быть дополнительным и наиболее эффективным способом для компенсации резкого падения эффективности генерации гармоник.

Явление КФС в общем виде заключается в противодействии накопления разности фаз между волной поляризации, возникающей в среде при прохождении мощного лазерного импульса, и волной генерируемого излучения за счет нарушения трансляционной симметрии взаимодействия лазерного излучения с веществом для создания условий эффективной перекачки энергии из лазерного поля в поле генерируемого излучения [23]. Эффекты КФС активно исследуются в кристаллах, плазменных средах, волноводах [23], а также в газовых средах, представляющих собой смеси газов [22], газы с градиентом плотности [24], наборы газовых струй [25, 26].

ОПИСАНИЕ ЧИСЛЕННОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

Для проведения численных исследований была применена интерференционная модель, представленная в [27] и использованная при исследовании концепции КФС в средах, представляющих собой набор плазменных факелов серебряной плазмы [28, 29], плазмы индия [30], а также газо-кластерную смесь [31]. Результаты численных исследований демонстрируют хорошее совпадение с экспериментальными результатами.

Для расчета спектра гармоник высокого порядка, генерируемого одиночными атомами (информация о величине амплитуд и фаз гармоник, вычисленных в различных точках газовой среды, используется в интерференционной модели при расчете отклика среды), использован непертурбативный подход [32], позволяющий описывать отклик атома в нерелятивистском приближении. Предполагалось, что параметры лазерного поля изменяются при распространении в газе за счет дисперсии. Влияние свободных электронов учитывалось в соответствии с классической теорией Лоренца. В расчетах не учитывалось поглощение генерируемого излучения, а лазерное поле рассматривалось в виде плоской волны.

В численных расчетах предполагалось, что среда состоит из набора 125 аргоновых газовых струй шириной d = 20 мкм, разделенных вакуумными промежутками такой же ширины. Газовые струи расположены вдоль оси распространения лазерного поля. Такая среда взаимодействует с двухчастотным лазерным полем, образованным линейно поляризованными первой (длина волны λ_1 , интенсивность ~ 10^{14} BT/cm²) и второй (длина волны λ_2 , интенсивность ~ 10^{13} BT/cm²) гармониками лазера. Направления поляризации компонент поля совпадают, длительности импульсов выбраны такими, чтобы содержать ~10 циклов поля на основной частоте лазера. Длина волны источника лазерного излучения варьировалась от $\lambda_1 = 800$ нм до $\lambda_1 = 6$ мкм.

Для демонстрации влияния эффектов КФС в качестве исследуемого параметра была выбрана эффективность КФС-усиления f – отношение отклика среды к максимальному отклику одиночного атома, вычисленному для данных параметров двухчастотного поля. Эффективность КФСусиления f близка по значению к параметру, который используется для исследования эффектов КФС в плазменных средах [33] и определяется



Рис. 1. Распределение эффективности КФС-усиления *f* по спектру гармоник высокого порядка, представленных в энергиях фотона. Исследования проведены для двухчастотного лазерного поля, образованного линейно поляризованными первой и второй гармониками лазерной системы, генерирующей излучение с длинами волн $\lambda_1 = 800$, 1310, 4000, 6000 нм. Это лазерное поле взаимодействует со средой, представляющей собой набор из 125 аргоновых газовых струй шириной d = 20 мкм каждая, давление в среде 230 мбар.

как отношение отклика плазменной среды, представляющей собой набор плазменных факелов, к отклику протяженной плазменной среды. В численных расчетах исследуются гармоники всего спектра независимо от их положения относительно частоты отсечки.

КФС-УСИЛЕНИЕ ГАРМОНИК В СРЕДАХ, ПРЕДСТАВЛЯЮЩИХ СОБОЙ НАБОР ГАЗОВЫХ СТРУЙ

На рис. 1 представлены распределения эффективности КФС-усиления *f*, вычисленные для слу-

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 67 № 6 2022



Рис. 2. Пространственное распределение гармоники, соответствующей энергии фотона ~ 492 эВ (первый пик распределений, представленных на рис. 1), рассчитанное для длин волн первой гармоники лазерной системы $\lambda_1 = 800, 1310, 4000, 6000$ нм.

чая взаимодействия 125 аргоновых газовых струй шириной d = 20 мкм каждая и двухчастотного лазерного поля, образованного первой и второй гармониками лазерной системы, генерирующей излучение с длинами волн $\lambda_1 = 800, 1310, 4000,$ 6000 нм. Давление в среде принималось равным 230 мбар, область наблюдения гармоник (детектор) располагалась на расстоянии 150 см от среды (в дальней зоне). Видно, что за счет эффекта КФС усиливаются малые группы гармоник. Например, на нижнем спектре рис. 1 усиленными являются гармоники, расположенные в окрестности энергий фотонов ~500, 1500, 2300 эВ, которые соответствуют рабочему диапазону SASE 3 XFEL. Положение пиков гармоник не зависит от длины волны лазерного излучения. Вместе с тем эффективность КФС-усиления f увеличивается с возрастанием длины волны. Расчеты показывают, что $f \sim \lambda_1^2$. Квадратичный рост f связан с ростом длины когерентности за счет лучшего согласования между волновыми векторами участвующих в генерации гармоники волн и закона сохранения энергии между ними [34], в результате чего количество атомов, генерирующих излучение, которое конструктивно интерферирует в дальней зоне, увеличивается. Указанные условия выполня-

рое конструктивно интерферирует в дальней зоне, увеличивается. Указанные условия выполняются и в других областях спектра, это является причиной мультипиковой структуры спектров, представленных на рис. 1. Отметим, что КФСусиление эффективности генерации гармоник не учитывает изменение эффективности генерации гармоник одиночным атомом при вариации длины волны лазерного поля [20, 21].

Отметим, что ширина пика КФС-усиления мала, т.е. при заданных параметрах взаимодействия усиливается небольшая группа гармоник. Это может быть дополнительным преимуществом использования генерируемых таким образом гармоник в качестве "затравки" в ЛСЭ, поскольку эффект КФС представляет собой своеобразный фильтр, благодаря которому эффективно генерируется излучение в узком спектральном диапазоне.

Проанализируем первый пик более подробно. На рис. 2 представлено пространственное распределение на детекторе гармоники, соответствующей положению максимума усиления, рассчитанное для длин волн лазерного источника $\lambda_1 =$ = 800, 1310, 4000, 6000 нм. Высота пика увеличивается с ростом λ₁. Нулевая координата соответствует оси распространения лазерных импульсов. Видно, что при условиях КФС-усиления пространственное распределение генерируемого излучения имеет гауссовский вид. С одной стороны, это свидетельствует о когерентном сложении излучения, генерируемого отдельными атомами, с другой стороны, такой вид пространственного распределения соответствует условиям применимости генерируемого излучения в ЛСЭ [15, 35].



Рис. 3. Пространственные распределения гармоник, соответствующие энергиям фотона ~492 и 484 эВ, рассчитанные для излучения с длиной волны $\lambda_1 = 6000$ нм.

Для других гармоник спектра, для которых не выполняются условия КФС, пространственное распределение гармоник имеет более сложную структуру (рис. 3 для энергии фотона ~484 эВ). Максимумы пространственного распределения располагаются не на оси распространения импульса, что свидетельствует о деструктивной интерференции вкладов различных атомов среды. Излучение с таким распределением сложно применить в ЛСЭ. Для сравнения на рис. 3 представлено также распределение, вычисленное в максимуме КФС-усиления (энергия фотона ~492 эВ).

Отметим, что положение пика КФС-усиления в спектре легко варьируется путем изменения ширины газовой струи *d* [28]; уменьшение значения *d* приводит к смещению пика КФС в сторону больших энергий фотонов гармоник. Это позволяет подстраивать область КФС-усиления для генерации затравочного излучения нужного спектрального диапазона.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено исследование отклика среды, представляющей собой набор газовых струй, на воздействие двухчастотного лазерного поля, образованного первой и второй гармониками лазерного источника, при вариации его длины волны от

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 67 № 6 2022

ближнего ($\lambda_1 = 800$ нм) до среднего ИК-диапазона ($\lambda_1 = 6000$ нм). Продемонстрирован значительный рост эффективности КФС-усиления при возрастании длины волны лазерного источника

 $(\sim \lambda_1^2)$ при сохранении положения усиленного излучения в спектре. Показано, что пространственное распределение излучения, соответствующего КФС-усиленным гармоникам, представляет собой гауссовское распределение с максимумом, расположенным на оси распространения лазерного поля.

Результаты исследования позволяют предложить метод генерации когерентного излучения с параметрами, подходящими для его использования в качестве затравочного в ЛСЭ. Действительно, эффекты КФС (а именно рост эффективности КФС-усиления $\sim \lambda_1^2$) в средах, представляющих собой набор газовых струй, позволяют частично компенсировать падение эффективности генерации гармоник одиночными атомами и протяженными газовыми средами в двухчастотных лазерных полях при возрастании длины вол-

ны ($\sim \lambda_1^{-3} - \lambda_1^{-4}$) [21]. Пространственное распределение генерируемого излучения имеет гауссовский вид, что является важным условием применимости такого излучения в ЛСЭ. Кроме

того, КФС является своего рода естественным фильтром, благодаря которому усиливается только узкий спектр гармоник.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 18-02-40014, 19-29-12030).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- McNeil B.W.J., Thompson N.R. // Nat. Photon. 2010. V. 4. P. 814.
- https://doi.org/10.1038/nphoton.2010.239 *Ribic P.R., Margaritondo G. // J. Phys. D. Appl. Phys.* 2012. V. 45. P. 213001. https://doi.org/10.1088/0022-3727/45/21/213001
- 3. *Гинзбург В.Л.* // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1947. Т. 11. С. 1651.
- Geloni G., Kocharyan V., Saldin E. // J. Mod. Opt. 2011. V. 58. P. 1391. https://doi.org/10.1080/09500340.2011.586473
- *Amann J., Berg W., Blank V. et al.* // Nat. Photon. 2012. V. 6. P. 693.
- https://doi.org/10.1038/nphoton.2012.180
- Liu Sh., Decking W., Kocharyan V. et al. // Phys. Rev. Accel. Beams. 2019. V. 22. P. 060704. https://doi.org/10.1103/PhysRevAccel-Beams.22.060704
- Rosenzweig J.B., Alesini D., Andonian G. et al. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2008. V. 593. P. 39. https://doi.org/10.1016/j.nima.2008.04.083
- Marinelli A., MacArthur J., Emma P. et al. // Appl. Phys. Lett. 2017. V. 111. P. 151101. https://doi.org/10.1063/1.4990716
- 9. Yu L.H., Babzien M., Ben-Zvi I. et al. // Science. 2000. V. 289. P. 932.
- https://doi.org/10.1126/science.289.5481.932
- Allaria E., Cinquegrana P., Cleva S. et al. // Nat. Photon. 2012. V. 6. P. 699. https://doi.org/10.1038/nphoton.2012.233
- Xiang D., Stupakov G. // Phys. Rev. Accel. Beams. 2009. V. 12. P. 030702. https://doi.org/10.1103/PhysRevSTAB.12.030702
- Feng C., Deng H., Zhang M. et al. // Phys. Rev. Accel. Beams. 2019. V. 22. P. 050703. https://doi.org/10.1103/PhysRevAccel-Beams.22.050703
- Ribic P., Abrami A., Badano L. et al. // Nat. Photon. 2019. V. 13. P. 1. https://doi.org/10.1038/s41566-019-0427-1
- 14. Paraskaki G., Ackermann S., Faatz B. et al. // Appl. Sci. 2021. V. 11. P. 6058. https://doi.org/10.3390/app11136058
- Lambert G., Hara T., Garzella D. et al. // Nat. Phys. 2008. V. 4. P. 296. https://doi.org/10.1038/nphys889
- 16. *Corkum P.B.* // Phys. Rev. Lett. 1993. V. 71. P. 1994. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.71.1994

- 17. *Miltchev V., Azima A., Bodewadt J. et al.* // Proc. FEL. 2009. P. WEPC05.
- Labat M., Tcherbakoff O., Lambert G. et al. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2008. V. 593. P. 26. https://doi.org/10.1016/j.nima.2008.04.043
- Popmintchev T., Chen M.-Ch., Popmintchev D. et al. // Science. 2012. V. 336. P. 1287. https://doi.org/10.1126/science.1218497
- Tate J., Auguste T., Muller H.G. et al. // Phys. Rev. Lett. 2007. V. 98. P. 013901. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.98.013901
- Lan P., Takahashi E.J., Midorikawa K. // Phys. Rev. A. 2010. V. 81. P. 061802. https://doi.org/10.1103/PhysRevA.81.061802
- Migal E.A., Stremoukhov S.Yu., Potemkin F.V. // Phys. Rev. A. 2020. V. 101. P. 021401(R). https://doi.org/10.1103/PhysRevA.101.021401
- Hareli L., Shoulga G., Bahabad A. // J. Phys. B. 2020. V. 53. P. 233001. https://doi.org/10.1088/1361-6455/abb937
- Ciriolo A.G., Vázquez R.M., Roversi A. et al. // Micromachines. 2020. V. 11. P. 165. https://doi.org/10.3390/mi11020165
- Seres J., Yakovlev V.S., Seres E. et al. // Nat. Phys. 2007.
 V. 3. P. 878. https://doi.org/10.1038/nphys775
- 26. Pirri A., Corsi C., Bellini M. // Phys. Rev. A. 2008. V. 78. P. 011801. https://doi.org/10.1103/PhysRevA.78.011801
- Stremoukhov S., Andreev A. // Laser Phys. 2018. V. 28. P. 035403. https://doi.org/10.1088/1555-6611/aa9d9b
- Ganeev R.A., Stremoukhov S.Y., Andreev A.V., Alnaser A.S. // Appl. Sci. 2019. V. 9. P. 1701. https://doi.org/10.3390/app9081701
- 29. Ganeev R.A., Boltaev G.S., Stremoukhov S.Y. et al. // Eur. Phys. J. D. 2020. V. 74. P. 199. https://doi.org/10.1140/epjd/e2020-10176-6
- Stremoukhov S. Y., Ganeev R.A., Andreev A.V. // Springer Proc. Phys. 2020. V. 241. P. 99. https://doi.org/10.1007/978-3-030-35453-4 15
- Zhvaniya I.A., Dzhidzhoev M.S., Semenov T.A. et al. // J. Phys.: Conf. Ser. 2020. V. 1692. P. 012017. https://doi.org/10.1088/1742-6596/1692/1/012017
- Andreev A.V., Stremoukhov S.Yu., Shoutova O.A. // Eur. Phys. J. D. 2012. V. 66. P. 16. https://doi.org/10.1140/epjd/e2011-20371-1
- 33. Ganeev R.A., Suzuki M., Kuroda H. // Phys. Rev. A. 2014. V. 89. P. 033821. https://doi.org/10.1103/PhysRevA.89.033821
- 34. Bahabad A., Murnane M.M., Kapteyn H.C. // Nat. Photon. 2010. V. 4. P. 570. https://doi.org/10.1038/nphoton.2010.122
- Erny C., Mansten E., Gisselbrecht M. et al. // New J. Phys. 2011. V. 13. P. 073035. https://doi.org/10.1088/1367-2630/13/7/073035