СОДЕРЖАНИЕ

Том 66, номер 6, 2021

ОБЗОРЫ	
Методы рентгеновской когерентной дифракционной визуализации	
П. А. Просеков, В. Л. Носик, А. Е. Благов	843
ДИФРАКЦИЯ И РАССЕЯНИЕ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ	
Исследование политипизма в слоистых кристаллах CdInGaS ₄	
электронно-дифракционными методами	
М. Г. Кязумов, С. М. Рзаева, А. С. Авилов	861
КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКАЯ СИММЕТРИЯ	
Минимизация набора порождающих элементов федоровской группы	
А. М. Банару, В. Р. Широкий, Д. А. Банару	869
РЕАЛЬНАЯ СТРУКТУРА КРИСТАЛЛОВ	
Образование метастабильной фазы Si(III) в кремнии при воздействии	
Фемгосскундного лазерного излучения Э. М. Пашаев, В. Н. Корчуганов, И. А. Субботин, И. А. Лихачёв.	
М. М. Борисов, Е. И. Мареев, Ф. В. Потёмкин	877
Поликристалличность в кристаллах арсенида галлия, выращенных	
методом Чохральского О С. Павлова, Т.Г. Югова, С. Н. Князев	880
СТРУКТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	
Кристаллическая структура первого представителя группы эвдиалита	
Р. К. Расцветаева, Н. В. Чуканов	884
СТРУКТУРА МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИИ	
Моделирование липидного бислоя, имитирующего внутреннюю мембрану митохондрий	
А. А. Юрченко, П. Д. Короткова, А. Р. Гусельникова, А. Б. Шумм,	
В. И. Тимофеев, Ю. А. Владимиров	894
Моделирование комплекса N-метил–D-аспартат (NMDA) рецептора	
А. С. Комолов, Д. Е. Петренко, В. И. Тимофеев	899
Модельная система для изучения транспорта противовирусного препарата	
Я. А. Забродская, Ю. Е. Горшкова, АП. С. Шурыгина, А. В. Бродская,	0.02
Д. Е. Бооков, А. Н. Горшков, А. Б. Бондаренко, Д. В. Лебедев, В. В. Егоров	902
ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ	
Анизотропия микротвердости и разрушения кристалла лангасита	
и ее структурная основа Н. Л. Сизова. Т. Г. Головина, А. Ф. Константинова, А. П. Лудка	913
	715
ПОВЕРХНОСТЬ, ТОНКИЕ ПЛЕНКИ	
Эффекты неупругого рассеяния электронов на сверхгладкой поверхности	

сапфира с нанослоями Au и Pt

А. В. Буташин, А. Э. Муслимов, А. М. Исмаилов, В. М. Каневский

Микроанализ пленок SmS, полученных магнетронным распылением						
лишени Е. Б. Баскаков, В. И. Стрелов						
Определение параметров пленок, формируемых на жидкой субфазе, по данным рефлектометрии						
С. Б. Астафьев, Л. Г. Янусова	930					
Самоорганизующиеся квантовые точки из материала с колоссальным магнитосопротивлением La _{0.7} Ca _{0.3} MnO ₃ , выращиваемого на кристаллах MgO <i>Е. А. Степанцов</i>	933					
Структура и свойства наноструктурированных SZO-пленок, полученных электронно-лучевым испарением В. В. Привезениев, А. П. Сергеев, А. А. Фирсов, Е. Е. Якимов, Л. В. Иржак	939					
НАНОМАТЕРИАЛЫ, КЕРАМИКА						
Морфология, фазовый состав и свойства наноразмерных частиц на основе феррита галлия, синтезированных методом химического сгорания						
Н. И. Снегирёв, С. С. Старчиков, И. С. Любутин, Ю. Л. Огаркова, М. В. Любутина, ЧР. Линь	944					
Влияние спектра рентгеновского излучения на результат томографической реконструкции пористых керамических мембран						
М. В. Григорьев, Ю. С. Кривоносов, А. В. Бузмаков, М. В. Чукалина, В. Е. Асадчиков, В. И. Уваров	949					
Структура нанопроволок Fe—Co, полученных методом матричного синтеза О. М. Жигалина, Д. Н. Хмеленин, И. М. Иванов, И. М. Долуденко, Д. Л. Загорский	959					
РОСТ КРИСТАЛЛОВ						
Рост из растворов, структура и спектрально-люминесцентные свойства кристаллических пленок ди- <i>н</i> -гексил- <i>пара</i> -кватерфенила						
В. А. Постников, Г. А. Юрасик, А. А. Кулишов, М. С. Лясникова, О. В. Борщев, Е. А. Свидченко, Н. М. Сурин	967					
Выращивание соединений K <i>R</i> ₃ F ₁₀ (<i>R</i> = Tb–Er) методом вертикальной направленной кристаллизации. П. Уточнение характера плавления, выращивание и некоторые физические свойства кристаллов KDy ₃ F ₁₀ <i>Д. Н. Каримов, И. И. Бучинская, П. А. Попов, А. В. Кошелев, Н. В. Самсонова</i>	975					
Исследование осевого распределения компонентов кристаллов твердого раствора Sr _{1 – x} Tb _x F _{2 + x} при его направленной кристаллизации из расплава						
Н. И. Сорокин, Д. Н. Каримов, Н. А. Ивановская	980					
КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В ГУМАНИТАРНЫХ НАУКАХ						
Электронно-микроскопические исследования письменных памятников Российской национальной библиотеки						
Е. Ю. Терещенко, А. Л. Васильев, Е. А. Ляховицкий, А. П. Балаченкова, Д. О. Цыпкин, Е. Б. Яцишина	985					
ПРОГРАММНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ						
Разработка программного обеспечения для определения параметров распределения пор и сегрегаций легирующих элементов в сталях аустенитного класса после ионного облучения						
А. С. Фролов, Е. В. Алексеева, Е. А. Кулешова	993					
устранение градиента освещенности на ПЭМ-изображениях. Реализация алгоритма в программе TEM Imaging&Analysis <i>А. В. Заводов</i>	1000					

———— ОБЗОРЫ ———

УДК 539.26, 524.1-624

МЕТОДЫ РЕНТГЕНОВСКОЙ КОГЕРЕНТНОЙ ДИФРАКЦИОННОЙ ВИЗУАЛИЗАЦИИ

© 2021 г. П. А. Просеков^{1,*}, В. Л. Носик^{1,3}, А. Е. Благов²

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

> **E-mail: prosekov@crys.ras.ru* Поступила в редакцию 10.06.2021 г. После доработки 10.06.2021 г. Принята к публикации 02.07.2021 г.

Обзор посвящен описанию методов когерентной рентгеновской дифракционной визуализации, или когерентного дифракционного имиджинга пространственной структуры некристаллических объектов и нанокристаллов (наноструктур). Особое внимание уделено методам когерентного дифракционного имиджинга в режиме сканирования протяженного объекта (птайкографии), визуализации на основе когерентного рассеяния поверхностью и с применением подходов корреляционной спектроскопии, особенностям визуализации при использовании излучения рентгеновских лазеров на свободных электронах. Проведен анализ публикаций, отражающий современное состояние методов когерентного дифракционного имиджинга и области их применения.

DOI: 10.31857/S002347612106028X

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение

1. Методы рентгеновской когерентной дифракционной визуализации

1.1. Когерентность, спекл-структура, КДИ

1.2. Восстановление структуры по данным КДИ, итерационные алгоритмы восстановления фазы

2. Птайкография

3. Рентгеновская когерентная визуализация поверхности

4. Рентгеновская фотонная корреляционная спектроскопия и спекл-спектроскопия

5. Рентгеновский кросс-корреляционный анализ

6. Особенности визуализации при использовании излучения РЛСЭ

Заключение

введение

Рентгеновская кристаллография сыграла важную роль во многих областях науки и технологии, определив направление развития методов изучения 3D-структуры веществ и материалов на атомарном и наномасштабном уровнях [1, 2]. Исторически важную роль в развитии указанных выше методов сыграли подходы традиционной кристаллографии на основе рентгеноструктурного анализа (**PCA**). Применение PCA к кристаллам белков привело к огромным успехам в изучении структуры и механизмов функционирования биологических макромолекул и их ансамблей, что послужило основой для научно-технологических прорывов в структурной биологии и биотехнологиях, а также в различных областях генетики и медицины при создании новых лекарств.

В Советском Союзе огромный вклад в разработку метода РСА и развитие кристаллографии в целом внес академик Б.К. Вайнштейн, долгие годы возглавлявший Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова АН СССР. В его лаборатории работы по кристаллографии биомакромолекул начались еще в 50-х годах XX века [3–5], причем впервые получены кристаллы ряда важнейших белков и изучена их атомная структура [6].

Однако именно кристаллическая структура накладывает существенные ограничения на подготовку и выбор исследуемого объекта [7, 8], поскольку многие образцы, представляющие интерес для современного материаловедения и физики наносистем, химии и биологии, плохо кристаллизуются (например, не растворимые в воде протеины оболочки клетки). Конечно, основная причина для распространения "кристаллизационного" подхода была связана с недостаточной интенсивностью источников рентгеновского излучения, что осложняло изучение структуры и процессов в некристаллических и слабо упорядоченных образцах.

В 1980 г. Дэвид Сэйр предложил адаптировать методы кристаллографии для изучения непериодических объектов с целью создания нового подхода к визуализации с высоким пространственным разрешением на основе дифракции когерентного рентгеновского излучения [9]. История повторилась: в 1934 г. была получена первая дифрактограмма белкового кристалла [10], но первые структуры глобулярных белков были расшифрованы значительно позже — в 1958 г. [11]; о первом наблюдении дифракции рентгеновских лучей от изолированного объекта сообщалось в 1987 г. [12], но только в 1999 г. изображение было восстановлено по рентгеновским данным [13].

В последние десятилетия активно развиваются методы, основанные на использовании когерентности электромагнитного излучения рентгеновского диапазона - когерентной рентгеновской дифракционной визуализации, или когерентного дифракционного имиджинга (КДИ). Они обеспечивают амплитудо- и фазоконтрастную визуализацию исследуемого объекта и нацелены на определение 3D-структуры некристаллических образцов и нанокристаллов (наноструктур) с разрешением, теоретически ограниченным лишь дифракционным пределом [14]. К указанным образцам относятся, например, различные биообъекты [15], включая биологические клетки, вирусы и нанокристаллиты трудно кристаллизуемых макромолекул и их комплексов. Развитие методов КДИ позволяет существенно расширить круг исследуемых объектов и, соответственно, решаемых научных задач [16], в том числе в таких приоритетных в России [17] областях, как биотехнологии, медицина и генетика, создание новых функциональных материалов (конструкционных, композитных и других), гибридных и природоподобных технических систем (датчиков, биосенсоров и других устройств). Особую роль в развитии методов КДИ сыграют установки класса "мегасайенс" – источники синхротронного излучения (СИ) четвертого поколения и рентгеновские лазеры на свободных электронах (РЛСЭ) [18]. Помимо строительства новых был запущен ряд программ модернизации действующих источников СИ ("КИСИ-Курчатов", ESRF-EBS [19, 20], PETRA IV [21, 22], APS [23] и другие), а на уже работающих - создание новых специализированных станций, ориентированных на эксперименты по визуализации микро- и нанообъектов методами КДИ (NanoMAX на источнике MAX IV в Швеции, ID16A/B и ID10 на источнике ESRF во Франции). Уже сегодня большинство источников

СИ обладает почти 100%-ной поперечной когерентностью, а модернизация мегаустановок нацелена главным образом на дальнейшее уменьшение эмиттанса источников ниже 1 нм, повышение яркости и проведение экспериментов с пико- и фемтосекундным временным разрешением.

В Российской Федерации развитие методов КДИ и анализа когерентных изображений наноструктур становится одной из приоритетных задач в связи с планируемым строительством ряда мегаустановок, включая источник "СИЛА" [24] (комбинация источника СИ четвертого поколения и лазера на свободных электронах).

В настоящем обзоре предпринята попытка ознакомить читателя с современными методами КДИ и когерентного рассеяния, включая КДИ в режиме сканирования протяженного объекта (птайкография) на основе когерентного рассеяния поверхностью, с использованием подходов корреляционной спектроскопии и излучения РЛСЭ. В связи с разнообразием методов и подходов, их постоянным развитием и востребованностью 100%-ный охват литературы по данной тематике не представляется возможным. Так, в настоящей работе не рассматриваются методы голографии и фазового контраста, обзор современного состояния которых можно найти в [25, 26].

1. МЕТОДЫ РЕНТГЕНОВСКОЙ КОГЕРЕНТНОЙ ДИФРАКЦИОННОЙ ВИЗУАЛИЗАЦИИ

Основные виды КДИ можно условно разделить на пять принципиальных схем, представленных на рис. 1.

КДИ в приближении плоской волны (рис. 1а) схема, впервые представленная в [9]. Плоская волна когерентного рентгеновского излучения падает на образец, который полностью освещается, а двумерную дифракционную картину регистрируют в дальней зоне (дифракция Фраунгофера). С экспериментальной точки зрения к важным особенностям данной геометрии относятся: сравнительно низкая чувствительность к вибрациям и малым смещениям образца; возможность реализации однократных экспериментов при кратковременном, например импульсном, взаимодействии излучения с исследуемым объектом, в том числе когда вследствие взаимодействия структура объекта деградирует (повреждается) или разрушается.

Рентгеновская птайкография представлена на рис. 16. В этом случае линейные размеры исследуемого образца превышают поперечные размеры падающего рентгеновского пучка. Рентгеновский пучок, падающий на образец, как правило, формируют с использованием апертуры или фо-



Рис. 1. Принципиальные схемы КДИ: а – приближение плоской волны, б – рентгеновская птайкография, в – геометрия Брэгга, г – приближение Френеля, д – геометрия ПВО. КРИ – когерентное рентгеновское излучение; θ_B – угол Брэгга; ФЗП – зонная пластинка Френеля; А – апертура; α_i – критический угол зеркального отражения подложки. На рис. 16 облучаемые области ("звездочки") изображены неперекрывающимися для наглядности [14].

кусирующей когерентной оптики, к которой относятся составные преломляющие линзы [27], планарные составные преломляющие линзы [28], френелевские зонные пластинки [29–31] и система зеркал Киркпатрика–Баеза [32]. В эксперименте по птайкографии проводят сканирование по двумерной сетке протяженного объекта с одновременной регистрацией серии дифракционных картин от частично перекрываемых областей исследуемого образца.

КДИ в геометрии Брэгга (рис. 1в) — схема, аналогичная рис. 1а, но дифракционную картину регистрируют в окрестности брэгговского отражения в случае кристаллического объекта (нанораз-

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 66 № 6 2021

мерные структуры, нанокристаллы и другие объекты).

КДИ в приближении Френеля (рис. 1г): образец устанавливают перед или за фокальной плоскостью зонной пластинки Френеля, после чего двумерную дифракционную картину регистрируют в ближней зоне (дифракция Френеля).

КДИ в геометрии полного внешнего отражения (**ПВО**) (рис. 1д): образец размещают на поверхности подложки, которую устанавливают в геометрии скользящего падения вблизи условий **ПВО**; двумерную дифракционную картину регистрируют в дальней зоне в окрестности зеркально отраженного пучка. Методы КДИ в плосковолновом приближении и геометрии Брэгга, а также птайкография и их комбинации активно развиваются и востребованы в исследованиях различных микро- и наноструктур, а также биологических объектов с использованием СИ и РЛСЭ. В ряде работ представлены результаты визуализации методами КДИ таких биообъектов, как клетки, органеллы, бактерии [33–38] и некоторые вирусы [39, 40]. КДИ позволяет определить плотность вещества, по которой можно установить расположение различных фаз в объеме материала.

Кроме того, методы КДИ позволяют проводить химическое [41], элементное [42] и магнитное [43] нанокартирование сложноорганизованных (неоднородных, слоистых и композитных) материалов. Резонансное поглощение рентгеновского излучения при специфической для данного вещества энергии фотонов обеспечивает так называемый химический контраст, в том числе за счет регистрации выхода флуоресцентного излучения и применения рентгеновской электронной спектроскопии для химического анализа. Использование поляризованного излучения позволяет зарегистрировать магнитный контраст, давая информацию о распределении магнитных моментов и ориентации молекул внутри образца. К числу исследуемых объектов относятся аморфные и неупорядоченные структуры, включая стекла, полимеры, а также квантовые точки, наностержни и другие наноструктуры [44–46]. Ряд работ посвящен исследованиям распределения деформаций и напряжений в объеме нанокристаллов [47, 48], а также визуализации их формы [49].

Отличительной особенностью подхода КДИ в приближении Френеля является использование падающей волны с заданной кривизной волнового фронта. В [50, 51] было показано, что при использовании падающей на образец волны с известной, конечной кривизной существует единственное решение задачи восстановления структуры исследуемого объекта. В [52] представлены результаты восстановления структуры непериодического золотого образца с разрешением 24 нм методом КДИ в приближении Френеля с использованием зонной пластинки, размер внешней зоны которой составлял 50 нм. В [53] аналогичным образом было восстановлено изображение стандартного образца с разрешением 20 нм.

1.1. Когерентность, спекл-структура КДИ

Когерентность пучка рентгеновского излучения можно улучшить двумя способами: уменьшением размеров источника и увеличением расстояния от источника до точки наблюдения. Несмотря на неуклонное уменьшение эмиттанса источника, размер электронного сгустка невозможно сделать точечным, так как использование пучков с малым зарядом приведет к потере мощности излучения, а поперечный размер пучков с большим зарядом сложно уменьшать из-за кулоновского отталкивания. Поэтому на практике используют излучение в дальней зоне, а его когерентную часть выделяют с помощью системы щелей (апертур). Такой подход обеспечивает пространственную фильтрацию некогерентных мод, хотя и уменьшает поток рентгеновских квантов на образце.

Количественно когерентные свойства рентгеновского пучка обычно характеризуют длинами временной (или продольной) и пространственной (поперечной) когерентности. Длина продольной когерентности L_l определяется как расстояние, на котором фазы двух гармоник с длинами волн λ и $\lambda + \Delta \lambda$ различаются на величину π :

$$L_l = \frac{\lambda^2}{2\Delta\lambda},\tag{1}$$

причем ее можно связать и с величиной спектральной полосы $\Delta\lambda/\lambda$ импульсного излучения.

Пространственная (поперечная) когерентность определяется по интерференционной картине при дифракции на системе двух щелей. Для современных источников СИ и РЛСЭ размер области когерентности практически совпадает с поперечными размерами самого пучка и растет с уменьшением размера источника *S* и увеличением расстояния от него до точки наблюдения *R*:

$$L_t = \frac{\lambda R}{2S}.$$
 (2)

Для источников СИ поколения 3+ и выше, а также РЛСЭ отношение области полной пространственной когерентности ко всему сечению пучка на образце (т.е. после всех трансформаций в рентгенооптической системе) составляет 96– 99%, что и позволяет называть их полностью когерентными источниками.

При регистрации дифракционной картины детектор устанавливают в дальнюю зону дифракции Фраунгофера, где $\varepsilon = d^2/\lambda D \ll 1, \lambda - длина волны,$ d – поперечный размер объекта. В результате многократного рассеяния импульсов рентгеновского излучения на образце на дифракционной картине образуются локальные интерференционные максимумы, или спеклы (крапинки, пятнышки). Из ансамбля спеклов формируется спекл-структура – усредненная интерференционная картина распределения интенсивности когерентного излучения, дифрагированного (рассеянного) исследуемым объектом.

Отметим, что обычно выделяют в отдельную группу подходы на основе корреляционной спектроскопии, в которых проводится анализ спеклструктуры картин когерентного рассеяния слабо упорядоченными и неупорядоченными системами, визуализации при когерентном рассеянии поверхностью и другие методики. Общим подходом к реконструкции структуры объекта является использование итерационных алгоритмов восстановления фазы.

В обратном пространстве размер спекла, полученного от объекта (или его структурной части), с поперечным размером d задается выражением $\Delta q = 2\pi/d$, где q — волновой вектор. Минимальное расстояние между спеклами при проекции на плоскость детектора определяется следующим образом:

$$\Delta x = \frac{\Delta q}{k} D = \frac{\lambda D}{d}.$$
 (3)

Согласно теореме Котельникова (в зарубежной литературе известна как теорема Найквиста— Шеннона) для однозначного восстановления исходного непрерывного сигнала ограниченного спектра по его дискретным отсчетам размер пикселя *р* должен быть как минимум в 2 раза меньше, чем расстояние между спеклами:

$$p \le \frac{\lambda D}{2d}.\tag{4}$$

Если объект занимает область размером $N \times N$ пикселей на двумерной сетке, то количество известных параметров в обратном пространстве будет в 2 раза меньше, поскольку регистрируется лишь интенсивность. Поэтому необходимо рассматривать область изображения, содержащую в несколько раз большее количество информации для так называемой дискретизации [54–56]. Дискретизация, равная двум, является минимальным условием для успешной реконструкции объекта.

Для восстанавливаемого объекта также проводится дискретизация прямого пространства. С учетом дискретизации и (3) максимальное пространственное разрешение объекта (минимальный размер участка объекта) связано с апертурой детектора *Np*, где *N* – линейное число пикселей детектора:

$$\Delta d = \frac{\lambda D}{Np}.$$
(5)

Типичные расстояния между образцом и детектором обычно не превышают десятков метров, величина p составляет 50–100 мкм, а $N \sim 500-1000$.

1.2. Восстановление структуры по данным КДИ, итерационные алгоритмы восстановления фазы

В некотором смысле дифракционная картина при КДИ представляет собой 2D-проекцию фурье-образа реальной структуры (электронной плотности) исследуемого образца на поверхность детектора. Однако восстановление структуры об-

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 66 № 6 2021

разца путем обратного преобразования Фурье дифракционной картины является нетривиальной задачей не только из-за ограниченного размера детектора. Поскольку каждый пиксель детектора регистрирует интенсивность (т.е. квадрат амплитуды волнового поля), а не амплитуду и фазу, кажется, что вся фазовая информация теряется. Однако это не совсем так в случае анализа информации по всему набору пикселей.

Решение данной "фазовой проблемы" как в волновой оптике, так и в рентгеновской кристаллооптике [57] возможно при выполнении следующих условий: при регистрации дифракционной картины условие дискретизации превышает значение в соответствии с теоремой Котельникова; в отсутствие шумов размер регистрируемого массива точек дифракционной картины должен быть больше или равен размеру массива точек восстанавливаемой реальной структуры. Тогда с некоторыми математическими допущениями можно утверждать, что достаточная для реконструкции фазовая информация в зашифрованном виде содержится в зарегистрированном изображении и может быть получена с применением специальных вычислительных алгоритмов - итерационных алгоритмов восстановления фаз.

Отметим, что в теории пространственное разрешение методов КДИ ограничено главным образом длиной волны излучения и составляет доли нанометра в рентгеновском диапазоне. Однако на практике пространственное разрешение лимитируется множеством факторов, начиная от яркости и когерентности используемого источника излучения до специфических особенностей схемы КДИ. Для современных источников СИ третьего и четвертого поколений и РЛСЭ разрешение методов КДИ лежит в интервале ~1–10 нм, ставя КДИ по этому параметру между электронной и рентгеновской микроскопией.

Итерационный алгоритм восстановления фазы представляет собой циклическую процедуру на основе быстрого преобразования Фурье дифракционной спекл-структуры, зарегистрированной детектором с модификацией (для решения "фазовой проблемы") данных на определенных шагах цикла [56, 58–62].

Сегодня в качестве эффективных алгоритмов восстановления фазы используются: алгоритм Файнапа — алгоритм коррекции ошибок, гибридный алгоритм ввода—вывода [59, 60], развивающие подход Герхберга, впервые примененный для решения обратной задачи в электронной микроскопии [58].

Общей чертой всех алгоритмов восстановления фазы являются итерационные переходы между прямым и обратным пространством, осуществляемые посредством быстрого преобразования Фурье

ПРОСЕКОВ и др.



Рис. 2. Блок-схема, иллюстрирующая процедуру реконструкции изображения исследуемого объекта по данным КДИ с использованием итерационного алгоритма восстановления фазы (БФП – быстрое фурье-преобразование) [14].

по так называемому циклу Файнапа [56], включающему в себя следующие шаги (рис. 2):

 присваивание случайной фазы (начальное предположение на основе априорной модели) модулю амплитуды дифракционной картины (полученной из эксперимента) и выполнение обратного быстрого преобразования Фурье;

2) наложение граничных условий (например, приближенное ограничение размера объекта, который можно оценить, основываясь на передискретизации) на полученное изображение в прямом пространстве и выполнение прямого быстрого преобразования Фурье;

 замена амплитуды напряженности поля рентгеновского излучения полученного фурьеобраза (в обратном пространстве) на амплитуду из эксперимента и выполнение обратного быстрого преобразования Фурье;

4) повторение шагов 2, 3 (одна итерация) до требуемого уровня сходимости результата.

Сходимость оценивается по величине ошибки, определяемой как разница между вычисленной и экспериментально измеренной амплитудами фурье-образа исследуемого объекта. Обычно фаза может быть восстановлена после ~10²-10³ итераций.

Существует множество вариантов итерационных методов (обзор [62]). Наиболее широко применяется управляемый гибридный алгоритм ввода-вывода [63].

2. ПТАЙКОГРАФИЯ

Одним из наиболее значимых ограничений методов КДИ (как в приближении плоской волны, так и в геометрии Брэгга) является возможность визуализации лишь сравнительно малых объектов, что связано с длиной пространственной когерентности излучения (и размерами пучка). Модификация метода КДИ на основе пространственного сканирования протяженных объектов, известная как птайкография, или метод сканирующего КДИ (рис. 16), позволяет снять указанное ограничение и открывает возможность восстановления структуры объекта с нанометровым пространственным разрешением [64, 65].

Птайкография берет свое начало в пионерской работе [66], в которой была представлена техника восстановления фазовой информации о кристаллическом объекте, сканируемом конечным по размерам когерентным электронным пучком. В [67-69] данная методика была развита для исследования неупорядоченных объектов, совмещена с использованием итерационных алгоритмов восстановления фазы [70, 71] и продемонстрирована для рентгеновского излучения [72]. Результаты успешной фазовой и амплитудной реконструкции исследуемых объектов, в частности тестовой золотой зонной пластинки с разрешением в десятки нанометров, были представлены в [73, 74]. Возможность визуализации структуры объектов с размерами, превышающими поперечные размеры когерентного пучка, делает данный метод весьма востребованным для изучения конденсированных сред [75-77] и биологических систем [78, 79].

Метод заключается в сканировании образца при смещении области его засветки когерентным сфокусированным или ограниченным апертурой пучком, обеспечении перекрытия засвеченных областей и одновременной регистрации массива дифракционных картин. Совокупность дифракционных картин от различных, но частично перекрывающихся областей дает возможность последовательно реконструировать 2D- или 3D-изображение структуры исследуемого объекта с применением итерационных алгоритмов.

Использование при сканировании сфокусированного пучка дает возможность получить помимо структурного контраста дополнительный химический контраст (за счет рентгеновской флуоресценции) с высокой элементной чувствительностью.

Птайкография обычно реализуется как двумерный метод, позволяющий получать фазовые изображения, формирующиеся из-за разницы проекций длины оптического пути в образце. Для этого требуется, чтобы образец был оптически тонким. Тогда волновой фронт, проходящий через образец, может быть точно смоделирован путем перемножения функции распределения падающего освещения и функции передачи образца. Предельная толщина образца при использовании этого приближения была теоретически определена в [73, 80], а затем уточнена с помощью численных расчетов, в результате которых было получено следующее соотношение [81]:

$$T \le \frac{5.2\Delta r^2}{\lambda},\tag{6}$$

где T – толщина образца, Δr – разрешение изображения, а λ – длина волны освещения. Соответствующее число Френеля не менее 0.2.

В отличие от стандартных алгоритмов реконструкции изображений (алгоритма коррекции ошибок, гибридного алгоритма ввода-вывода и других) в методе птайкографии обрабатывается сразу несколько дифракционных картин от перекрывающихся областей образца. Достаточное перекрытие картин позволяет решить фазовую проблему и реконструировать изображение структуры образца. При реконструкции используют функции пробы (функция проекции падающего пучка излучения на плоскость исследуемого объекта) P(r) и объектную функцию O(r), характеризующую исследуемый образец [64, 65]. Тогда при наличии относительного смещения r; между образцом и функцией пробы результирующее волновое поле за образцом (регистрируемое в дальней зоне) $\Psi_i(r)$ равно

$$\Psi_i(r) = P(r)O(r - r_i). \tag{7}$$

Итерационный алгоритм птайкографии для восстановления изображений состоит в последовательном уточнении объектной функции O(r) путем выполнения прямых и обратных быстрых преобразований Фурье с переходом к каждой новой пробе с учетом информации о предыдущей (рис. 3). Кроме этого, был разработан расширенный итерационный алгоритм птайкографии, в котором помимо объектной функции O(r) проводятся уточнение и функции пробы P(r), которая может быть изначально неизвестна.

Птайкографический подход может эффективно применяться в комбинации с другими методами визуализации. Например, в так называемом методе 3D-птайкографии для получения 3Dизображений с высоким пространственным разрешением дополнительно используются томографические образы. В простых случаях птайкотомографии (рис. 4а) 3D-изображение получают путем поворота образца на 180° с малым шагом, и для каждой угловой позиции снимается птайкографическая проекция. После того как для каждого угла все проекции визуализации восстановлены с использованием итерационных алгоритмов птайкографии, их обрабатывают с использованием стандартных томографических программ, например алгоритма обратных проекций [82]. В результате формируется 3D-изображение исследуемого объекта.

В более сложных ситуациях, когда толщина образца превышает предел мультипликативного приближения [83], применяют метод многослойной птайкографии. В многослойной модели толстый образец рассматривают как набор тонких



Рис. 3. Схема итерационного алгоритма восстановления фазы. Серыми стрелками обозначены последовательные переходы между изображениями КДИ с обновлением информации об объекте. Черными стрелками обозначены прямое (сплошная) и обратное (штрихованная) быстрое фурье-преобразование (БФП) [64].

срезов, для каждого из которых можно использовать мультипликативное приближение (рис. 4б). Экспериментальный процесс сканирования представлен на рис. 4в. Волновое поле в плоскости детектора может быть рассчитано с помощью блок-схемы вычислений (рис. 4г).

Для восстановления изображения рассчитанное волновое поле на выходе сначала пересматривают с корректировкой фаз и заменой интенсивностей, а затем порядок блок-схемы расчета меняют на противоположный (обратный). Каждый из тонких срезов может быть реконструирован с использованием стандартных алгоритмов [85] для одинарного среза [86].

Если принять во внимание дополнительные преимущества многослойной птайкографии и птайкотомографии, то выгодна их комбинация, использующая трехмерную информацию из многослойной птайкографии для уменьшения количества угловых измерений (и времени сканирования). В то же время при применении такого комбинированного метода многослойной птайкотомографии [84] увеличивается предельная толщина образца и сохраняется высокое разрешение.

3. РЕНТГЕНОВСКАЯ КОГЕРЕНТНАЯ ВИЗУАЛИЗАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ

Метод когерентной визуализации рассеяния поверхностью является модификацией метода когерентного рассеяния и позволяет изучать 3D-структуру поверхностей, границ раздела, упоря-

доченных и слабо упорядоченных объектов на поверхности и в объеме вещества.

Данный метод был впервые предложен в 2012 г. [87]. Ранее [88, 89] рассматривали схожие подхолы, олнако без возможности реконструкции 3Dструктуры. Эксперименты, представленные в [87], проводились на источнике СИ третьего поколения APS (Advanced Photon Source). Из-за недостатка когерентного излучения, а также невозможности размешения детектора на необходимом от образца расстоянии разрешение восстановленной структуры исследуемого объекта в одном из направлений составило более 500 нм. Предполагается, что использование источника СИ четвертого поколения и оптимизация схемы эксперимента по когерентной визуализации рассеяния поверхностью позволят достичь нанометрового пространственного разрешения. Однако уже сейчас для "настольных" источников, генерирующих излучение в экстремальном ультрафиолетовом диапазоне (ЭУФ), было достигнуто разрешение 40 × 80 нм в плоскости поверхности и субнанометровое по нормали [90]. Таким образом, разрешение рентгеновской ЭУФ-птайкографии оказывается сравнимым с получаемым в растровой электронной микроскопии, причем можно не ограничиваться использованием образцов с проводящими поверхностями.

Метод когерентной визуализации рассеяния поверхностью заключается в регистрации картины рассеяния в геометрии ПВО в окрестности критического угла α, (рис. 1д). В скользящей геометрии падения рассеяние поверхностью крайне чувствительно к распределению электронной плотности как в латеральном направлении (вдоль поверхности образца), так и в нормальном [91-93], что обеспечивает возможность получения когерентного рассеяния с высоким соотношением сигнал/шум и быстрым временем записи [87]. Совмещение данного метода с методами птайкографии и фотонной корреляционной спектроскопии позволит сканировать в указанном режиме объекты с размерами, превышающими поперечные размеры падающего рентгеновского пучка, и получать информацию с временным разрешением, характерным для корреляционных методов.

4. РЕНТГЕНОВСКАЯ ФОТОННАЯ КОРРЕЛЯЦИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ И СПЕКЛ-СПЕКТРОСКОПИЯ

Рентгеновская фотонная корреляционная спектроскопия (**РФКС**), или спектроскопия флуктуаций интенсивности [94–96], основана на анализе временной эволюции дифракционной картины при КДИ и спекл-структур. Обычно применяется при изучении слабо упорядоченных и неупорядоченных объектов, таких как коллоид-



Рис. 4. Схема 3D-птайкографии: а – принципиальная схема птайкотомографии; б – разделение образца на ряд тонких срезов (слоев), когда толщина образца превышает глубину визуализации однослойной птайкографии; в – схема, иллюстрирующая распространение излучения в образце; г – блок-схема многоэтапной вычислительной модели [84].

ные суспензии [97–99], смеси гомополимеров [100], блок-сополимерные мицеллы и везикулы [101, 102], наночастицы в переохлажденных жидкостях [103] и антиферромагнетики [104]. Стандартная схема РФКС-эксперимента совпадает со схемой на рис. 1а. Также РФКС активно используется при исследовании динамики (броуновского движения) металлических наночастиц в растворах, волн зарядовой плотности, критических флуктуаций при фазовых переходах порядок—беспорядок в аморфных сплавах, конформационной динамике полимеров при стекловании [105–110].

РФКС позволяет изучать структурную динамику внутри образца по флуктуациям интенсивности регистрируемой спекл-структуры, а также наблюдать низкочастотные динамические процессы и визуализировать флуктуации плотности на расстояниях несколько нанометров [111].

В РФКС-экспериментах информация извлекается из данных о флуктуациях интенсивности с использованием нормализованной автокорреляционной функции интенсивности второго порядка $g_2(q, t)$:

$$g_2(q,t) = \frac{\left\langle I(q,t')I(q,t+t')\right\rangle}{\left\langle I(q,t')\right\rangle^2},\tag{8}$$

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 66 № 6 2021

где I(q, t) — интенсивность рассеяния, соответствующая вектору рассеяния *q* в момент времени *t*, а скобки обозначают усреднение по ансамблю (по времени измерения). Усреднение проводится по всем значениям интенсивности, по пикселям спекл-структуры картины рассеяния и времени следующим образом: предполагается, что *K* последовательных спекл-картин с частотой кадров *f*_r регистрирует двумерный детектор с *N* пикселями, которые соответствуют вектору рассеяния *q*. Тогда $g_2(q, t)$ равна

$$g_{2}(q, t = k'\Delta t) = \frac{1}{N(K - k')} \sum_{n=1}^{N} \sum_{k=1}^{K-k'} S_{n,k} S_{n,k+k'} \frac{1}{\left(\frac{1}{N(K - k')} \sum_{n=1}^{N} \sum_{k=1}^{K-k'} S_{n,k}\right) \left(\frac{1}{Nk'} \sum_{n=1}^{N} \sum_{k=K-k'+1}^{K} S_{n,k}\right)}$$
(9)

....

где $\Delta t = 1/f_r$, а $S_{n,k}$ — интенсивность рассеяния в *n*-м пикселе *k*-го изображения после вычитания усредненного темнового шума детектора. В случае частично когерентного излучения функция $g_2(q, t)$ связана с нормализованной автокорреляционной функцией первого порядка $g_1(q, t)$ соотношением Зигерта [112]:

$$g_2(q,t) = 1 + \beta |g_1(q,t)|^2$$
, (10)

где β — степень когерентности, величина которой варьируется от нуля до единицы.

В результате анализа автокорреляционной функции метод РФКС позволяет определить временные характеристики броуновского движения системы и релаксации атомов/молекул в образце, т.е. определить коэффициенты (константы) свободной диффузии D_0 , среднеквадратичного смещения частиц и скорости релаксации.

РФКС эффективно применяется в исследованиях, связанных с явлениями старения и замедленного осаждения частиц в различных коллоидных системах, формировании перколяционных наборов частиц [113]. Временная эволюция (старение) может быть оценена с помощью автокорреляционной функции количественно с использованием "срезов равного возраста", полученных из двумерных автокорреляционных функций. В отличие от случая простого броуновского движения, когда корреляционные функции можно представить в виде простых экспоненциально убывающих функций, в данном случае необходимо использовать приближение Колрауша– Уильямса–Ватта:

$$g^{(2)}(t) = \beta \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau}\right)^{\gamma}\right) + 1, \qquad (11)$$

где τ — время релаксации (скорость релаксации $\Gamma = 1/\tau$) и γ — показатель экспоненты.

В качестве альтернативы РФКС был разработан метод рентгеновской спекл-спектроскопии, или спекл-спектроскопии видимости, на основе количественного анализа контраста интерференционных максимумов спекл-картины и видимости спеклов v(q, t). Метод рентгеновской спеклспектроскопии видимости позволяет получить доступ к той же информации, что и РФКС, но на временах меньше, чем период смены кадров в детекторе [114–118]. Этот метод особо востребован в случае РЛСЭ и открывает возможности для регистрации сверхбыстрой динамики на атомарном уровне посредством анализа видимости спеклкартин, полученных с использованием пары фемтосекундных рентгеновских импульсов (накачка-зонд) с относительной временной задержкой (от фемтосекунд до наносекунд), определяющей "время экспозиции" [119-125].

Величина v(q, t) для заданной спекл-картины определяется формулой

$$\mathbf{v}(q,t) = \frac{\left\langle S^2(q,t) \right\rangle - \left\langle S(q,t) \right\rangle^2}{\left\langle S(q,t) \right\rangle^2},\tag{12}$$

где S(q, t) – интенсивность рассеяния, определенная за время экспозиции $T(S(q, t) = \int_0^T I(q, t) dt)$. Таким же образом, как в РФКС, усреднение в (12) по ансамблю представляет собой усреднение по пикселям и времени: полагаем время экспозиции последовательных изображений равным T, тогда v(q, t) спекл-структуры вычисляется как

$$\nu(q,t) = \frac{\frac{1}{NK - 1} \sum_{n=1}^{N} \sum_{k=1}^{K} \left(S_{n,k} - \frac{1}{NK} \sum_{n=1}^{N} \sum_{k=1}^{K} S_{n,k} \right)^{2}}{\left(\frac{1}{NK} \sum_{n=1}^{N} \sum_{k=1}^{K} S_{n,k} \right)^{2}}.$$
 (13)

Можно показать, что v(q, t) связано с $g_1(q, t)$ соотношением

$$\mathbf{v}(q,t) = 2\beta/T \int_{0}^{T} (1-t/T) \left| f(q,t) \right|^{2} dt.$$
(14)

5. РЕНТГЕНОВСКИЙ КРОСС-КОРРЕЛЯЦИОННЫЙ АНАЛИЗ

Рентгеновский кросс-корреляционный анализ (РККА) — метод на основе анализа спеклструктуры с помощью КДИ, позволяющий исследовать структуру отдельных частиц и неупорядоченных и частично упорядоченных систем, таких как сплавы или коллоидные стекла. В стандартной схеме РККА-эксперимента (рис. 1а) проводится поиск корреляций интенсивности рассеянных полей в обратном пространстве $I(\mathbf{q}, t)$ для двух выбранных векторов рассеяния **q** в разные моменты времени t_1, t_2 :

$$C(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, t_1, t_2) \sim I(\mathbf{q}_1, t_1)I(\mathbf{q}_2, t_1), \tag{15}$$

где $C(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, t_1, t_2)$ — кросс-корреляционная функция интенсивности.

Идея РККА, или флуктуационного рассеяния, была первоначально предложена Камом в 1977 г. как средство определения структуры отдельных макромолекул в растворе [126] при помощи оптического излучения видимого спектра. Мгновенное распределение частиц фиксируется, если рассеяние идентичными неориентированными частицами регистрируется за время меньшее, чем время, необходимое для их переориентации. Анализ угловых вариаций интенсивности на двумерном детекторе с использованием кросс-корреляционной функции, дополненный анализом вариаций в радиальном направлении (аналогично методу малоуглового рентгеновского рассеяния), позволяет восстановить информацию о структуре частиц. В дальнейшем подход был развит Кларком для изучения локального порядка в конденсированных фазах для 2D-систем (монослой частиц размером ~230 нм) [127] и пространственной корреляции частиц в 3D-системах (в коллоидной жидкости) [128].

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 66 № 6 2021

Развитие источников рентгеновского излучения и СИ позволило применить кросс-корреляционный подход в экспериментах по рассеянию когерентных рентгеновских лучей. Одна из первых работ по РККА показала возможность наблюдения в плотно упакованных коллоидных стеклах скрытой симметрии [129], связанной с локальной структурой аморфного образца. Описание теории и алгоритмов компьютерного моделирования в методе РККА представлено в [130–133].

В исследованиях методом РККА можно выделить два основных направления: изучение структурных особенностей слабо упорядоченных систем и определение структуры одиночных частиц.

В неупорядоченных системах РККА применяется для исследования локального порядка и структуры ансамблей идентичных частиц в коллоидных 2D- и 3D-системах (в том числе под давлением [134]), корреляций в тонких коллоидных пленках в геометрии малоуглового рентгеновского рассеяния [135], количественного определения упорядочения и связей в жидких кристаллах [136], для изучения структуры нанокристаллических сверхрешеток [137], выявления структурных неоднородностей в полимерах [138], изучения локального порядка и симметрии в магнитных доменах [139].

При исследовании одиночных частиц метод РККА был адаптирован для получения такой структурной информации, как сингония, размер и форма частиц, и активно применяется на современных источниках СИ и РЛСЭ. РЛСЭ с ультракороткими (фемтосекундными) рентгеновскими импульсами высокой яркости позволяет получить мгновенные "снимки" случайно ориентированных частиц.

В первом подходе кросс-корреляционная функция используется в качестве ограничения в итерационном алгоритме восстановления фаз. С использованием такого подхода в [140] на РЛСЭ LCLS (Linac Coherent Light Source) была определена структура одиночных полистирольных димеров и в [141] — на источнике СИ SLS (Swiss Light Source) структура двумерных наночастиц золота. Второй подход основан на непосредственной подгонке (аппроксимации) модели реальной структуры с учетом кросс-корреляционной функции в соответствии с полученными в эксперименте картинами рассеяния.

Отметим, что РККА позволяет проводить времяразрешающие измерения, что важно для понимания процессов формирования структуры, кристаллизации и механизмов фазовых переходов. Вид кросс-корреляционной функции может быть выбран в зависимости от цели и определяемых в эксперименте параметров. Например, при исследовании локального порядка в статических коллоидных дисперсиях эта функция определяется

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 66 № 6 2021

через угловые корреляции интенсивности в полярных координатах с постоянным значением модуля волнового вектора **q** ($|\mathbf{q}_1| = |\mathbf{q}_2| = q$):

$$C(q,\Delta\phi) = \frac{\left\langle I(q,\phi)I(q,\phi+\Delta\phi)\right\rangle_{\phi} - \left\langle I(q,\phi)\right\rangle_{\phi}^{2}}{\left\langle I(q,\phi)\right\rangle_{\phi}^{2}}.$$
 (16)

Вектор рассеяния **q** лежит в плоскости, перпендикулярной падающему пучку, $\Delta \phi$ – угловая разность между двумя векторами рассеяния **q**₁ и **q**₂ и принимает значения в диапазоне от нуля до 2π (рис. 5а). Оператор $\langle ... \rangle_{\phi}$ обозначает усреднение по углу ϕ вдоль кольца радиусом *q*.

Разложение корреляционной функции $C(q, \Delta \phi)$ в ряд Фурье по $\Delta \phi$ позволяет детально изучить локальный ориентационный порядок образца исходя из свойств функции

$$C(q,\Delta\phi) = \sum_{l=-\infty}^{\infty} C_l(q) \exp(il\Delta\phi), \qquad (17)$$

где коэффициенты Фурье равны

$$C_{l}(q) = \frac{1}{2\pi} \int_{0}^{2\pi} C(q, \Delta \phi) \exp(-il\Delta \phi) d\Delta \phi.$$
(18)

Связь между фурье-коэффициентами $C_l(q)$ и структурным ориентационным порядком можно проиллюстрировать на примере двумерной системы. Пусть система содержит пять произвольно ориентированных гексагональных кластеров сферических частиц (рис. 56). Рассчитанная картина рассеяния представлена на рис. 5в. Фурьекоэффициенты $C_l(q)$ корреляционной функции $C(q, \Delta \varphi)$, полученные из расчетной картины рассеяния, представлены как функция *l*-компонент на рис. 5г. Видно, что преобладают фурье-коэффициенты с l = 6, 12, отражающие гексагональны.

6. ОСОБЕННОСТИ ВИЗУАЛИЗАЦИИ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ИЗЛУЧЕНИЯ РЛСЭ

Повышенная яркость [143] и временная структура с характерными импульсами длительностью 100 фс — особенности РЛСЭ, позволяющие поновому взглянуть на возможности рентгеновских экспериментов с временным разрешением. Благодаря РЛСЭ видим переход к образцам новых типов — наночастицам и отдельным биомолекулам [144, 145], в частности, в подходах серийной кристаллографии [146]. Появился также новый термин — мегагерцовая рентгеновская дифракция [147, 148] и визуализация [149]. Для такого типа образцов нет необходимости в кристаллизации [150], которая была неизбежной при использовании СИ [151].

Однако при использовании импульсного рентгеновского излучения возникают новые про-



Рис. 5. Определение параметров кросс-корреляционной функции $C(q, \Delta \varphi)$ (а). РККА на модельной системе из пяти произвольно ориентированных гексагональных кластеров сферических частиц (б), расстояние между частицами r_{nn} показано стрелкой. Расчет когерентного рассеяния данной структуры (в). Фурье-коэффициенты $C_l(q_{mn})$ как функция *l*-компонент, рассчитанные для величины $q_{mn} = 2\pi/r_{mn}$ [142] (г).

блемы, к которым прежде всего относятся: контроль искажений волнового фронта [152, 153], который может существенно влиять на процесс взаимодействия интенсивного излучения с веществом [154]; разрушение образцов и негативное влияние на рентгеновскую оптику [155, 156] под действием излучения РЛСЭ.

В связи с повышенными требованиями к радиационной стойкости оптики все чаще вместо кремния в рентгеновской оптике используют алмазы, например, для изготовления френелевских зонных пластинок [157], а соединения бериллия – для составных преломляющих линз [158]. Отметим, что разрушение образцов с характерным временем 10–50 фс привело к развитию концепции фиксации дифракционной картины "вплоть до момента разрушения" образца [159].

Одним из узких мест рентгеновских экспериментов с временным разрешением являются рентгеновские детекторы [160]. Предельно высокая частота современных многопиксельных 2Dдетекторов ограничена значением 5 МГц для постоянно модернизирующегося детектора AGIPD, что отвечает периоду кадров 200 нс. Для того чтобы улучшить временное разрешение, активно развиваются схемы разделения исходного пучка на два при помощи системы кристаллов и совместного использования рентгеновского и оптического лазерного излучений. В первом случае серия последовательных отражений приводит к искажениям волнового фронта, а во втором возникают серьезные проблемы с синхронизацией импульсов рентгеновского и оптического излучений.

С началом активной эксплуатации станций Европейского рентгеновского лазера на свободных электронах (ЕРЛСЭ) были предложены новые экспериментальные схемы рентгеновской визуализации, происходит модернизация рентгеновской оптики. Например, экспериментальная станция для визуализации и динамики материалов MID (materials imaging and dynamics) на ЕРЛСЭ [144], введенная в эксплуатацию в конце 2018 г., позволяет обеспечить возможность исследования наноструктурированных материалов, жидкостей, мягких и твердых конденсированных сред. Вместе с инструментом для исследований материи с высокой плотностью энергии HED (high energy density) MID использует излучение от ондулятора SASE-2 с энергией фотонов 5-25 кэВ, обеспечивающего до 10¹² фот/имп. и до 3000 имп./с. Линия разделения и задержки рентгеновского излучения на основе серии дифракционных отражений для станции MID описана в [161], а в последнее время появились новые идеи по улучшению стабильности и простоты выравнивания этой линии [162, 163].

Визуализация на основе распространения в ближнем поле, в частности голография в ближнем поле и ее реализация с высоким разрешением в геометрии конусного пучка, может обеспечить полномасштабное исследование динамики образца под действием одиночного импульса РЛСЭ [155]. Проблема флуктуирующего волнового фронта решается путем выборки конфигурационного пространства импульсов источника SASE перед фактической фиксацией изображений с последующим анализом главных компонент. В случае MID ЕРЛСЭ [155] эксперимент по голографии в ближнем поле с временным разрешением выполняется с использованием скорректированных по аберрациям нанофокусирующих составных преломляющих линз. Причем дополнительно анализируется динамика микрожидкостной (микрофлюидной) струи, используемой в качестве системы доставки образца (рис. 6). Визуализация в схеме накачка-зонд реализуется с использованием инфракрасного импульсного лазера, излучение которого индуцирует процессы кавитации и взрыва в струе.

Импульсная структура излучения РЛСЭ решает две основные проблемы КДИ на источниках СИ. Во-первых, изображения не размываются из-за движения образца (теоретически предел временного разрешения определяется размером самого импульса 100 фс). Во-вторых, поток когерентного излучения РЛСЭ на много порядков превышает величину в случае одиночного импульса СИ, что снижает требования к размеру частиц и рентгеновской оптике в целом.

Фазочувствительные методы становятся еще более перспективными, поскольку для излучения жесткого рентгеновского диапазона фазовый сдвиг показателя преломления может быть на порядки величины больше, чем изменение коэффициента поглощения. Использование фазового сдвига особенно важно для биоматериалов, основа которых – легкие элементы с малым числом электронов Z. Однако сегодня из множества доступных методов КДИ лишь некоторые совместимы с одноимпульсной визуализацией на РЛСЭ. Так, птайкография [72] для нанообъектов и ее интерферометрический аналог на мезо- и макроскопическом уровне [164] не могут быть реализованы в полной мере при использовании одиночных импульсов. Несмотря на то что возможности птайкографии были продемонстрированы для статических образцов [165], а обработка изображений может быть до некоторой степени распараллелена [166], на текущем этапе эксперименты ограничиваются демонстрациями возможностей когерентной дифракционной визуализации [13] и анализом структуры небольших биологических частиц, таких как бактерии или вирусы [167, 168]. Например, уже для эукариотических клеток диаметром более 5 мкм в большинстве



Рис. 6. Экспериментальная схема инструмента MID ЕРЛСЭ. Излучение РЛСЭ от ондулятора SASE2 коллимируется набором составных преломляющих линз *I* с фокусным расстоянием *f*. Фазовая пластинка *2* используется для коррекции аберраций оптической системы, генератор задержки *3* – для запуска лазера накачки *4* в соответствии с моментом прихода импульса РЛСЭ. Микрожидкостная струя *5* расположена на расстоянии дефокусировки $z_{01} = 271.3$ мм. Детектор установлен на расстоянии $z_{12} = 9670$ мм от струи [155].

случаев не удается выполнить требования из-за избыточной определенности спекл-структуры изображения.

Возможности голографии в ближнем поле были продемонстрированы и в случае изображений, полученных при использовании излучения РЛСЭ [169, 170], но проблемы с флуктуациями интенсивности вследствие случайного характера генерации квантов в РЛСЭ (по сути, усиление дробового шума) и, соответственно, с восстановлением фазы еще до конца не решены.

Отметим, что высокая яркость РЛСЭ позволяет реализовать прежде недоступные методы визуализации дифракционной картины с использованием фотоэлектронов [171], нелинейной рентгеновской физики [172], новые методики контроля поляризации излучения [173].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотренные методы когерентного дифракционного имиджинга были разработаны и активно развиваются в связи с вводом в строй новых источников СИ 3+ и четвертого поколений и РЛСЭ, которые благодаря своей яркости, малому эмиттансу и временной структуре открывают новые горизонты для рентгеноструктурных исследований и материаловедения. Несмотря на то что по своему пространственному разрешению (~1–10 нм) эти методы пока не могут сравниться с электронно-микроскопическими аналогами с ангстремным разрешением, неразрушающий характер воздействия и исключительная яркость источников позволяют надеяться на активное развитие именно недифракционных рентгеновских методов и расширение круга исследуемых некристаллических объектов.

В заключение отметим некоторые особенности методов КДИ:

 в связи с использованием импульсных источников и применением фазочувствительных методов особое внимание уделяется контролю волнового фронта и его искажений;

 центр тяжести исследований смещается в область некристаллических образцов (наночастицы, различные биообъекты, такие как ДНК, белки и биомолекулы);

 особое значение приобретают эксперименты с временным разрешением, которое в случае РЛСЭ может достичь 10 фс. К сожалению, современные многопиксельные 2D-детекторы не позволяют работать на таких частотах, поэтому активно развиваются методы типа накачка—зондирование;

 новые возможности детекторов для анализа корреляционных функций в различных пикселях и в различные моменты времени позволяют анализировать данные корреляционных функций с учетом пространственной дисперсии (двухвременные корреляции в многопиксельных наборах данных);

 в целях успешной реализации интерференционных и фазочувствительных экспериментов требуются источники излучения с высокой пространственной и временной когерентностью;

– при изучении биологических объектов и образцов современного "неметаллического" материаловедения возрастает роль излучения мягкого рентгеновского диапазона. Акцент смещается в сторону изучения изображений *K*-краев поглощения легких атомов (C, N, O), а сам процесс рассеяния происходит без дифракции.

Развитие рентгеновской структурной нанодиагностики в следующем десятилетии будет определяться главным образом переходом к современным установкам класса "мегасайенс", источникам СИ четвертого поколения и РЛСЭ. В Российской Федерации запланировано строительство ряда мегаустановок, включая источник "СИЛА", и реконструкция источника СИ "КИ-СИ-Курчатов". В силу сказанного выше формирование и развитие научно-методической базы для реализации исследований с применением современных методов КДИ становится важной задачей для обеспечения конкурентных возможностей российского научного сообщества в области рентгеноструктурных исследований в ближайшем будущем.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 18-29-15007_мк, 19-29-12043_мк) и при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Ковальчук М.В.* // Кристаллография. 2014. Т. 59. № 6. С. 861. https://doi.org/10.7868/S0023476114060150
- 2. Ковальчук М.В. // Кристаллография. 2011. Т. 56. № 4. С. 581.
- 3. *Вайнштейн Б.К.* Дифракция рентгеновых лучей на цепных молекулах. М.: Изд-во АН СССР, 1963. 371 с.
- 4. Вайнштейн Б.К. // ЖЭТФ. 1954. Т. 27. С. 44.
- 5. Вайнштейн Б.К. // УФН. 1966. Т. 88. Вып. 3. С. 527.
- Куранова И.П. // Кристаллография. 2001. Т. 46. № 4. С. 667.
- 7. *Ковальчук М.В., Попов В.О.* // Наука в России. 2013. Т. 195. № 3. С. 4.
- Куранова И.П., Ковальчук М.В. // Природа. 2014. Т. 1183. № 3. С. 12.
- Sayre D. Prospects for Long-Wavelength X-Ray Microscopy and Diffraction // Imaging Processes and Coherence in Physics. Lecture Notes in Physics. V. 112 / Ed. Schlenker M. et al. Berlin–Heidelberg: Springer, 1980. https://doi.org/10.1007/3-540-09727-9 82
- 10. Bernal J., Crowfoot D. // Nature. 1934. V. 133. P. 794. https://doi.org/10.1038/133794b0
- Bluhm M.M., Bodo G., Dintzis H.M. et al. // Proc. Roy. Soc. A. 1958. V. 246. P. 369. https://doi.org/10.1098/rspa.1958.0145
- Yun W.B., Kirz J., Sayre D. // Acta Cryst. A. 1987. V. 43. P. 131. https://doi.org/10.1107/S0108767387099744
- Miao J., Charalambous P., Kirz J. et al. // Nature. 1999. V. 400. P. 342. https://doi.org/10.1038/22498
- 14. *Miao J., Ishikawa T., Robinson I.K. et al.* // Science. 2015. V. 348. № 6234. P. 530. https://doi.org/10.1126/science.aaa1394
- 15. *Mancuso A.P., Yefanov O.M., Vartanyants I.A.* // J. Biotechnol. 2010. V. 149. № 4. P. 229. https://doi.org/10.1016/j.jbiotec.2010.01.024
- Chapman H.N., Nugent K.A. // Nature Photonics. 2010. V. 4. P. 833. https://doi.org/10.1038/nphoton.2010.240

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 66 № 6 2021

- Стратегия научно-технологического развития Российской Федерации. http://static.kremlin.ru/media/acts/files/0001201612010007.pdf
- Lo Y.H., Zhao L., Gallagher-Jones M. et al. // Nature Commun. 2018. V. 9. P. 1826. https://doi.org/10.1038/s41467-018-04259-9
- 19. https://www.esrf.fr/Apache_files/Upgrade/ESRF-orange-book.pdf
- 20. https://www.esrf.fr/files/live/sites/www/files/about/upgrade/documentation/Design%20Report-reduced-jan19.pdf
- Schroer C.G., Agapov I., Brefeld W. et al. // J. Synchr. Rad. 2018. V. 25. № 5. P. 1277. https://doi.org/10.1107/S1600577518008858
- 22. https://bib-pubdb1.desy.de/record/426140/files/DE-SY-PETRAIV-Conceptual-Design-Report.pdf
- 23. https://www.aps.anl.gov/APS-Upgrade/Documents
- 24. Благов А.Е. // В мире науки. 2020. № 1-2. https://sciam.ru/articles/details/nazad-v-budushhee
- Лидер В.В., Ковальчук М.В. // Кристаллография. 2013. Т. 58. С. 764. https://doi.org/10.7868/S0023476113050068
- 26. Лидер В.В. // Успехи физ. наук. 2015. Т. 185. С. 393. https://doi.org/10.3367/UFNr.0185.201504d.0393
- Kohn V.G., Folomeshkin M.S. // J. Synchr. Rad. 2021. V. 28. № 2. P. 419.
- Aristov V.V., Grigoriev M.V., Kuznetsov S.M. et al. // Appl. Phys. Lett. 2000. V. 77. P. 4058. https://doi.org/10.1063/1.1332401
- 29. Waldman G.S. // J. Opt. Soc. Am. 1966. V. 56. P. 215. https://doi.org/10.1364/JOSA.56.000215
- Рентгеновская оптика и микроскопия / Ред. Шмаль Г., Рудольф Д. М.: Мир, 1987. 464 с.
- Horman H., Chau H.M. // Appl. Opt. 1967. V. 6. № 2. P. 317. https://doi.org/10.1364/AO.6.000317
- Ice G.E., Budai J.D., Pang J.W.L. // Science. 2011. V. 334. P. 1234.
- https://doi.org/10.1126/science.1202366
- Jiang H., Song Ch., Chen Ch. et al. // Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 2010. V. 107. P. 11234. https://doi.org/10.1073/pnas.1000156107
- 34. Miao J.W., Hodgson K.O., Ishikawa T. et al. // Proc. Natl Acad. Sci. Am. 2003. V. 100. № 1. P. 110. https://doi.org/10.1073/pnas.232691299
- Nishino Y., Takahashi Y., Imamoto N. et al. // Phys. Rev. Lett. 2009. V. 102. № 018101. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.102.018101
- 36. *Shapiro D., Thibault P., Beetz T. et al.* // Proc. Natl Acad. Sci. USA. 2005. V. 102. P. 15343. https://doi.org/10.1073/pnas.0503305102
- Marvin Seibert M., Boutet S., Svenda M. et al. // J. Phys. B. 2010. V. 43. № 194015. https://doi.org/10.1088/0953-4075/43/19/194015
- Giewekemeyer K., Thibault P., Kalbfleisch S. et al. // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 2010. V. 107. P. 529. https://doi.org/10.1073/pnas.0905846107
- 39. Song C., Jiang H., Mancuso A. et al. // Phys. Rev. Lett. 2008. V. 101. № 158101. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.101.158101

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 66 № 6 2021

- 40. Seibert M., Ekeberg T., Maia F. et al. // Nature. 2011. V. 470. P. 78. https://doi.org/10.1038/nature09748
- Shapiro D., Yu Y.S., Tyliszczak T. et al. // Nature Photon. 2014. V. 8. P. 765. https://doi.org/10.1038/nphoton.2014.207
- 42. Song C., Bergstrom R., Ramunno-Johnson D. et al. // Phys. Rev. Lett. 2008. V. 100. № 2. P. 025504. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.025504
- 43. *Tripathi A., Mohanty J., Dietze S.H. et al.* // Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 2011. V. 108. P. 13393. https://doi.org/10.1073/pnas.1104304108
- 44. Newton M., Leake S., Harder R. et al. // Nature Mater. 2010. V. 9. P. 120. https://doi.org/10.1038/nmat2607
- 45. Chapman H., Barty A., Bogan M. et al. // Nature Phys. 2006. V. 2. P. 839. https://doi.org/10.1038/nphys461
- 46. Thibault P, Dierolf M., Menzel A. et al. // Science. 2008. V. 321. P. 379. https://doi.org/10.1126/science.1158573
- 47. *Pfeifer M., Williams G., Vartanyants I. et al.* // Nature. 2006. V. 442. P. 63. https://doi.org/10.1038/nature04867
- 48. Robinson I., Harder R. // Nature Mater. 2009. V. 8. P. 291. https://doi.org/10.1038/nmat2400
- 49. Robinson I.K., Vartanyants I.A., Williams G.J. et al. // Phys. Rev. Lett. 2001. V. 87. P. 195505. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.87.195505
- 50. Nugent K.A., Peele A.G., Quiney H.M. et al. // Acta Cryst. A. 2005. V. 61. P. 373. https://doi.org/10.1107/S010876730501055X
- Pitts T.A., Greenleaf J.F. // IEEE Trans. Ultrason Ferroelectr. Freq. Control. 2003. V. 50. P. 1035. https://doi.org/10.1109/tuffc.2003.1226547
- 52. Williams G.J., Quiney H.M., Dhal B.B. et al. // Phys. Rev. Lett. 2006. V. 97. № 2. P. 025506. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.025506
- 53. *Abbey B., Nugent K., Williams G. et al.* // Nature Phys. 2008. V. 4. P. 394.
- 54. Bates R.H.T. // Optik. 1982. V. 61. P. 247.
- 55. *Bates R.H.T.* // Computer Vision, Graphics, and Image Processing. 1984. V. 25. № 2. P. 205. https://doi.org/10.1016/0734-189X(84)90103-8
- 56. Бейтс Р., Мак-Доннелл М. Восстановление и реконструкция изображений. М.: Мир, 1989. 336 с.
- 57. *Millane R.P.* // J. Opt. Soc. Am. A. 1996. V. 13. P. 725. https://doi.org/10.1364/JOSAA.13.000725
- 58. Gerchberg R.W., Saxton O. // Optik. 1972. V. 35. P. 237.
- 59. *Fienup J.R.* // Opt. Lett. 1978. V. 3. P. 27. https://doi.org/10.1364/OL.3.000027
- 60. *Fienup J.R.* // Appl. Opt. 1982. V. 21. P. 2758. https://doi.org/10.1364/AO.21.002758
- 61. *Elser V.* // J. Opt. Soc. Am. A. 2003. V. 20. P. 40. https://doi.org/10.1364/JOSAA.20.000040
- Marchesini S. // Rev. Sci. Instrum. 2007. V. 78. № 1. P. 049901. https://doi.org/10.1063/1.2403783

- 63. Chen C.-C., Miao J., Wang C.W. et al. // Phys. Rev. B. 2007. V. 76. № 6. P. 064113. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.064113
- 64. Dierolf M., Bunk O., Kynde S. et al. // Europhys. News. 2008. V. 39. № 1. P. 22. https://doi.org/10.1051/epn:2008003
- 65. *Pfiffer F.* // Nature Photon. 2018. V. 12. P. 9. https://doi.org/10.1038/s41566-017-0072-5
- 66. *Hoppe W.* // Acta Cryst. A. 1969. V. 25. P. 495. https://doi.org/10.1107/S0567739469001045
- 67. *Rodenburg J.M., Bates R.H.T.* // Philos. Trans. R. Soc. A. 1992. V. 339. P. 521.
- Nellist P.D., McCallum B.C., Rodenburg J.M. // Nature. 1995. V. 374. P. 630. https://doi.org/10.1038/374630a0
- 69. *Chapman H.N.* // Ultramicroscopy. 1996. V. 66. P. 153. https://doi.org/10.1016/S0304-3991(96)00084-8
- 70. Faulkner H.M.L., Rodenburg J.M. // Phys. Rev. 2004. V. 93. № 2. P. 023903. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.93.023903
- Rodenburg J.M., Faulkner H.M.L. // Appl. Phys. Lett. 2004. V. 85. P. 4795. https://doi.org/10.1063/1.1823034
- 72. Rodenburg J.M., Hurst A.C., Cullis A.G. et al. // Phys. Rev. Lett. 2007. V. 98. № 3. P. 034801. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.98.034801
- 73. Thibault P., Dierolf M., Menzel A. et al. // Science. 2008.
 V. 321 (5887). P. 379. https://doi.org/10.1063/1.3332591
- 74. Schropp A., Boye P., Feldkamp J.M. et al. // Appl. Phys. Lett. 2010. V. 96. № 9. P. 091102. https://doi.org/10.1063/1.3332591
- 75. Godard P., Carbone G., Allain M. et al. // Nature Comm. 2011. V. 2. P. 568. https://doi.org/10.1038/ncomms1569
- 76. Takahashi Y., Zettsu N., Nishino Y. et al. // Nano Lett. 2010. V. 10. P. 1922. https://doi.org/10.1021/nl100891n
- 77. Holler M., Guizar-Sicairos M., Tsai E. et al. // Nature. 2017. V. 543. P. 402. https://doi.org/10.1038/nature21698
- Giewekemeyer K., Pierre Thibault P., Kalbfleisch S. et al. // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 2010. V. 107. P. 529. https://doi.org/10.1073/pnas.0905846107
- 79. Dierolf M., Menzel A., Thibault P et al. // Nature. 2010. V. 467. P. 436. https://doi.org/10.1038/nature09419
- 80. *Rodenburg J.M.* // Adv. Imag. Elect. Phys. 2008. V. 150. P. 87.
- https://doi.org/10.1016/S1076-5670(07)00003-1
 81. *Tsai E.H.R., Usov I., Diaz A. et al.* // Opt. Express. 2016. V. 24. P. 29089.
- https://doi.org/10.1364/OE.24.029089
- 82. *Kak A.C., Slaney M.* Algorithms for Reconstruction with Nondiffracting Sources in Principles of Computerized Tomographic Imaging. Ch. 3 / Ed. Kak A.C. IEEE, 1989.
- Cowley J.M., Moodie A.F. // Acta. Cryst. A. 1957. V. 10. P. 609. https://doi.org/10.1107/S0365110X57002194

- 84. *Li P., Maiden A.* // Sci Rep. 2018. V. 8. P. 2049. https://doi.org/10.1038/s41598-018-20530-x
- Maiden A.M., Rodenburg J.M. // Ultramicroscopy. 2009. V. 109. P. 1256. https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2009.05.012
- Maiden A.M., Humphry M.J., Rodenburg J.M. // J. Opt. Soc. Am. A. 2012. V. 29. P. 1606. https://doi.org/10.1364/JOSAA.29.001606
- 87. Sun T., Jiang Z., Strzalka J. et al. // Nature Photon. 2012. V. 6. P. 586. https://doi.org/10.1038/nphoton.2012.178
- Marathe S., Kim S.S., Kim S.N. et al. // Opt. Express. 2010. V. 18. P. 7253. https://doi.org/10.1364/OE.18.007253
- 89. *Roy S., Parks D., Seu K. et al.* // Nature Photon. 2011.
 V. 5. P. 243. https://doi.org/10.1038/nphoton.2011.11
- 90. Zhang B., Gardner D.F., Seaberg M. et al. // Ultramicroscopy. 2015. V. 158. P. 98. https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2015.07.006
- 91. *Parratt L.G.* // Phys. Rev. 1954. V. 95. P. 359. https://doi.org/10.1103/PhysRev.95.359
- 92. Sinha S.K., Sirota E.B., Garoff S. et al. // Phys. Rev. B 1988. V. 38. P. 2297. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.38.2297
- 93. Jiang Z., Lee D.R., Narayanan S. et al. // Phys. Rev. B. 2011. V. 84. № 7. P. 075440. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.075440
- 94. *Grübel G., Zontone F.* // J. Alloys Compd. 2004. V. 362. No 1–2. P. 3.
- https://doi.org/10.1016/S0925-8388(03)00555-3
- 95. Grübel G., Madsen A., Robert A. // X-ray Photon Correlation Spectroscopy (XPCS) in Soft Matter Characterization / Ed. Borsali R., Pecora B. Heidelberg: Springer, 2008. P. 954.
- 96. *Sutton M.* // C. R. Phys. 2008. V. 9. № 5–6. P. 657. https://doi.org/10.1016/j.crhy.2007.04.008
- 97. Dierker S.B., Pindak R., Fleming R.M. et al. // Phys. Rev. Lett. 1995. V. 75. № 3. P. 449. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.75.449
- 98. *Thurn-Albrecht T., Steffen W., Patkowski A. et al.* // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. № 27. P. 5437. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.5437
- 99. Lurio L.B., Lumma D., Sandy A.R. et al. // Phys. Rev. Lett. 2000. V. 84. № 4. P. 785. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.84.785
- 100. *Lumma D., Borthwick M.A., Falus P. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2001. V. 86. № 10. P. 2042. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.86.2042
- 101. *Mochrie S.G.J., Mayes A.M., Sandy A.R. et al.* // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 78. № 7. P. 1275. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.78.1275
- 102. Falus P., Borthwick M.A., Mochrie S.G.J. // Phys. Rev. Lett. 2005. V. 94. № 1. P. 016105. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.94.016105
- 103. Caronna C., Chushkin Y., Madsen A. et al. // Phys. Rev. Lett. 2008. V. 100. № 5. P. 055702. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.055702
- 104. Shpyrko O.G., Isaacs E.D., Logan J.M. et al. // Nature. 2007. V. 447 (7140). P. 68. https://doi.org/10.1038/nature05776

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 66 № 6 2021

858

- 105. Brauer S., Stephenson G.B., Sutton M. et al. // Phys. Rev. Lett. 1995. V. 74. № 11. P. 2010. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.74.2010
- 106. *Leitner M., Sepiol B., Stadler L.-M. et al.* // Nat. Mater. 2009. V. 8. № 9. P. 717. https://doi.org/10.1038/nmat2506
- 107. Dieker S.B., Pindak R., Fleming R.M. et al. // Phys. Rev. Lett. 1995. V. 75. P. 449. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.75.449
- 108. Mochrie S.G.J., Mayes A.M., Sandy A.R. et al. // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 78. P. 1275. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.78.1275
- 109. Brauer S., Stephenson G.B., Sutton M. et al. // Phys. Rev. Lett. 1995. V. 74. P. 2010. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.74.2010
- 110. Cai Z.H., Lai B., Yun W.B. et al. // Phys. Rev. Lett. 1994. V. 73. P. 82. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.73.82
- 111. Madsen A., Fluerasu A., Ruta B. // Synchrotron Light Sources and Free-Electron Lasers / Ed. Jaeschke E. et al. Cham: Springer, 2018. P. 1617. https://doi.org/10.1007/978-3-319-14394-1_29
- 112. *Berne B.J., Pecora R.* Dynamic Light Scattering with Application to Chemistry, Biology, and Physics. Dover Publications, 2000.
- 113. Fluerasu A., Moussaid A., Madsen A. et al. // Phys. Rev. E. 2007. V. 76. P. 0100401(R). https://doi.org/10.1103/PhysRevE.76.010401
- 114. *Inoue I., Shinohara Y., Watanabe A. et al.* // Opt. Express. 2012. V. 20. P. 26878. https://doi.org/10.1364/OE.20.026878
- 115. DeCaro C., Karunaratne V.N., Bera S. et al. // J. Synchr. Rad. 2013. V. 20. P. 332. https://doi.org/10.1107/S0909049512051825
- 116. Li L., Kwas'niewski P, Orsi D. et al. // J. Synchr. Rad. 2014. V. 21. P. 1288. https://doi.org/10.1107/S1600577514015847
- 117. Verwohlt J., Reiser M., Randolph L. et al. // Phys. Rev. Lett. 2018. V. 120. P. 168001. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.120.168001
- 118. Möller J., Reiser M., Hallmann J. et al. // J. Synchr. Rad.2019. V. 26. P. 1705. https://doi.org/10.1107/S1600577519006349
- 119. Gutt C., Stadler L.-M., Duri A. et al. // Opt. Express. 2009. V. 17. P. 55. https://doi.org/10.1364/OE.17.000055
- 120. Stephenson G.B., Robert A., Grübel G. // Nat. Mater. 2009. V. 8. P. 702. https://doi.org/10.1038/nmat2521
- 121. Emma P., Akre R., Arthur et al. // Nat. Photon. 2010. V. 4. P. 641. https://doi.org/10.1038/nphoton.2010.176
- 122. Altarelli M. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2011. V. 269. P. 2845. https://doi.org/10.1016/j.nimb.2011.04.034
- 123. *Ishikawa T., Aoyagi H., Asaka T. et al.* // Nat. Photon. 2012. V. 6. P. 540. https://doi.org/10.1038/nphoton.2012.141
- 124. *Kang H.-S., Min C.-K., Heo H. et al.* // Nat. Photon. 2017. V. 11. P. 708. https://doi.org/10.1038/s41566-017-0029-8

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 66 № 6 2021

- 125. Milne C., Schietinger T., Aiba M. et al. // Appl. Sci. 2017. V. 7. P. 720. https://doi.org/10.3390/app7070720
- 126. *Kam Z.* // Macromolecules. 1977. V. 10. P. 927. https://doi.org/10.1021/ma60059a009
- 127. Clark N.A., Ackerson B.J., Hurd A.J. // Phys. Rev. Lett. 1983. V. 50. P. 1459.
- 128. Ackerson B.J., Clark N.A. // Chem. Soc. 1983. V. 76. P. 219.
- 129. Wochner P., Gutt C., Autenrieth T. et al. // Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 2009. V. 106. P. 11511. https://doi.org/10.1073/pnas.0905337106
- 130. Altarelli M., Kurta R.P., Vartanyants I.A. // Phys. Rev. B. 2010. V. 82. P. 104207. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.104207
- 131. Kurta R.P., Altarelli M., Weckert E. et al. // Phys. Rev. B. 2012. V. 85. P. 184204. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.184204
- 132. Lehmkühler F., Grübel G., Gutt C. // J. Appl. Cryst. 2014. V. 47. P. 1315. https://doi.org/10.1107/S1600576714012424
- 133. Latychevskaia T., Mancini G.F., Carbone F. // Sci. Rep. 2015. V. 5. P. 16573. https://doi.org/10.1038/srep16573
- 134. Schroer M.A., Westermeier F., Lehmkühler F. et al. // J. Chem. Phys. 2016. V. 144. P. 084903. https://doi.org/10.1063/1.4941563
- 135. Schroer M.A., Gutt C., Grübel G. // Phys. Rev. E. 2014. V. 90. P. 012309. https://doi.org/10.1103/PhysRevE.90.012309
- 136. Zaluzhnyy I.A., Kurta R.P., Sulyanova E.A. et al. // Soft Matter. 2017. V. 13. P. 3240. https://doi.org/10.1039/C7SM00343A
- 137. Zaluzhnyy I., Kurta R.P., André A. et al. // Nano Lett. 2017. V. 17. № 6. P. 3511. https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b00584
- 138. *Kurta R.P., Grodd L., Mikayelyan E. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2015. V. 17. P. 7404. https://doi.org/10.1039/C5CP00426H
- 139. Seu K.A., Roy S., Su R. et al. // Appl. Phys. Lett. 2011. V. 98. P. 122505. https://doi.org/10.1063/1.3569952
- 140. Starodub D., Aquila A., Bajt S. et al. // Nature Commun. 2012. V. 3. P. 1276. https://doi.org/10.1038/ncomms2288
- 141. Pedrini B., Menzel A., Guizar-Sicairos M. et al. // Nature Commun. 2013. V. 4. P. 1647. https://doi.org/10.1038/ncomms2622
- 142. *Sheyfer D.* Structure and Dynamics of Glass-Forming Fluids. Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades an der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften, Fachbereich Physik der Universität Hamburg (2017).
- 143. Madsen A., Hallmann J., Ansaldi G. et al. // J. Synchr. Rad. 2021. V. 28. № 2. P. 637. https://doi.org/10.1107/S1600577521001302
- 144. Ayyer K., Xavier L., Bielecki J. et al. // Optica. 2021. V. 8. P. 15. https://doi.org/10.1364/OPTICA.410851

- 145. *Mandl T., Östlin C., Dawod I.E. et al.* // J. Phys. Chem. Lett. 2020. V. 11. № 15. P. 6077. https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.0c01144
- 146. Wiedorn M.O., Oberthür D., Bean R. et al. // Nature Commun. 2018. V. 9. № 1. P. 4025. https://doi.org/10.1038/s41467-018-06156-7
- 147. *Mukharamova N., Lazarev S., Meijer J.-M. et al.* // Sci. Rep. 2020. V. 10. № 1. P. 10780. https://doi.org/10.1038/s41598-020-67214-z
- 148. *Rupp D., Flückiger L., Adolph M. et al.* // Struct. Dyn. 2020. V. 7. № 3. P. 034303. https://doi.org/10.1063/4.0000006
- 149. Sobolev E., Zolotarev S., Giewekemeyer K. et al. // Commun. Phys. 2020. V. 3. P. 97. https://doi.org/10.1038/s42005-020-0362-v
- 150. Bielecki J., Maia F.R.N.C., Mancuso A.P. et al. // Struct. Dyn. 2020. V. 7. № 4. P. 040901. https://doi.org/10.1063/4.0000024
- 151. Möller J., Sprung M., Madsen A. et al. // IUCrJ. 2019. V. 6. № 5. P. 1. https://doi.org/10.1107/S2052252519008273
- 152. Kärcher V., Roling S., Samoylova L. et al. // J. Synchr. Rad. 2021. V. 28. № 1. P. 350. https://doi.org/10.1107/S1600577520014563
- 153. Seaberg M., Cojocaru R., Berujon S. et al. // J. Synchr. Rad. 2019. V. 26. № 4. P. x15031. https://doi.org/10.1107/S1600577519005721
- 154. Polikarpov M., Bourenkov G., Snigireva I. et al. // Acta Cryst. D. 2019. V. 75. № 11. P. 947. https://doi.org/10.1107/S2059798319011379
- 155. *Hagemann J., Vassholz M., Hoeppe H. et al.* // J. Synchr. Rad. 2021. V. 28. № 1. P. 52. https://doi.org/10.1107/S160057752001557X
- 156. *Makita M., Seniutinas G., Seaberg M.H. et al.* // Optica. 2020. V. 7. № 5. P. 404. https://doi.org/10.1364/OPTICA.390601
- 157. David C., Gorelick S., Rutishauser S. et al. // Sci. Rep. 2011. V. 1. P. 57. https://doi.org/10.1038/srep00057
- 158. Lengeler B., Schroer C.G., Kuhlmann M. et al. // J. Phys. D. 2005. V. 38. P. A218. https://doi.org/10.1088/0022-3727/38/10A/042
- 159. Chapman H.N., Caleman C., Timneanu N. // Philos. Trans. R. Soc. B. 2014. V. 369. P. 20130313. https://doi.org/10.1098/rstb.2013.0313

- 160. *Allahgholi A., Becker J., Delfs A. et al.* // J. Synchr. Rad. 2019. V. 26. № 1. P. 74. https://doi.org/10.1107/S1600577518016077
- 161. Lu W., Friedrich B., Noll T. et al. // Rev. Sci. Instrum. 2018. V. 89. P. 063121. https://doi.org/10.1063/1.5027071
- 162. Li H., Sun Y., Sutton M. et al. // Opt. Lett. 2020. V. 45. P. 2086. https://doi.org/10.1364/OL.389977
- 163. Sun Y., Wang N., Song S. et al. // Opt. Lett. 2019. V. 44. P. 2582. https://doi.org/10.1364/OL.44.002582
- 164. Weitkamp T., Diaz A., David C. et al. // Opt. Express. 2005. V. 13. P. 6296. https://doi.org/10.1364/OPEX.13.006296
- 165. Sala S., Daurer B. J., Odstrcil M. et al. // J. Appl. Cryst. 2020. V. 53. P. 949. https://doi.org/10.1107/S1600576720006913
- 166. Hirose M., Higashino T., Ishiguro N. et al. // Opt. Express. 2020. V. 28. P. 1216. https://doi.org/10.1364/OE.378083
- 167. Sobolev E., Zolotarev S., Giewekemeyer K. et al. // Commun. Phys. 2019. V. 3. P. 97. https://doi.org/10.1038/s42005-020-0362-y
- 168. Robinson I., Schwenke J., Yusuf M. et al. // J. Phys. B. 2015. V. 48. P. 244007. https://doi.org/10.1088/0953-4075/48/24/244007
- 169. Seiboth F, Fletcher L.B., McGonegle D. et al. // Appl. Phys. Lett. 2018. V. 112. P. 221907. https://doi.org/10.1063/1.5031907
- 170. Vagovic P., Sato T., Mikes L. et al. // Optica. 2019. V. 6. P. 1106. https://doi.org/10.1364/OPTICA.6.001106
- 171. *Kastirke G., Schöffler M.S., Weller M. et al.* // Phys. Rev. X. 2020. V. 10. № 2. P. 021052. https://doi.org/10.1103/PhysRevX.10.021052
- 172. Eichmann U., Rottke H., Meise S. et al. // Science.
 2020. V. 369 (6511). P. 1630. https://doi.org/10.1126/science.abc2622
- 173. Serkez S., Trebushinin A., Veremchuk M. et al. // Phys. Rev. Accel. Beams. 2019. V. 22. № 11. P. 110705. https://doi.org/10.1103/PhysRevAccelBeams.22.110705

ДИФРАКЦИЯ И РАССЕЯНИЕ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ

УДК 548.74

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИТИПИЗМА В СЛОИСТЫХ КРИСТАЛЛАХ CdInGaS₄ Электронно-дифракционными методами

© 2021 г. М. Г. Кязумов^{1,*}, С. М. Рзаева¹, А. С. Авилов^{2,**}

¹ Институт физики НАН Азербайджана, Баку, Россия

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

***E-mail: avilovanatoly@mail.ru* Поступила в редакцию 16.02.2021 г. После доработки 26.04.2021 г. Принята к публикации 26.04.2021 г.

Исследован политипизм в слоистых кристаллах соединения CdInGaS₄, полученного методом химической транспортной реакции, с помощью электронограмм косых текстур и электронограмм вращения монокристалла разработанными ранее методами. Показано, что если использовать электронограммы типа косых текстур, то кроме известных политипов 1*T*, 2*H* и 3*R* ошибочно устанавливаются политипы 3*T* и 6*R*. В результате исследований методом вращения монокристалла удалось показать, что политипы 3*T* являются смесями политипов 1*T* и 3*R*, а 6*R* – смесями 2*H* и 3*R*. Разные политипы сменяются строго вдоль направления перпендикулярно слоям. Показаны преимущества электронографического метода вращения по сравнению с другими дифракционными методами при фазовой и структурной диагностике смесей политипов.

DOI: 10.31857/S0023476121060217

введение

Известно, что в процессе синтеза слоистых кристаллов, как правило, возникают смеси различных политипов. Поэтому очень сложно синтезировать чистые политипы слоистых кристаллов, особенно методом химической транспортной реакции.

Кристаллы CdInGaS₄ благодаря фотоэлектрическим, оптическим, люминесцентным и другим свойствам представляют несомненный интерес как перспективный полупроводник в оптоэлектронике. Из-за анизотропии физических свойств слоистые кристаллы находят широкое применение при изготовлении фотодетекторов, выключателей, фотовольтаических устройств и других приборов. Показано, что литий, а также другие ионы и молекулы могут быть интеркалированы химическим и электрохимическим методом между слоями этих соединений, поэтому эти материалы широко доступны и применяются в батареях.

Известно [1], что кристаллы CdInGaS₄ имеют три разных политипа: 1T, 2H и 3R. В структурах этих политипов элементарный пакет (структурная единица) состоит из четырех слоев атомов серы, которые по-разному плотно упакованы в каждом политипе. В пакетах к центральному октаэдрическому слою с двух сторон примыкают тетраэдрические слои. Межпакетные октаэдры и тетраэдры остаются пустыми.

В [2] приведена кристаллическая структура двухпакетного тригонального 2*T*-политипа CdInGaS₄. Кристаллические структуры политипов 2*H* [1] и 2*T* [2] различаются тем, что политип 2*H* не имеет, а политип 2*T* имеет центр симметрии. В случае политипа 2*H* и рефлексов типа 000*l* и $hh\overline{2h}l$, а также hkl при h - k = 3n рефлексы с индексами $l \neq 2n$ запрещены в отличие от политипа 2*T*, где они присутствуют.

Как показано в [3-5], среди известных дифракционных методов самым подходящим для исследования политипов является электронографический метод косых текстур. Этим методом изучают ориентированные определенным образом поликристаллические, а именно текстурированные образцы. Метод позволяет получить трехмерный набор рефлексов для электронографического структурного анализа с высоким пространственным разрешением. Важно подчеркнуть, что электронограммы текстур (так же как рентгенограммы порошков) предоставляют интегральноусредненную информацию по множеству микрои наноразмерных кристаллов, поскольку в область достаточно широкого электронного пучка (диаметром около 0.5 мм) попадает очень большое количество нанокристаллов.

Но у этого метода имеются свои недостатки. Во-первых, это наличие "мертвой зоны", связанной с тем, что образец чисто технически невозможно повернуть на угол между осью электронного пучка и перпендикуляром к плоскости текстурированной пленки, превышающий 65°-70°. При этом теряется определенная часть трехмерного набора рефлексов. Вторая особенность связана с методами приготовления мелкодисперсных ориентированных пленок, основными из которых являются ультразвуковое диспергирование и растирание в ступке. Установлено, например, что диспергирование может не только нарушать совершенство кристаллических структур, но и приводить иногда к фазовым превращениям. Это относится и ко второму методу (растиранию в ступке). Так, растирание графита часто вызывает политипный переход $2H \rightarrow 3R$.

Электронограммы вращения монокристалла [6-9], представляющие собой некий аналог методов съемки рентгенограмм монокристаллов, благодаря вращению монокристалла вокруг определенных осей несут ту же информацию, что электронограммы текстур, но обладают определенными преимуществами, главное из которых – возможность разделять рефлексы структур, имеющих близкие по значениям параметры элементарной ячейки. Это обстоятельство становится особенно важным при структурном анализе политипных модификаций, о которых идет речь в настоящей работе. При геометрическом анализе электронограмм не менее важным обстоятельством, упрощающим интерпретацию картин, является возможность аппроксимации в области малых и средних углов дифракции сферы Эвальда плоскостью в отличие от рентгенодифракционных методов.

Уместно сопоставить метод вращения монокристалла с интенсивно развивающимся в последние годы методом прецессии электронного пучка вдоль поверхности конуса - "прецессионной электронной дифракцией". В этом методе за ось конуса, как правило, принимают определенную кристаллографическую ось [10]. Так как вершина конуса располагается на отдельном кристаллике, этот метод, так же как метод вращения, позволяет получать локальную структурную информацию. Дифракционная картина в методе прецессионной электронной дифракции начиная с определенного угла при вершине конуса при каждом конкретном положении пучка включает в себя рефлексы не только "нулевой" зоны Лауэ, но и рефлексы зон более высоких порядков. Таким образом, при полном повороте электронного пучка вдоль конуса на электронограмме, находящейся в плоскости, перпендикулярной оси конуса, отображается трехмерный набор рефлексов, который ограничивается углом при вершине конуса. Вследствие специфической геометрии формирования дифракционной картины происходит

существенное уменьшение эффектов динамической дифракции [10]. В обоих методах (прецессионной электронной дифракции и вращения монокристалла) при прохождении сферы Эвальда через весь узел обратной решетки происходит интегрирование интенсивности отражения, благодаря этому повышается точность определения структурных амплитуд. В то же время в методе вращения, несмотря на наличие "мертвой зоны", число трехмерных отражений, как правило, больше по сравнению с методом прецессии.

Еще один метод, в котором применяется поворот образца, — это разрабатываемый в настоящее время метод электронно-дифракционной томографии, в том числе автоматизированной [11-14]. В этом методе фиксируют набор электронограмм, соответствующих различным ориентациям образца и, соответственно, различным сечениям обратной решетки, с целью получения максимально полного трехмерного набора рефлексов для проведения полноценного структурного анализа. Электронограммы получают от образцов, наклоненных с помощью гониометра вокруг произвольной оси, которая не обязательно соответствует определенной кристаллографической ориентации. Этот наклон проводится с некоторым шагом, например 1°, и после каждого шага осуществляется второй наклон вокруг оси, перпендикулярной к первой, на небольшой угол (~0.05°) с помощью поворота падающего электронного луча. После этого регистрируют электронограмму. Регистрация и обработка дифракционных данных ведутся в полуавтоматическом режиме с использованием соответствующей компьютерной программы [13, 14].

Метод электронно-дифракционной томографии также напоминает рентгенодифракционный метод для монокристалла. Но в отличие от него, где образец обтачивается в шарик, чтобы обеспечить одинаковый путь лучей вдоль всех направлений, в методе томографии углы получения электронограмм ограничены значениями 60° — 65° , поскольку при больших углах путь прохождения электронами образца уже слишком большой, и увеличивается фон, создаваемый неупругим рассеянием. Так как количество регистрируемых рефлексов в каждом конкретном случае невелико, значительно снижаются многократное рассеяние и динамические эффекты.

Настоящая работа посвящена изучению смесей разных политипов и явлению политипизма в кристаллах CdInGaS₄ методом косых текстур и электронно-дифракционным методом вращения, имитирующим электронограммы пластинчатых и игольчатых текстур.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кристаллы CdInGaS₄ были синтезированы методом химической транспортной реакции. Все полученные кристаллы имели пластинчатую форму. Для структурных исследований кристаллы отбирали из различных ампул и различных мест одной и той же ампулы.

Вначале для них был выполнен количественный химический анализ. Измерения проводили на микроанализаторе MS-46 "Самеса". Условия анализа были следующие: рабочее напряжение 20 кВ, ток поглощенных электронов 40 нА, размер зонда 2 мкм. Эталоны сравнения: GaAs (Ga K_{α}), CdS (Cd L_{α}), InAs (In L_{α}), ZnS(Zn K_{α}). Пересчет относительных интенсивностей в концентрации осуществляли по программе "ПУМА" [15]. Результаты анализа подтвердили указанный выше состав.

Предварительные структурные исследования для определения фазового состава проводили методом порошковой рентгенографии на дифрактометре D8 ADVANCE. Все полученные дифрактограммы имели очень сложный вид, характеризовались большим количеством перекрывающихся рефлексов, в особенности на средних и дальних дифракционных углах. Поскольку параметры элементарных ячеек получаемых политипов достаточно большие, разделить отражения разных фаз не представлялось возможным.

Были предприняты попытки использования рентгеновского метода для монокристалла. Однако приготовить качественные кристаллы, пригодные для изучения, не получилось. При малейшем воздействии на образец с целью извлечения из него небольшого кристаллика для установки на дифрактометр происходила его деформация вследствие пластинчатой структуры. По этой причине на автоматическом рентгеновском дифрактометре Syntax $P2_1(2)$ не удалось получить дифракционные данные, пригодные для структурных исследований. Оказалось, что в некоторых случаях даже пластинки CdInGaS₄ толщиной 0.1 мм состояли из смесей разных политипов. В полученных для электронографического структурного анализа тонких пленках, толщина которых составляла не более нескольких десятков нанометров, практически всегда удавалось выделить монокристаллические пластиночки, которые содержали только один политип. Это и было подтверждено в ходе последующего электронографического анализа при использовании метода вращения. Более толстые образцы, которые готовили с помощью срезов перпендикулярно слоям взятых из ампулы образцов, как правило, содержали смеси различных политипов.

Пластинчатые кристаллы CdInGaS₄, которые использовали для фазового анализа, имели тол-

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 66 № 6 2021

щину 0.4—0.6 мм и площадь до 4 \times 6 мм². Из них перпендикулярно слоям вырезали образцы прямоугольной формы. В дальнейшем эта прямоугольная часть была использована для получения тонких монокристаллических пленок, а остальные (отрезанные) части образцов — для получения текстур. Текстуры были получены осаждением микроскопических кристалликов из суспензии в воде на металлическую сетку, покрытую целлулоидной пленкой толщиной несколько десятков ангстрем. В процессе осаждения кристаллики ориентировались вдоль одной оси — оси текстуры.

Тонкие пленки помещали на металлические шайбы, в которых входное отверстие имело диаметр $\sim 0.8-1$ мм, а выходное ~ 2 мм. Это позволяло наклонять образец на шайбе до углов $\sim 70^{\circ}$.

Образцы CdInGaS₄ исследовали двумя электронно-дифракционными методами: методом косых текстур и методом вращения монокристаллов. Электронограммы были получены на электронографах ЭГ-400 при ускоряющем напряжении 350 кВ и ЭР-102М (75 кВ). На обоих приборах благодаря наличию двух осей поворота образца на столике гониометра, наклоняя и вращая тонкую монокристаллическую пленку, наночастицу и другой образец, можно в определенной заранее геометрии выделить и зарегистрировать отражения от любой части решетки и в результате определить параметры элементарной ячейки [6–9] с точностью 0.01 Å.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показаны три электронограммы чистых политипов 1*T*, 2*H* и 3*R* CdInGaS₄. Съемка рефлексов проведена в плоскости, перпендикулярной электронному лучу. Поскольку рефлексы расположены на концентрических эллипсах, где h, k постоянные и меняется только *l*, и на слоевых линиях, где постоянные *l* и меняются *h* и *k*, по известным формулам [5] определяются все параметры кристаллической решетки. Расшифровку электронограмм проводили по следующим формулам для косых текстур, полученным при аппроксимации сферы отражения плоскостью [5]:

$$d_{100} = (3/4)^{1/2} a = 2L\lambda h/2R_{h00}, \tag{1}$$

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

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

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

Для всех трех типов электронограмм вторыми сильными рефлексами на вторых эллипсах являются рефлексы с l = 3m (m — количество пакетов в элементарных ячейках политипов, а число 3 указывает на тип ТОТП-структуры пакетов полити-

КЯЗУМОВ и др.



Рис. 1. Электронограммы косых текстур политипов CdInGaS₄: a - 1T, 6 - 2H, B - 3R.



Рис. 2. Электронограммы CdInGaS₄: а – смесей текстур, политипы 1*T* и 3*R*; б – тонкой монокристаллической пленки, 3*R*-политипы.

пов [16]. Здесь Т и О – двумерные слои соответственно из тетраэдров и октаэдров, П – пустой межслоевой промежуток. Кристаллические структуры этих политипов приведены в [1]. Они изоструктурны соединениям $ZnIn_2S_4$ [17–19] и CdInAlS₄ [20]. В данном случае однослойный тригональный политип 1*T* характеризуется параметрами решетки *a* = 3.87, *c* = 12.34 Å (пр. гр. *P*3*m*1) и имеет структурный модуль _гТ_гО_гТ_гП (г и к – соответственно гексагональная и кубическая упаковки атомных плоскостей S). Двухслойный гексагональный политип 2Н характеризуется параметрами решетки a = 3.87, c = 24.68 Å (пр. гр. $P6_3mc$) и структурным модулем "Т"О"Т"П в основе. Трехслойный ромбоэдрический политип 3R характеризуется параметрами решетки в гексагональной установке a = 3.87, c = 37.02 Å (пр. гр. R3m) и структурным модулем $_{\Gamma}T_{\kappa}O_{\kappa}T_{\Gamma}\Pi$. Во всех политипах наблюдается сверхрешетка с параметром $A = \sqrt{3}a$.

На рис. 2а показана электронограмма текстур, которая по предварительной диагностике соответствует политипу 3T с параметрами решетки a = 3.87, c = 37.02 Å (пр. гр. P3m1). На втором эллипсе присутствуют только рефлексы с l = 3m (m = 1, 2, 3, ...), а вторым сильным рефлексом на втором эллипсе является рефлекс с $l = 9 = 3 \times 3 = 3m$, где 3 указывает на тип ТОТП-пакетов [16]. Однако поскольку структура состоит из трех пакетов, характеризующихся плотнейшими упаковками атомов серы, 3T-политип в ней не должен наблюдаться [21].

Как говорилось выше, определенная прямоугольная часть кристалла $CdInGaS_4$ была использована для получения тонких монокристаллических пленок, пригодных для электронографического исследования. Они были получены отслаиванием тонких пластиночек от толстого кристалла с помощью липкой ленты. Потом липкие ленты с монокристаллическими пленками приклеивали эпоксидным клеем на металлические шайбы или медные сетки. В течение нескольких часов продолжали утонение пластиночек путем отслаивания с помощью липкой ленты. Контроль толщины осуществлялся визуально при наблюдении под различными углами интерференционных полос на пленке в проходящем белом свете.

Электронограммы были получены вращением тонкой монокристаллической пленки вокруг осей, лежащих в плоскости пленки в случае гексагонального кристалла, или вращением вокруг осей, перпендикулярных плоскости слоистой пленки, которая заранее (до экспозиции дифракции) была наклонена на угол $\phi < 70^{\circ}$ относительно нормали к падающему электронному лучу. В итоге были получены электронограммы, имитирующие игольчатые (в первом случае) и пластинчатые (во втором) текстуры. По этим электронограммам удалось легко определить параметры кристаллической решетки, а также провести фазовый анализ. На каждом узловом ряде hk, где hk = const и меняется *l*, можно регистрировать длины общего катета R_{hk0} и гипотенуз прямоугольных треугольников R_{hkl} , построенных на основе этого же общего катета R_{hk0} . По формулам (2)— (4) были определены длины других катетов D_{hkl} (где hk также постоянные и меняется l) и параметр решетки с.

На рис. 2б показана электронограмма, полученная вращением монокристаллической пленки на угол $\omega = 55^{\circ}$ во время экспозиции в электронографе ЭГ-400 вокруг оси, перпендикулярной плоскости пленки, которая заранее наклонена на угол $\varphi = 45^{\circ}$ относительно нормали к падающему электронному пучку. При таком вращении на электронограмме появляются серии рефлексов, соответствующие разным узловым рядам. Наличие погасаний типа $-h + k + l \neq 3n$ указывает на ромбоэдричность структуры образца, т.е. политип 3*R*. Рефлексы от 1*T*-политипа находятся точно в положениях погашенных рефлексов 3*R*-политипа (рис. 2а). Следовательно, второй фазой в смеси является 1*T*-политип.

В дальнейшем использовался другой образец из другого места в ампуле с начальной толщиной 0.6 мм и площадью 4×6 мм². От него отрезали перпендикулярно слоям новый прямоугольный образец толщиной 0.6 мм и площадью 3×4 мм². Эта часть образца использовалась для получения монокристаллических тонких пластиночек для исследования методом вращения. Остальные части образца были использованы для получения образцов текстур.

На рис. За показана электронограмма текстур CdInGaS₄, расположение рефлексов на которой по предварительной диагностике можно отнести к шестипакетному ромбоэдрическому (6R) политипу с параметрами решетки a = 3.87, c = 74.04 Å, пр. гр. *R3m*. Он является изоструктурным вариантом соединения $ZnIn_2S_4(VI)$, описанным в [22]. Однако отсутствие на электонограмме погасаний типа $-h + k + l \neq 3n$ указывает на то, что данный образец не является 6*R*-политипом. На втором эллипсе (серия $11\overline{2}l$) присутствуют только рефлексы с l = 6n (n = 1, 2, 3, ...). Вторым сильным рефлексом на втором эллипсе является рефлекс $11\overline{2}18$, где $l = 18 = 3 \times 6$ (3 указывает на тип ТОТПструктуры пакетов политипа, а m = 6 – на количество пакетов в элементарной ячейке [16]). Следовательно, данный образец является или 67-политипом, или состоит из смесей политипов 3*R* и 2*H*.

Для дальнейшего структурного анализа из прямоугольной части этого образца (толщиной 0.6 мм и площадью 3×4 мм²) получены тонкие монокристаллические пленки. Вращая пленку вокруг одной из осей *a* и *b* прямой или *a** и *b** обратной решетки, можно собрать каждый узловой ряд *hk* (*h*, *k* = const, *l* меняется) отдельно (без наложения с другими рядами *hk*) и по ним легко определить параметры кристаллической решетки и провести фазовый анализ. На рис. Зб показана электронограмма, полученная вращением монокристаллической пленки вокруг оси *a** обратной решетки, перпендикулярной электронному пучку.

На каждом узловом ряде hk (hk = const, l меняется) регистрировали длины общего катета R_{hk0} (hk = const) и гипотенуз прямоугольных треугольников R_{hkl} (hk = const, l меняется), построенных на этом же общем катете R_{hk0} . По формуле Пифагора (формулы (2)–(4)) можно определить длины других катетов D_{hkl} (hk = const, l меняется) и, как результат, параметр решетки c. Наличие погасаний типа $-h + k + l \neq 3n$ указывает на 3R-политип, а позиции рефлексов согласуются с указанными выше параметрами решетки и сверхрешетки.

Недостатками таких вращений является то, что при $a \ll c$ в узловых рядах hk (h, k = const, l меняется) рефлексы с малыми индексами l налагаются друг на друга, и чем больше расстояние от узловых рядов hk до оси вращения, тем больше налагающихся рефлексов. Преодолеть эти трудности можно путем поворота пленки вокруг оси, перпендикулярной плоскости пленки, и приближая таким образом исследованный узловой ряд hkк оси вращения до такого расстояния, которое позволило бы при вращении получить отдельные рефлексы.

Как видно из рис. За, З*R*-политипа содержится в смеси больше, чем второй фазы. Более вероятно, что второй фазой в смеси является 2*H*-поли-



Рис. 3. Электронограммы CdInGaS₄: а – смеси текстур политипов 3R и 2H, где количество 3R больше, чем 2H, б – тонкая монокристаллическая пленка политипа 3R, в – смеси текстур политипов 2H и 3R, где количество 2H больше, чем 3R, г – тонкая монокристаллическая пленка политипа 2H.

тип, поскольку не исключена возможность существования в смеси других фаз. Для их точного установления от оставшейся части образца (толщиной 0.3 мм и площадью 3 × 4 мм²) перпендикулярно слоям был отрезан кусок шириной 1 мм, из которого были приготовлены текстурированные образцы. На рис. Зв показана электронограмма текстур этого куска CdInGaS₄. Положения и интенсивности рефлексов на электронограмме указывают в первом приближении. что этот кусок также состоит из смесей политипов 2*H* и 3*R*. Но в этом случае рефлексы 2*H*-политипа гораздо сильнее, чем рефлексы З*R*-политипа. По позициям рефлексов невозможно установить политипы 1Т и 2T в смеси 2H-политипа, так как их положения полностью совпадают (для 17 с половиной рефлексов, а для 2*T* со всеми) с рефлексами 2*H*-политипа. Отсутствие в сериях 000*l* и $hh\overline{2h}l$, а также hkl при h - k = 3n рефлексов с индексами $l \neq 2n$ указывает на отсутствие в смеси 2*T*-политипа.

Для установления политипов в чистом виде из остатка последнего образца были приготовлены тонкие монокристаллические пленки. На рис. Зг показана электронограмма, полученная вращением (на угол $\omega = 60^{\circ}$ во время экспозиции) пленки вокруг оси, перпендикулярной плоскости пленки, которая заранее наклонена на угол $\phi = 52^{\circ}$ относительно нормали к падающему электронному пучку. При этом разные серии рефлексов выявляются отдельно. Рефлексы, находящиеся на слабых (первых, третьих, четвертых, седьмых, восьмых и других) эллипсах, относятся

866

только к сверхрешетке с параметром $A = \sqrt{3}a$. Позиции и интенсивности сильных рефлексов на электронограмме (рис. 3г) указывают на 2*H*-политип CdInGaS₄. По этой причине второй образец (рис. 3а) не является 6*R*-политипом и состоит только из смесей политипов 3*R* и 2*H*.

методе вращения монокристаллических пленок могут возникнуть эффекты вторичной дифракции, которые могут повлиять на конечные результаты в связи с возможным появлением рефлексов, запрещенных симметрией. На электронограммах монокристаллических пленок, имитирующих электронограммы косых текстур (рис. 26, 3г), одновременно регистрируются только несколько рефлексов. В результате отклонения источника вторичной дифракции от сферы Эвальда гасятся еще не зарегистрированные рефлексы вторичной дифракции [6], поэтому преобладает кинематическое рассеяние. Во второй схеме вращения (рис. 3б) на электронограмме с изменением угла ф поочередно фиксируются отдельные плоскости обратной решетки с многочисленными узлами. В этом случае возможны эффекты вторичной дифракции и усиление динамического рассеяния.

При вращении монокристаллической пластинки вокруг осей, лежащих в координатной плоскости обратной решетки, но не проходящих через ее узлы (как и в случае электронной томографии), на электронограмме одновременно регистрируется всего несколько рефлексов, что также свидетельствует о преобладании чисто кинематического рассеяния.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано преимущество совместного применения методов косых текстур и вращения монокристаллической пленки при определении параметров решетки и структурного типа кристаллов, состоящих из смеси политипов. По позиции рефлексов на вторых эллипсах электронограмм текстур (серия 1121) легко установить и число, и толщины пакетов (слоев), а по второму сильному рефлексу (рефлексу-индикатору) — структурный тип (в данном случае тип ТОТП). Использование только электронограмм текстур для определения параметров с элементарных ячеек по расположению рефлексов на первых эллипсах (серия $11\overline{2}l$) (рис. 2а, 3а, 3в) приводит к ошибкам. Так были ошибочно установлены политипы 3Т и 6Т. В связи с этим были дополнительно изучены электронограммы вращения монокристалла CdInGaS₄ вокруг оси, перпендикулярной плоскости пленки, которая заранее наклонена на угол ф относительно нормали к падающему электронному пучку (рис. 26, 3г), а также электронограммы врашения вокруг оси a^* обратной решетки, перпендикулярной электронному пучку (рис. 3б). Из-за

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 66 № 6 2021

малой толщины монокристаллической пленки (менее 100 нм) в ней остается только один политип и, соответственно, на полученных электронограммах вращения наблюдаются только чистые политипы. Таким образом, при совместном применении электронно-дифракционных методов косых текстур и вращения вокруг определенных осей установлено, что исследованные образцы являются смесями политипов 1T и 3R вместо 3T, а также политипов 2H и 3R вместо 6R. Проведенный электронографический структурный анализ подтвердил свою эффективность при изучении слоистых кристаллов, содержащих смеси политипов.

Расшифровка всех полученных электронограмм свидетельствует о том, что не только кристаллы, отобранные из разных ампул и разных мест одной ампулы, могут различаться по структуре, но и в одном кристалле сочетаются различные политипы: 2H и 3R, 1T и 3R или 1T и 2H. Разные политипные модификации кристаллов CdInGaS₄ растут перпендикулярно слоям. Было установлено, что более 50% образцов, находящихся в одной и той же ампуле, состоят из смесей разных политипов.

Из опубликованных данных известно, что в слоистых кристаллах наблюдается много политипов с большими параметрами *с* элементарной ячейки. Среди них имеются как вполне обоснованные, так и не доказанные политипы. Результаты настоящей работы позволяют поставить закономерный вопрос: являются ли представленные в литературе некоторые новые политипы смесями различных политипов с маленькими параметрами *с*?

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Kyazumov M.G. // Fizika. Azerbaijan J. Phys. 1996. V. 2. № 4. P. 28.
- 2. *Кязумов М.Г., Амирасланов И.Р. //* Докл. АН Аз.ССР. 1983. Т. 39. № 2. С. 19.
- 3. *Пинскер З.Г.* Дифракция электронов. М.: Наука, 1949. 402 с.
- 4. *Вайнштейн Б.К.* Структурная электронография. М.: Наука, 1956. 314 с.
- 5. Звягин Б.Б. Электронография и структурная кристаллография глинистых минералов. М.: Наука, 1964. 312 с.
- 6. Звягин Б.Б., Жухлистов А.П., Кязумов М.Г., Фоминенков А.М. // Кристаллография. 1990. Т. 35. Вып. 3. С. 602.
- 7. Кязумов М.Г., Звягин Б.Б., Жухлистов А.П., Фоминенков А.М. Способ получения электронограмм типа косых текстур тонких пластинчатых кристаллов. А. с. № 1649397. 1991.
- 8. Kyazumov M.G. // Acta Cryst. A. 2012. V. 68. P. 61.

- 9. *Кязумов М.Г.* // Кристаллография. 2014. Т. 59. С. 549.
- 10. Vincent R., Midgley P.A. // Ultramicroscopy. 1994. V. 53. P. 271.
- 11. *Kolb U., Gorelik T., Kuebel C. et al.* // Ultramicroscopy. 2007. V. 107. P. 507.
- 12. Zhang D., Oleynikov P., Hovmoller S., Zou X. // Z. Kristallogr. 2010. B. 225. S. 94.
- Wan W., Sun J., Su J. et al. // J. Appl. Cryst. 2013. V. 46. P. 1863.
- 14. Yun Y., Zou X., Hovmoller S., Wan W. // IUCrJ. 2015. V. 2. P. 267.
- 15. *Боронихин В.А., Цепин А.И.* // Аппаратура и методы рентгеновского анализа. Л.: Машиностроение, 1980. Вып. 23. С. 204.

- 16. *Кязумов М.Г.* // Кристаллография. 2014. Т. 59. № 4. С. 572.
- 17. Доника Ф.Г., Радауцан С.И., Семилетов С.А. и др. // Кристаллография. 1970. Т. 15. Вып. 4. С. 813.
- Доника Ф.Г., Радауцан С.И., Киоссе Г.А. и др. // Кристаллография. 1971. Т. 16. Вып. 1. С. 235.
- 19. Доника Ф.Г., Радауцан С.И., Семилетов С.А. и др. // Кристаллография. 1972. Т. 17. Вып. 3. С. 663.
- 20. *Abdullayev A.G., Kyazumov M.G.* // Thin Solid Films. 1990. V. 190. P. 303.
- 21. Вайнштейн Б.К., Фридкин В.М., Инденбом В.Л. Современная кристаллография. М.: Наука, 1979. Т. 2. 359 с.
- 22. Биюшкина А.В., Доника Ф.Г., Радауцан С.И. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 306. № 3. С. 617.

_____ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКАЯ ____ СИММЕТРИЯ

УДК 548.1

МИНИМИЗАЦИЯ НАБОРА ПОРОЖДАЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ ФЕДОРОВСКОЙ ГРУППЫ

© 2021 г. А. М. Банару^{1,*}, В. Р. Широкий¹, Д. А. Банару²

¹ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия ² Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия

> *E-mail: banaru@phys.chem.msu.ru Поступила в редакцию 15.09.2020 г. После доработки 29.10.2020 г. Принята к публикации 29.10.2020 г.

Завершена машинная минимизация подмножеств порождающих элементов (генераторов), перечисленных в Интернациональных таблицах кристаллографии, для всех 230 федоровских групп. Проведен анализ полученных минимальных наборов с использованием элементов теории нечетких множеств. По результатам минимизации обнаружено всего восемь федоровских групп, для которых минимальный набор порождающих элементов совпадает с исходным. Предложена классификация федоровских групп по структуре нечетких порождающих наборов.

DOI: 10.31857/S0023476121060047

введение

Согласно Р.В. Галиулину [1], "в каждой кристаллической структуре можно выделить конечное число связей, ответственных за ее образование. Вопрос о возникновении кристалла можно решать только на основе химических связей". Этот вывод был сделан в результате многолетнего исследования свойств (r, R)-систем, или систем Делоне, в которых расстояние от любой точки системы до ближайшей точки этой же системы не меньше некоторого r, а расстояние от любой точки пространства до ближайшей точки системы не больше некоторого *R*. Кристалл представляет собой правильную (*r*,*R*)-систему, в которой каждая точка равно окружена всеми другими ее точками. Сравнительно недавно Н.П. Долбилин, тоже ученик Б.Н. Делоне, нашел радиус правильности для трехмерных кристаллов, т.е. такой радиус кластера, что если все точки равно окружены в пределах этого кластера, то система Делоне правильная. Для локально центросимметричных трехмерных систем радиус правильности составляет 2R[2], а в самом общем случае 10*R* [3]. При форме молекул, близкой к сферической, значение 2*R* чаще всего отвечает первой координационной сфере. что было продемонстрировано на примере низших центросимметричных алканов [4], и в этом случае возникновение центросимметричного кристалла обеспечивается равенством первых координационных сфер. В молекулярных кристаллах речь идет о молекулярном координационном числе, а систему Делоне образуют центры масс молекул.

Однако если форма молекул далека от сферической, то в первую координационную сферу могут попасть молекулы, отстоящие от исходной на расстояние более чем 2R, что было продемонстрировано на кристаллических структурах α , ω диолов [5]. Такие достаточно "далекие" контакты, тем не менее, могут вносить существенный вклад в энергию кристалла.

Каждой паре точек правильной (r, R)-системы, описывающей кристалл, отвечает некоторая операция симметрии, а их совокупность складывается в федоровскую группу. Но, по выражению Р.В. Галиулина, атомы "не знают пространственных групп", а то, какая именно из федоровских групп реализуется, в конечном счете зависит лишь от симметрии потенциальных функций структурных единиц кристалла [6]. Наиболее прочные химические связи отвечают определенному набору операций симметрии, порождающих федоровскую группу [7], но в силу неопределенности выбора этих связей указанный набор трактуется как нечеткий [8]. Кроме того, неравномерная частотность операций симметрии сказывается на частотности пространственных групп среди минералов [9]. Концепция нечеткости детализирует, но увеличивает трудоемкость топологического анализа, в частности, в молекулярных кристаллах, вынуждая искать так называемые опорные контакты, обеспечивающие трехмерный каркас касаний ван-дер-ваальсовых оболочек молекул, либо анализировать поверхности Хиршфельда или молекулярные полиэдры Вороного-Дирихле [10].

Некоторый набор элементов (подмножество) *U* группы *G* называется порождающим, или образующим, если наименьшей подгруппой G, содержащей U и обозначаемой U, является сама G, т.е. U = G. Порождающее множество U называется минимальным, если оно не содержит никакого порождающего множества G, кроме самого себя [11]. Все конечномерные, пусть и бесконечные, кристаллографические группы являются конечнопорожденными, поэтому для каждой из них существует минимальный порождающий набор, причем мощность |U| такого набора конечна. Сравнительно недавно программные алгоритмы были применены к кристаллографическим точечным группам G_0^3 [12] — для вывода всех воз-можных минимальных наборов генераторов использовалась теорема Кэли об изоморфизме конечных групп и групп перестановок. Также были найдены все комбинаторно различные минимальные наборы для двумерных пространствен-

ных (плоских) групп G_2^2 [13]. В случае трехмерных

пространственных (федоровских) групп G_3^3 сначала был проведен ручной вывод одного из минимальных наборов для групп трех низших сингоний [14] по методике Э. Лорда [15]. Позже был разработан алгоритм, позволивший минимизировать набор генераторов из тома А Интернациональных таблиц кристаллографии (ITA) [16] сначала для групп средних сингоний [17], затем для кубических групп [18]. В настоящей работе этот алгоритм применен к оставшимся сингониям: триклинной, моноклинной и ромбической. Целью работы было завершить минимизацию наборов порождающих элементов федоровских групп и провести сравнение полученных наборов среди всех 230 групп.

СТЕПЕНЬ НЕЧЕТКОСТИ

Из определения минимального порождающего подмножества U совсем не следует, что мощность |U| одинакова у всех минимальных подмножеств одной группы G. Некоторые порождающие подмножества G не обладают наименьшей возможной мощностью $\min |U|$, потому что в них изначально отсутствует некоторый элемент, включение которого позволило бы еще больше минимизировать U. Например, для точечной группы 6mm порождающее подмножество элементов $\{2, 3, m\}$ является минимальным, но поворот шестого порядка даст минимальное подмножество меньшей мощности $\{6, m\}$. Минимальные порождающие подмножества с наименьшим возможным числом элементов называются существенно минимальными [8]. В случае групп G_0^3 в существенно минимальном порождающем подмножестве два или три элемента, в случае групп G_2^2 – два–четыре, для групп G_3^3 – два–шесть [7]. Также известны данные о минимальном числе порождающих элементов кристаллографических групп комплексных отражений в *n*-мерном аффинном пространстве [19].

Если U – множество элементов u_i , и $\mu_V: U \to [0,1]$, то нечетким подмножеством V в U называется множество вида $\{(u, \mu_V(u)) : u \in U\}$, а $\mu_{I}(u)$ называют степенью принадлежности $u \ltimes V$ [20]. Величина $\mu_{V}(u) = 0$ означает полную непринадлежность *и* к *V*, а $\mu_V(u) = 1 -$ его полную принадлежность, и в этом случае и называют четким элементом в V. Множество элементов V, у которых $\mu_{\nu}(u) > 0$, называют носителем нечеткого подмножества, а все элементы, у которых $\mu_{\nu}(u) = 1$, называют его ядром. Если вести речь о порождаюшем полмножестве группы, то первое из перечисленного отвечает порождающим элементам U, второе — главным порождающим элементам U. Сумму $M = \sum_{i=1}^{n} \mu_{V}(u_{i})$, где n = |U|, называют мощностью, или массой нечеткого подмножества V. Де Лука и Термини [21] ввели понятие степени нечеткости множества, к которой относится энтропия, рассчитываемая по формуле:

$$S(V) = \sum_{i=1}^{n} (-\mu_i \ln \mu_i - (1 - \mu_i) \ln(1 - \mu_i)).$$
(1)

Эта функция монотонно растет на (0, 1/2] и монотонно убывает на [1/2, 1). Энтропия четкого множества считается нулевой. Чтобы сравнивать энтропию нечетких множеств с разным числом элементов, можно использовать нормированную величину S с коэффициентом 1/n. Еще одной функцией является "геометрическая" степень нечеткости, рассчитываемая через расстояния между нечеткими множествами, например

$$\xi = 1 - 2\sigma(V; V_{0.5}), \tag{2}$$

где σ – нормированное расстояние Хемминга между подмножеством *V* и максимально нечетким подмножеством $V_{0.5} = \{(u_i, 0.5)\}$:

$$\sigma(V;W) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} |\mu_V(u_i) - \mu_W(u_i)|.$$
(3)

Значения *S* и ξ были рассчитаны для нечетких существенно минимальных порождающих наборов { $(u_1, \mu_1), (u_2, \mu_2), ..., (u_n, \mu_n)$ } точечных групп [12] и плоских пространственных групп [13]. Степень принадлежности генерирующего элемента к нечеткому порождающему набору рассчитывали как долю наборов, содержащих данный элемент, от общего числа существенно минимальных порождающих наборов. Однако с федоровскими

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 66 № 6 2021

группами случай иной. Исходные порождающие наборы в ITA [16], к сожалению, не всегда минимизируются до существенно минимальных порождающих наборов, поэтому сравнивать нечеткость таких наборов федоровских групп традиционным способом не вполне корректно. Традиционная оценка усугубляется тем, что в пределах даже одной элементарной ячейки кристалла в действительности находится большое число однотипных, но комбинаторно-различных геометрических образов генераторов группы, вообще не упоминаемых в ITA. Поэтому в [18] и в настоящей работе используется иной подход к оценке нечеткости полученных минимальных наборов.

АЛГОРИТМ

Воспользуемся определениями из [18]. Элементы некоторого порождающего подмножества U группы G, входящие в каждое минимальное подмножество U, порождающее G, называются главными порожлающими элементами U. Элементы U, не входящие ни в одно из минимальных подмножеств U, порождающих G, называются непорождающими элементами U. Элементы U, не являющиеся ни главными порождающими, ни непорождающими элементами U, называются резервными порождающими элементами U. При U = G речь идет о главных порождающих, резервных порождающих и непорождающих элементах G. С точки зрения теории нечетких множеств главные порождающие элементы нечеткого набора $\{(u_1, \mu_1), (u_2, \mu_2), ..., (u_n, \mu_n)\}$ отвечают его ядру, а резервные порождающие элементы вместе с главными – его носителю.

Для реализации алгоритма минимизации использован пакет для проведения расчетов в сфере дискретной математики, в особенности теории групп, GAP (Groups, Algorithms, Programming) [22]. Данный пакет носит модульный характер. В работе использовали подключаемые модули Cryst (для проведения вычислений с федоровскими группами) и CrystCat (данные о генераторах федоровских групп в соответствии с ITA).

Так как генераторы в общем случае не коммутируют, а группа является бесконечной, поиск ее генераторов по уже заданным элементам возможен только путем полного перебора всех возможных произведений. На первом шаге на вход принимают N матриц 4 × 4, являющихся генераторами группы в соответствии с ITA. Из N матриц строится N наборов N–1 элементов, в каждом из которых отсутствует один из элементов исходного набора. Из каждого построенного набора генерируется группа. Каждую из полученных групп сравнивают с исходной группой с помощью функции, содержащейся в пакете Cryst. Если группы не тождественны друг другу, исключенный из генерирующего набора элемент является главным порождающим. Полученное таким образом подмножество всех главных порождающих элементов проверяют на минимальность: из них строится группа, которая сравнивается с исходной. Если группы тождественны, то резервные порождающие и непорождающие элементы у группы отсутствуют, и алгоритм заканчивает работу. В противном случае алгоритм переходит к следующему шагу, на котором задействуются элементы исходного набора, не являющиеся главными порождающими. Каждый из этих элементов объединяется с главными порождающими, из объединенного набора генерируется группа и сравнивается с исходной. Если среди сгенерированных групп встречаются группы, эквивалентные исходной, то все такие наборы объявляют минимальными, и алгоритм заканчивает работу. Если минимальные генерирующие наборы на этом этапе не найдены, то из элементов, не являющихся главными порождающими, строят все возможные парные сочетания. Каждая пара также объединяется с главными порождающими, как на предыдущем шаге. Если среди сгенерированных ими групп встречаются группы, эквивалентные исходной, то все такие наборы объявляются минимальными. В противном случае этот шаг повторяется для тройных, четверных и других сочетаний элементов, пока не будет найден хотя бы один минимальный генерирующий набор. Реализованный алгоритм имеет на выходе все минимальные наборы генерирующих элементов симметрии, но не слова, с помощью которых из этих элементов можно получить остальные элементы. Для некоторых групп такие последовательности были выведены вручную при помощи инструментов Кристаллографического сервера Бильбао [23].

Во введении пояснено, что для оценки нечеткости минимальных порождающих наборов, полученных из наборов генераторов ITA, традиционный подход малопригоден, поэтому в настоящей работе использовали другой подход. Если N — мощность исходного (не минимального) порождающего множества U пространственной группы в соответствии с ITA, а $n = |U_{\min}|$ – масса нечеткого (минимального) порождающего подмножества по результатам расчета, то максимально возможное число четких минимальных подмножеств равно числу сочетаний C_N^n . Отношение наблюдаемого числа минимальных порождающих наборов р к этой максимально возможной величине является интегральной характеристикой нечеткости минимизации исходного набора. Близость этого отношения к единице свидетельствует о максимально нечеткой, неоднозначной минимизации исходного набора, близость к нулю говорит об обратном. Величину

$$MS = (1 - p/C_N^n) \times 100\%,$$
 (4)

где p — общее число полученных минимальных наборов порождающих элементов данной группы, назовем четкостью минимизации исходного набора генераторов группы. Строго говоря, если m — число главных порождающих ($\mu = 1$) элементов U, M — число непорождающих ($\mu = 0$) элементов U, то четкие порождающие наборы могут быть составлены только из N-M элементов, причем mиз них обязательно входят в каждый четкий набор. Поэтому максимально возможное число четких порождающих наборов равно C_{N-M}^{n-m} , однако нормировка на C_N^n предпочтительнее, потому что учитывает все элементы в исходном (не минимальном) наборе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно параграфу 2.2.10 ІТА [16] в разделе Generators selected для пространственных групп перечисляются операции симметрии, выбранные для генерирования всех симметрично-эквивалентных точек раздела General position из точки с координатами x, y, z. У всех федоровских групп в качестве первого генератора u_1 выбрано тождественное преобразование Е. За ним всегда следуют трансляции $u_2 = t(100) = X$, $u_3 = t(010) = Y$, $u_4 =$ = t(001) = Z и, если необходимо, центрирующие трансляции. Последовательность генераторов, следующих за трансляциями, зависит от кристаллического класса и установлена в таблице 8.3.5.1 параграфа 8.3.5 ITA [16]. В ромбической, тетрагональной и кубической сингониях первым в этом списке идет простой либо винтовой поворот второго порядка 2_z. В тетрагональной сингонии за ним всегда следует поворот 4_z, что создает предпосылки для неминимального исходного набора генераторов. Например, в группе $P4_1 2_1 \subset 4_1$, что автоматически делает поворот 2_г непорождающим элементом. В кубической сингонии за 2, в списке генераторов всегда следует 2_v, также 3₁₁₁. В гексагональной и тригональной сингонии (с гексагональной установкой осей) за трансляциями всегда следует 3_z, причем в гексагональной сингонии далее идет 2_z или m_z . Если класс центросимметричный, то последним элементом в списке генераторов всегда указывается 1. Перечисленные правила выбора генераторов часто провоцируют избыточность их исходного набора.

Рассмотрим пример из таблицы 8.3.5.2 ITA [16]. У группы $P6_122$ в разделе Generators selected семь элементов: $u_1 = E$, $u_2 = X$, $u_3 = Y$, $u_4 = Z$, $u_5 =$ $= -y, x - y, z + 1/3, u_6 = -x, -y, z + 1/2, u_7 = y, x,$ -z + 1/3. Пятому и шестому элементам отвечают

соответственно винтовые повороты третьего и второго порядков по *z*. Первых пяти или шести элементов для порождающего набора недостаточно: $\langle u_1, ..., u_5 \rangle = P3_1, \langle u_1, ..., u_6 \rangle = P6_1$, в чем легко убедиться при помощи сервиса IDENTIFY GROUP [23]. Последний генератор $u_7 = y, x, -z +$ + 1/3 отвечает простому повороту 2_{110} , и $\langle u_1, ..., u_7 \rangle =$ $= P6_1 22$. Однако *E* в этой и любой другой федоровской группе может быть только непорождающим элементом: например, $u_2^{-1}u_2 = u_1$. Фраза "элементы u_i и u_j порождают элемент u_k " означает, что u_k можно представить в виде слова из u_i и u_i , т.е. их некоторого произведения с целыми степенями. Элементы u_i^{-1} и u_j^{-1} порождены u_i и u_j автоматически, поэтому не существует элементов, из которых было бы нельзя сгенерировать E. Элемент u_4 , а также один из элементов и₂ и и₃ в данном примере тоже избыточен: $\langle u_2, u_5, u_6, u_7 \rangle = \langle u_3, u_5, u_6, u_7 \rangle =$ $= P6_122$. Иными словами, u_4 – непорождающий, и₂ и и₃ – резервные порождающие элементы, а мощность минимального порождающего набора равна четырем. Однако Э. Лорд [15] пришел к другому результату, так как при ином выборе исходных генераторов эта мощность равна трем: вместо u_5 , u_6 и u_7 были выбраны повороты $r_1 = 2_{100}$ и $r_2 = 2_{210}$, для которых $\langle u_2, r_1, r_2 \rangle = \langle u_3, r_1, r_2 \rangle = P6_122$. Произведение r_1r_2 есть винтовой поворот 6_г, который в списке генераторов ITA вообще отсутствует. Это делает наборы $\{u_2, u_5, u_6, u_7\}$ и $\{u_3, u_5, u_6, u_7\}$ минимальными, но не существенно минимальными.

Исходный порождающий набор ІТА минимизируется во всех случаях, кроме восьми пространственных групп низших сингоний: Р1, Р1, Р2, *Pm*, *P*2/*m*, *P*222, *Pmm*2 и *Pmmm*, имеющих по 3, 4, 4, 4, 5, 5, 5 и 6 порождающих элементов соответственно. Это объясняется отсутствием операций симметрии со сдвигом, которые могли бы сгенерировать трансляции по каким-либо направлениям. Группа Рттт, как было показано в [14], единственная среди федоровских групп, которая имеет наибольшую мощность минимального порождающего набора, равную шести. На рис. 1а перечисленным восьми группам отвечает столбец гистограммы при $\Delta |U| = 0$. Для прочих групп эта величина составляет 1–7, причем $\Delta |U| = 6$ встречается только у кубических групп в классах 432 и $m\overline{3}m$, а $\Delta |U| = 7$ только в классе $m\overline{3}m$. В целом $\Delta |U|$ увеличивается от 0-3 в низших сингониях, до 1-5в средних сингониях и 3-7 в кубических группах. Единственная группа, не вписывающаяся в эту картину, это *Fdd*2, для которой $\Delta |U| = 5$. Группа Fdd2 имеет семь элементов в исходном порождающем наборе ITA и всего два элемента в минимальном наборе (оба являются главными порождающими): поворот 2 вокруг оси z и скользящее

отражение *d* в плоскости y = 1/8. Остальные пять элементов — трансляции *X*, *Y*, *Z*, *t*(0, 1/2, 1/2) и *t*(1/2, 0, 1/2) — непорождающие.

Число разных минимальных наборов (рис. 1б) для подавляющего большинства групп одно-два: примерно для 96% в низших сингониях, 92% в средних и 64% в кубических группах. Примечательно, что в низших сингониях $N(U_{\min}) = 2$ не встречается, а $N(U_{\min}) = 3$ всего в трех группах: Pnn2, Pnnn и Fddd. Только у этих ортогональных групп полученные минимальные наборы являются в полном смысле нечеткими. Для группы Pnn2 исходные генераторы $u_5 = 2_z$ и $u_6 = n$ с координатами (x,1/4,z), генераторы u_1-u_4 стандартные. $Pnn2 = \langle u_5, u_6, u_2 \rangle = \langle u_5, u_6, u_3 \rangle = \langle u_5, u_6, u_4 \rangle$, таким образом, минимальный порождающий набор является нечетким: $\{(u_5, 1), (u_6, 1), (u_2, 1/3), (u_3, 1/3), (u_3, 1/3), (u_4, 1), (u_5, 1), (u_6, 1),$ $(u_4, 1/3)$ }. Элементы u_5 и u_6 порождают отражение в плоскости *n*, параллельной у*z*, а пара взаимно перпендикулярных п порождает трансляции X+Z и Y + Z. Очевидно, что добавление любой трансляции (X, Y или Z) к этим двум породит всю подгруппу трансляций данной федоровской группы. У группы *Pnnn* ⊃ *Pnn*2 аналогичная причина нечеткости минимального порождающего набора, с той разницей, что $u_6 = 2_y$ и $u_7 = \overline{1}(1/4, 1/4, 1/4)$. Полученный нечеткий набор содержит Х, Уи Z с той же дробной степенью принадлежности: $\{(u_5, 1),$ (*u*₆, 1), (*u*₇, 1), (*u*₂, 1/3), (*u*₃, 1/3), (*u*₄, 1/3)}. У группы *Fddd* $u_5 = t(0, 1/2, 1/2), u_6 = t(1/2, 0, 1/2), u_7 =$ $= 2_{z}, u_{8} = 2_{v}$ и $u_{9} = \overline{1}(1/8, 1/8, 1/8)$. В дополнение к главным порождающим элементам u_7 , u_8 и u_9 порождающему набору необходима одна из пар $\{X, u_5\}, \{Y, u_6\}$ или $\{u_5, u_6\}$, в то время как Z является непорождающим элементом, что приводит к нечеткому порождающему набору $\{(u_7, 1), (u_8, 1),$ $(u_9, 1), (u_5, 2/3), (u_6, 2/3), (u_2, 1/3), (u_3, 1/3)$.

Наибольшее значение $N(U_{\min}) = 10$ встречается только в группе $Fd\overline{3}$. Это неудивительно, так как $Fd\overline{3}$ является минимальной надгруппой Fddd индекса 3 и получается в результате "кубизации" последней. Исходный набор генераторов $Fd\overline{3}$ в отличие от предыдущей группы содержит $u_9 = 3_{111}$ и $u_{10} = \overline{1}(1/8, 1/8, 1/8)$, остальные элементы те же самые. Непорождающие элементы в этой группе отсутствуют, а главными порождающими являются как раз u_9 и u_{10} . Нечеткий порождающий набор имеет довольно громоздкий вид: { $(u_9, 1)$, $(u_{10}, 1), (u_7, 1/2), (u_8, 1/2), (u_2, 1/5), (u_3, 1/5), (u_4, 1/5),$ $(u_5, 1/5), (u_6, 1/5)$ }.

Главные порождающие элементы найдены во всех группах без исключения. В восьми упомянутых выше группах с $\Delta |U| = 0$ все порождающие элементы главные, более того, эти группы единственные, у которых *X*, *Y* и *Z* – главные порожда-

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 66 № 6 2021



Рис. 1. Число федоровских групп N(SG) в низших (low), средних (medium) и высшей (high) сингониях в зависимости от разности мощностей исходного набора порождающих элементов в ITA и минимального набора (a), числа минимальных наборов (б).

ющие элементы одновременно. На рис. 2 представлено распределение групп по элементам, которые могут встречаться среди главных порождающих, резервных порождающих и непорождающих элементов. К ним относятся трансляции, в том числе центрирующие, а также простые и винтовые повороты второго порядка. Иные элементы всегда являются главными порождающими, к ним относятся $\overline{1}$, повороты 3 и 4, а также все отражения: m, a, c, n и d. Трансляции могут попадать в одну из категорий порождающих элементов в разном сочетании (рис. 2). Так, тройка $\{X, Y, Z\}$ оказывается непорождающей для 95 групп, в то время как только пара $\{X, Y\}$ — для 23 групп, пара $\{Y, Z\}$ — для пяти, а пара $\{X, Z\}$ — для четырех. В отдельности X, Y и Z являются непорождающими соответственно для двух, двух и 43 групп, причем в последнем случае в 32 группах нет иных непорождающих элементов. Такая диспропорция для Z объясняется тем, что в средних сингониях вдоль z направлена ось высшего порядка, и в этом



Рис. 2. Число федоровских групп N(SG) в зависимости от наличия операций симметрии среди главных порождающих (Main), резервных порождающих (Res) и непорождающих (Non) элементов; 2(rot) и 2(scr) – простой и винтовой повороты второго порядка.

направлении часто бывает винтовой сдвиг либо скольжение. Однако такая же диспропорция наблюдается и среди главных порождающих элементов: $\{X\}$ – пять групп, $\{Y\}$ – шесть, $\{Z\}$ – 49 групп и даже среди резервных порождающих: $\{X\}$ и $\{Y\}$ – ни одной группы, $\{Z\}$ – три. Причина состоит в том, что в средних сингониях при отсутствии вдоль *z* винтового сдвига либо скольжения *X* и *Y* дублируют друг друга и относятся к одному типу элементов не каждый в отдельности, а попарно.

В частности, среди резервных порождающих элементов $\{X, Y\}$ – в 66 группах, а $\{Y, Z\}$ и $\{X, Z\}$ – ни в одной. Центрирующие трансляции t(1/2, 1/2, 1/2)при *I*-центрировке и t(0, 1/2, /2) вместе с t(1/2, 0, 1/2)при F-центрировке оказываются непорождающими для шести и трех групп соответственно, причем {X, Y, Z} для них всегда также непорождающие. Трансляции t(0, 1/2, 1/2) и t(1/2, 1/2, 0) по отдельности (при А- и С-центрировке) – всегда главные порождающие элементы. Вообще, $\{t(1/2,$ 1/2, 1/2)} и повороты второго порядка чаще бывают главными порождающими, $\{X, Y\}$ и $\{t(0, 1/2, 1/2),$ t(1/2, 0, 1/2) – резервными порождающими, $\{X, Y, Z\}$ чаще бывают непорождающими, а $\{Z\}$ – примерно наполовину главным порождающим и непорождающим элементом (рис. 2).

На рис. 3 представлено распределение федоровских групп по четкости минимизации порождающих наборов (MS). Для 192 групп округленное значение MS = 80% и больше. Это говорит о том, что вклад порождающих элементов в нечеткий минимальный порождающий набор в большинстве групп очень неравномерен. Для восьми групп с $\Delta |U| = 0$ формальное значение MS = 0, и для 30 оставшихся групп *MS* = 50-80%. К нижней границе этого интервала относятся всего две группы: P3 и P3₂. Обе группы имеют по четыре элемента в исходном порождающем наборе и два различных минимальных набора по три элемента в каждом. В обеих группах нет непорождающих элементов, поворот третьего порядка и Z являются главными порождающими, а Хи У-резервными порождающими: {(3, 1), (Z, 1), (X, 1/2), (Y, 1/2)}. Таким образом, нечеткие порождающие наборы в этих группах абстрактно одинаковы. Вместе с тем для группы $P3_1 \sim P3_2 MS = 65\%$, что требует от-



Рис. 3. Число федоровских групп N(SG) в низших (low), средних (medium) и высшей (high) сингониях в зависимости от четкости минимизации *MS*, округленной с точностью до 5%.

Тип	Масса нечеткого	Масса Количеств порождающ нечеткого элементог		нество цающих ентов	Номер группы
	множества	главных	резервных		
1	2	2	0	9, 19, 33, 43, 79, 80, 82, 92, 104, 106, 109, 110, 114, 146, 212, 213	
2	2	1	2	76, 144, 198	
3	3	3	0	1, 4, 5, 7, 8, 14, 15, 18, 20, 23, 24, 29, 30, 31, 32, 36, 37, 40, 41, 44, 45, 46, 52, 56, 58, 60, 61, 62, 85, 87, 90, 97, 98, 100, 107, 108, 113, 117, 119, 120, 121, 126, 128, 130, 133, 135, 136, 137, 138, 141, 142, 148, 155, 160, 161, 211, 214, 222, 223, 227, 228, 230	
4	3	2	2	75, 81, 84, 91, 94, 96, 101, 103, 105, 112, 116, 122, 143, 145, 151, 152, 158, 159, 169, 170, 172, 173, 197, 199, 205, 209, 210, 218, 220	
5	3	2	3	34, 86, 102, 118, 207, 208	
6	3	2	4	88	
7	3	1	4	77, 78, 196	
8	3	1	5	195	
9	4	4	0	2, 3, 6, 11, 12, 13, 17, 21, 22, 26, 27, 28, 35, 38, 39, 42, 50, 53, 54, 55, 57, 59, 63, 64, 66, 68, 71, 72, 73, 74, 125, 127, 129, 139, 140, 166, 167, 229	
10	4	3	2	83, 89, 99, 111, 115, 124, 131, 132, 147, 149, 150, 153, 154, 156, 157, 163, 165, 168, 171, 174, 176, 178, 179, 181, 182, 184, 185, 186, 188, 190, 204, 206, 217, 225, 226	
11	4	3	3	48, 221, 224	
12	4	3	4	134	
13	4	2	4	93, 95, 202, 216, 219	
14	4	2	5	200, 201, 215	
15	4	2	7	203	
16	5	5	0	10, 16, 25, 49, 51, 65, 67, 69	
17	5	4	2	123, 162, 164, 175, 177, 180, 183, 187, 189, 192, 193, 194	
18	5	3	4	70	
19	6	6	0	47	
20	6	5	2	191	

Таблица 1. Абстрактно-различимые типы нечетких порождающих подмножеств федоровских групп по результатам минимизации порождающих множеств ITA

дельного пояснения. Поворот 3 + 1/3z в отличие от 3 + 2/3z порождает Z, поэтому в группе P3₁ всего один главный порождающий элемент, а Z становится непорождающим: {(3, 1), (X, 1/2), (Y, 1/2)}. Похожая ситуация складывается для всех групп, содержащих поворот третьего, четвертого или шестого порядка с винтовым сдвигом, равным k/n трансляции при k > 1 [17].

Совокупность массы нечеткого порождающе-

го набора $M = \sum_{i=1}^{n} \mu_V(u_i)$, где n = |U|, и числа главных и резервных порождающих элементов можно использовать как характеристику, разделяющую группы на абстрактно-различимые типы (табл. 1). Для большого числа групп M = 3(102 группы) или 4 (86 групп). Самым распространенным оказывается четкий набор из трех

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 66 № 6 2021

главных порождающих элементов (табл. 1, № 3, 62 группы), от него отстает аналогичный тип с четырьмя главными порождающими элементами (№ 9. 38 групп), затем идут типы № 10 и 4 (35 и 29) групп соответственно). Родоначальником групп типа \mathbb{N}_{2} 3 можно считать простейшую группу P1, групп типа $\mathbb{N}_{2} 9$ – другую триклинную группу $P\overline{1}$. К типу № 3 относится довольно много групп средних и высшей сингоний, например I4/m, $R\overline{3}$, *Fd*3*m*. Тип № 9, наоборот, представлен весьма скромным количеством групп средних сингоний (семь групп) и всего одной кубической группой $Im\overline{3}m$. По количеству групп низших сингоний типы № 3 и 9 примерно одинаковы (28 и 30 групп соответственно), и в обеих нет гексагональных групп. Группы типов № 10 и 4 относятся только к средним и высшей сингониям. Наглядными представителями типа \mathbb{N} 10 являются группы P4/m, $P\overline{3}$, $P\overline{6}$. Среди кубических групп к этому типу относятся только некоторые центрированные группы, в частности $Fm\overline{3}m$. Тип \mathbb{N} 4 немного проще, к нему относятся такие группы, как P3, P4, $P\overline{4}$, причем группа P6 из-за отсутствия поворота шестого порядка в исходном порождающем наборе относится к типу \mathbb{N} 10, а не \mathbb{N} 4. Семь типов отвечают одной группе: Pmmm, Fddd, $I4_1/a$,

*P*4₂/*nnm*, *P*6/*mmm*, *P*23 и *Fd* $\overline{3}$. Впрочем, группа *P*6/*mmm*, как будто бы имеющая шесть элементов в минимальном порождающем наборе, на самом деле должна относиться к тому же типу (№ 17), что и *P*4/*mmm*, а не происходит это также из-за отсутствия поворота шестого порядка в исходном порождающем наборе. При корректном выборе исходного набора порождающих элементов предложенная типология адекватно отражает сходство нечетких порождающих наборов для федоровских групп с совершенно разной групповой структурой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Галиулин Р.В. // Журн. вычисл. матем. и матем. физ. 2003. Т. 43. С. 790.
- 2. Dolbilin N. // Struct. Chem. 2016. V. 27. P. 1725.
- Baburin I.A., Bouniaev M., Dolbilin N. et al. // Acta Cryst. A. 2018. V. 74. P. 616.
- 4. Банару А.М., Гридин Д.М. // Журн. структур. химии. 2019. Т. 60. С. 1968.
- 5. Банару А.М., Гридин Д.М. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 2019. Т. 60. С. 351.

- 6. Zorky P.M. // J. Mol. Struct. 1996. V. 374. P. 9.
- 7. Банару А.М. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 2009. Т. 50. С. 100.
- Банару А.М. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 2019. Т. 60. С. 135.
- 9. Шабловский Я.О. // Минералогия. 2019. Т. 5. № 3. С. 3.
- 10. *Банару А.М., Банару Д.А.* // Журн. структур. химии. 2020. Т. 61. № 10. С. 1567.
- 11. Halbeisen L., Hamilton M., Ruzicka P. // Quaestiones Mathematicae. 2007. V. 30. P. 355.
- 12. *Banaru A.M.* // Crystallography Reports. 2018. V. 63. P. 1077.
- Banaru A.M. // Crystallography Reports. 2018. V. 63. P. 1071.
- 14. *Лорд Э.Э., Банару А.М.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 2012. Т. 53. С. 81.
- 15. *Lord E.* Generators and Relations for Space Groups. Bangalore, 2010.
- International Tables for Crystallography / Ed. Hahn Th. Volume A. Space-Group Symmetry. Dordrecht: Springer, 2005.
- Banaru A.M., Shiroky V.R. // Crystallography Reports. 2019. V. 64. P. 201.
- Banaru A.M., Shiroky V.R. // Crystallography Reports. 2020. V. 65. P. 417.
- 19. Malle G. // Transformation Groups. 1996. V. 1. P. 259.
- 20. Zadeh L.A. // Information and Control. 1965. V. 8. P. 338.
- 21. De Luca A., Termini S. // Information and Control. 1972. V. 20. P. 301.
- 22. GAP a system for computational discrete algebra. http://gap-systems.org
- 23. Aroyo M.I., Perez-Mato J.M., Orobengoa D. et al. // Bulg. Chem. Commun. 2011. V. 43. P. 183.
_____ РЕАЛЬНАЯ СТРУКТУРА __ КРИСТАЛЛОВ

УДК 548.526

ОБРАЗОВАНИЕ МЕТАСТАБИЛЬНОЙ ФАЗЫ Si(III) В КРЕМНИИ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ФЕМТОСЕКУНДНОГО ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

© 2021 г. Э. М. Пашаев¹, В. Н. Корчуганов¹, И. А. Субботин¹, И. А. Лихачёв^{1,*}, М. М. Борисов¹, Е. И. Мареев², Ф. В. Потёмкин²

¹ Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", Москва, Россия ² Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия *E-mail: likhachev ia@rrcki.ru

Поступила в редакцию 29.06.2021 г. После доработки 29.06.2021 г. Принята к публикации 08.07.2021 г.

Методами рентгеновской диагностики исследованы кристаллы кремния, подвергнутые воздействию высокоинтенсивных фемтосекундных лазерных импульсов ближнего инфракрасного диапазона. Показано, что при воздействии мощным лазерным излучением с энергией импульса 0.79 мДж на поверхности кремния Si-I образуется поликристаллическая метастабильная фаза Si-III.

DOI: 10.31857/S0023476121060242

введение

Процессы, происходящие в твердом теле под воздействием ультракороткого лазерного излучения, вызывают большой интерес в физическом материаловедении и являются важной областью физики конденсированного состояния.

Применение интенсивного лазерного излучения ультракороткой длительности для формирования определенных профилей распределения как примесей, так и базовых элементов полупроводниковой матрицы показано в [1]. Использование фемтосекундного лазерного излучения позволило модифицировать поверхность и повысить ее твердость за счет создания неравновесных условий рекристаллизации с образованием метастабильных нанокристаллических фаз [2].

В результате воздействия высокоинтенсивного фемтосекундного лазерного излучения в веществе, в частности в кремнии, генрируются ударные волны, которые могут инициировать фазовые превращения с образованием метастабильных фаз [3]. Однако механизм их формирования до сих пор мало изучен. Как правило, такие структурные превращения наблюдались при приложении высокого давления в алмазных наковальнях [4-6], в [7] была прослежена структурная динамика фазовых переходов в кремнии. В [8] представлены результаты наблюдения фазовых превращений в результате импульсной ударной бомбардировки поверхности кристаллов кремния через медную пластину пневмоснарядами диаметром 30 мм. Отметим, что в [9] методами электронной микроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния света было показано образование в Si (пр. гр. $Fd\overline{3}m$) полиморфных кристаллических структур при воздействии фемтосекундным лазерым излучением, а в [10] описаны параметры лазерного воздействия, необходимые для возникновения ряда фазовых переходов в кремнии.

Цель настоящей работы — обнаружение структурных изменений в кремнии под воздействием фемтосекундного лазерного импульса с использованием метода высокоразрешающей рентгеновской дифрактометрии.

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ

Приведены результаты исследования двух образцов Si-I (111) (пр. гр. $Fd\overline{3}m$), облученных ультракороткими лазерными импульсами ИК-диапазона с центральной длиной волны $\lambda = 1240$ нм, длительностью каждого импульса ~100 фс. Диаметр перетяжки лазерного пучка составлял ~10 мкм. Облучение поверхности проводилось при нормальном падении излучения на кристалл. Энергия воздействующих лазерных импульсов для образца 1 составляла 790 мкДж, что с учетом фемтосекундной длительности импульса создает условия для инициирования фазовых переходов [10]. Образец 2 был облучен при использовании энергии лазерных импульсов 16 мкДж, что заведомо меньше требуемого значения энергии импульса для создания порогового значения давления.



Рис. 1. КДО от исследуемых образцов. Верхняя кривая соответствует образцу 1, нижняя — образцу 2. Дополнительные пики при $q_z \approx 3.3$ и $q_z \approx 3.85$ Å⁻¹ изображены на вставках.

Образцы были исследованы методом высокоразрешающей рентгеновской дифрактометрии (HRXRD) с использованием синхротронного излучения (СИ) (E = 12 кэВ) на станции "Фаза" Курчатовского источника синхротронного излучения "КИСИ-Курчатов" в фокусирующей моде с применением фокусирующих зеркал и изгибного монохроматора Si(111) как в режиме θ -2 θ -сканирования, так и при сканировании детектором при скользящем угле падения (2°) излучения (GI XRD).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кривые дифракционного отражения (КДО) показали хорошее кристаллическое качество необлученной части исследуемых образцов кремния и отсутствие в них дополнительных включений.

Измеренные КДО от облученной области обоих исследованных образцов в режиме θ —2 θ -сканировании в угловом диапазоне между пиками Si(111) и Si(333) представлены на рис. 1, а на рис. 2 показаны результаты сканирования детектором при скользящем угле падения СИ.

На КДО образца 1 (рис. 1) видно, что дифракционный пик при $q_z \sim 4 \text{ Å}^{-1}$ соответствует отражению Si-I (222). Кроме того, на КДО от образца 1 присутствуют несколько дополнительных дифракционных пиков (указаны стрелками) при $q_z \sim 3.3$ и $q_z \sim 3.85 \text{ Å}^{-1}$, отсутствующих на кривой от образца 2. Отметим, что наличие этих пиков не



Рис. 2. КДО в скользящем падении. Верхняя кривая соответствует образцу 1, нижняя – образцу 2. Стрелками указаны пики от метастабильных фаз кремния.

зависит от азимутального положения исследуемого образца, что в первую очередь свидетельствует об их поликристаллическом происхождении. При этом данным волновым векторам не соответствуют узлы обратной решетки Si-I, следовательно, они могут быть идентифицированы как отражения (222) и (400) поликристаллической метастабильной фазы Si-III (пр. гр. $Ia\overline{3}$). По формуле Шеррера [11] можно оценить средние размеры кристаллитов фазы Si-III, приблизительно равные 98 ± 15 нм.

Аналогичные результаты были получены при сканировании детектором в условиях скользящего падения СИ (рис. 2). На полученных кривых для образца 1 также наблюдаются дифракционные пики при $q_z \sim 3.3$ и $q_z \sim 3.85$ Å⁻¹. При сканировании детектором удалось зафиксировать пик при $q_z \sim 4.65$ Å⁻¹, который соответствует отражению (224) той же метастабильной фазы Si-III. Его наличие не зависит от азимутального положения, что подтверждает поликристаллический характер образовавшейся фазы Si-III.

Отметим, что никаких дополнительных дифракционных пиков на КДО, а следовательно, структурных фаз, отличных от Si-I, для образца 2 не наблюдается в обеих геометриях эксперимента.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами рентгеновской диагностики показано образование метастабильной фазы Si-III (пр. гр. $Ia\overline{3}$) под действием ударных волн, возникающих в Si-I при облучении фемтосекундным лазерным импульсом с энергией 790 мкДж. В то время как для образца, облученного фемтосекундным импульсом с энергией 16 мкДж, образования дополнительных фаз не наблюдалось. Вероятно, условия облучения образца 2 недостаточны для образования метастабильных фаз в кремнии.

Возможность управления фазовым составом твердого тела с помощью фемтосекундного лазерного излучения может найти широкое применение в аддитивных технологиях.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 18-02-40018, 21-32-70021).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Lombardo S.F., Boninelli S., Cristiano F. et al. // Mater. Sci. Semicond. Proc. 2017. V. 62. P. 80. https://doi.org/10.1016/j.mssp.2016.10.047
- Mahanty S., Gouthama // Mater. Chem. Phys. 2016.
 V. 173. P. 192. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.02.001

- Potemkin F.V., Mareev E.I., Podshivalov A.A. et al. // New J. Phys. 2015. V. 17. P. 053010. https://doi.org/10.1088/1367-2630/17/5/053010
- 4. Kasper J.S., Richards S.M. // Acta Cryst. 1964. V. 17. P. 752. https://doi.org/10.1107/S0365110X64001840
- Hanfland M., Schwarz U., Syassen K. et al. // Phys. Rev. Lett. 1999. V. 82 (6). P. 1197. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.82.1197
- McMahon M.I., Nelmes R.J. // Phys. Rev. B. 1993. V. 47. P. 8337. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.47.8337
- Christensen N.E., Novikov D.L., Methfessel M. // Solid State Commun. 1999. V. 110. P. 615. https://doi.org/10.1016/S0038-1098(99)00120-9
- Kishimura H., Matsumoto H. // J. Appl. Phys. 2008. V. 103. P. 023505. https://doi.org/10.1063/1.2830805
- Smith M.J., Lin Yu-Ting, Sher Meng-Ju et al. // J. Appl. Phys. 2011. V. 110. P. 5. https://doi.org/10.1063/1.3633528
- Mareev E.I., Rumiantsev B.V., Potemkin F.V. // JETP Lett. 2020. V. 112. P. 739–744. https://doi.org/10.1134/S0021364020230095
- 11. *Patterson A.* // Phys. Rev. 1939. V. 56. P. 978. https://doi.org/10.1103/PhysRev.56.978

_____ РЕАЛЬНАЯ СТРУКТУРА ___ КРИСТАЛЛОВ ____

УДК 538.91:621.315.52

ПОЛИКРИСТАЛЛИЧНОСТЬ В КРИСТАЛЛАХ АРСЕНИДА ГАЛЛИЯ, ВЫРАЩЕННЫХ МЕТОДОМ ЧОХРАЛЬСКОГО

© 2021 г. О. С. Павлова¹, Т. Г. Югова^{1,*}, С. Н. Князев¹

¹ АО "Гиредмет", Москва, Россия *E-mail: P_Yugov@mail.ru Поступила в редакцию 04.09.2020 г. После доработки 04.09.2020 г. Принята к публикации 06.11.2020 г.

Рассмотрены особенности образования кристаллитов в кристаллах арсенида галлия при выращивании методом Чохральского. Обнаружено, что кристаллиты имеют разнообразную форму в сечении и в направлении роста кристалла. Показано, что кристаллиты возникают в местах переохлаждения расплава под краевой областью кристалла.

DOI: 10.31857/S0023476121060254

введение

Возникновение поликристалличности в кристаллах арсенида галлия (GaAs) является достаточно частым явлением, резко снижающим выход годного монокристалла. Поликристалличность обычно начинается на одной из периферийных граней (при выращивании в направлении [100]), но вместо того, чтобы привести к четко определенному развороту решетки кристалла, это приводит к возникновению многих случайно ориентированных кристаллитов. В [1] показано, что начало поликристалличности обычно происходит после завершения роста плеча и начинается с малоугловых границ зерен, которые часто зарождаются вблизи капель галлия. Начало поликристаллического роста происходит, когда периферия границы раздела повернута вниз (в сторону расплава), независимо от формы центральных участков. В [1] также предположен механизм начала поликристаллического роста. Избыток галлия образуется на поверхности кристалла во время роста за счет испарения мышьяка. Это испарение начинается еще до того, как поверхность выходит из-под слоя флюса, потому что В₂О₃ не смачивает поверхность кристалла GaAs. Избыток галлия собирается в капельки на поверхности кристалла, которые видны как яркие пятна под поверхностью флюса во время роста. Капли галлия мигрируют вниз кристалла в направлении градиента температуры путем растворения GaAs на горячей стороне капли и затем рекристаллизации на более холодной стороне.

При связывании общих механизмов разрушения кристаллической структуры с наблюдаемыми формами фронта кристаллизации (**ФК**) (твердое тело/жидкость) в [1] показано, что контроль над формой ФК имеет решающее значение для выхода монокристаллов, и определено, какая форма ФК способствует росту монокристаллов. Эти знания очень полезны в проектах разработки процессов роста кристаллов.

Форма ФК определяется тепловыми условиями внутри установки для выращивания кристаллов. Установки Чохральского с жидкостной герметизацией расплава (Liquid Encapsulated Czochralski – LEC) имеют много регулируемых параметров, которые значительно влияют на форму ФК. Эти параметры включают в себя скорость вытягивания, вращение тигля, вращение кристалла, положение поверхности расплава, давление и тип окружающего газа.

Полосы роста, отражающие ФК, возникают из микроскопических колебаний темпов роста, которые обусловлены тепловой асимметрией на границе роста. Эти колебания скорости роста в свою очередь вызывают колебания во встраивании примесей и в стехиометрии из-за эффектов сегрегации.

В [2] продемонстрировано, как частота возникновения двойникования и поликристаллический рост связаны с формой ФК, а в [3] показано, что правильное управление формой ФК эффективно для стабильного получения монокристаллов.

Начало поликристаллического роста сопровождается высокой концентрацией включаемых капель галлия, которые проникают на несколько миллиметров в глубь кристалла и варьируются в размерах от 0.05 до 0.5 мм. Эти капли хорошо известны производителям LEC GaAs [1]. В [1] отмечено, что начало формирования границ зерен



Рис. 1. Изменение формы кристаллита по мере уменьшения толщины с двух сторон образца: a-B - одна сторона образца, г, д - другая. Толщина образца: $a - 5, 6 - 3, B - 0.9, \Gamma - 5, d - 0.9$ мм. Увеличение ×3.8.

происходит из-за высоких концентраций капель галлия, но в этой работе не проведена корреляция условий формирования границ зерен с формой ФК. На данный момент в литературе нет данных о формировании поликристалличности в кристаллах GaAs на начальных участках роста при разращивании монокристалла. Этому вопросу и посвящена настоящая работа.

МЕТОДИКА

Для проведения исследования был выбран кристалл GaAs *n*-типа проводимости, легированный теллуром, в котором при разращивании кристалла на его конусной части возникли кристаллиты, прорастающие вдоль оси роста. Эти дефекты были видны невооруженным глазом на ростовой поверхности кристалла. Из кристалла вырезали шайбу ориентацией [100] толщиной 10 мм. Верхний рез проходил выше места образования этих дефектов. Из этой шайбы в направлении [110], идущем перпендикулярно линии поликристалла, вырезали образец толщиной 5 мм.

Для проведения исследования образец был отполирован в смеси $H_2SO_4: H_2O_2: H_2O = 3:1:1$ и потравлен в проекционном травителе Абрахамса—Бьюоччи (А/В-травитель) [4]. Травление осуществляли в течение 30 мин в "пьяной бочке" сосуде из фторопласта, расположенном под углом к поверхности 30° —45° и вращающемся со скоростью ~50 об./мин. При этом раствор постоянно омывает образец.

После травления в А/В-травителе и изучения картин травления образец повторно механически шлифовали с двух сторон, химически полировали и опять травили в А/В-травителе. Многоразовое травление позволило проследить за изменения-ми, происходящими в кристалле по мере уменьшения толщины образца. Конечная толщина образца составила ~0.9 мм. Таким образом, с каждой стороны было удалено ~2 мм.





Рис. 2. Область кристаллита со сложной ступенчатой поверхностью (обозначено п/к).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На поверхности шлифованных образцов хорошо видна форма кристаллита с двух сторон образца в виде областей другого цвета (рис. 1).

Изменение формы кристаллита по мере уменьшения толщины образца с двух сторон хорошо видно на рис. 1, где представлены картины дефектов на шлифованной поверхности образца различной толщины. Видно, что форма кристаллита на одной стороне (а, б, в) существенно меняется по мере утонения образца. Кроме этого, уменьшается его ширина. Отметим, что прямолинейная часть границы кристаллита по мере роста кристалла переходит в зигзагообразную, тем самым изменяя глубину проникновения в объем кристалла (рис. 1а).

С обратной стороны образца тоже произошло изменение формы кристаллита (рис. 1г, 1д). Изменилась и его ширина по нижнему краю образца. В тонком образце длина кристаллита больше, чем в толстом. Такое изменение формы кристаллита не совсем понятно. Однако можно предположить, что в тонком образце первый кристаллит был удален, а на его месте наблюдается кристаллит, хорошо видимый на другой стороне образца, так как их длины совпадают.

При послойном проекционном травлении у поверхности образца выявился кристаллит сложной формы со ступенчатым характером изменения его границ по мере роста кристалла (обозначено п/к на рис. 2).

При этом различные грани ступеней по-разному наклонены к поверхности образца (рис. 3). Одна из граней много шире другой, что свидетельствует о том, что она наклонена под большим углом к поверхности образца и не является гладкой. Причина, по которой эта область огранена



Рис. 3. Изменение картины травления области сложной формы со ступенчатым характером границ (обозначено π/κ) по мере уменьшения толщины образца: a - 5, 6 - 3 мм.

ступеньками, не ясна. При дальнейшем травлении ступени начинают сглаживаться (рис. 36).

Наблюдаемый кристаллит ограняется ступенями не только при росте кристалла, но и в его поперечном сечении, так как при пересечении с поверхностью роста тоже наблюдаются ступени, которые хорошо видны на рис. 4 в левой его части в виде широкой зигзагообразной линии. Ширина линии свидетельствует о том, что поверхность кристаллита сильно наклонена к плоскости роста. Из полученных данных можно представить себе форму кристаллита. Он представляет собой часть конуса, который огранен ступеньками не только по длине кристаллита, но и в его поперечном сечении. Причины образования кристаллита такой сложной формы не понятны.

Кроме того, на рис. 4 хорошо видно, что все остальные кристаллиты имеют произвольную форму и их границы тоже наклонены к поверхности роста, так как выявляются в виде широких линий. Это означает, что по мере роста кристалла сечение кристаллитов увеличивается.

По мере роста кристалла кристаллиты, расширяясь, начинают пересекать друг друга. Места пересечения кристаллитов иногда имеют очень сложную форму, что говорит о том, что поперечное сечение кристаллита имеет сложную форму (рис. 5). На рис. За и Зб видны четкие полосы роста, идущие от границы области к поверхности образца, в то время как вне области полос роста не наблюдается. По-видимому, это связано, как показано в [5], с различной ориентацией решеток этих областей. Эффективность вхождения легирующей примеси в поверхность с плотно упакованной решеткой, таких как плоскости (111) и (100), значительно меньше, чем при вхождении в менее плотно упакованную решетку. Четкое выявление полос роста в области кристаллита свидетельствует о том, что она огранена менее плотно упакованной плоскостью, чем область, примыкающая к ней.

Все эти результаты, полученные при послойном проекционном травлении, говорят о сложном характере образования поликристалличности в кристаллах GaAs.

Однако отметим, что в исследованном образце не было найдено ни одной капли галлия в приповерхностном слое кристалла. Следовательно, капли галлия не являются источником образования кристаллитов в данном случае, как утверждается в [1]. В этой работе также рассматривалась возможность зарождения кристаллита в месте, где наблюдается загиб полосы роста вниз, т.е. в месте переохлаждения расплава под растущим кристаллом. В настоящей работе не наблюдалось



Рис. 4. Картина проекционного травления торца образца с кристаллитами.



Рис. 5. Пересечение различных кристаллитов по мере роста кристалла.



Рис. 6. Выступ в месте зарождения кристаллита (обозначено п/к).

загиба полос роста вниз у края образца. Однако в месте зарождения кристаллита обнаружили выступ в виде шипа (рис. 6). Такой выступ мог образоваться только в случае наличия в этой области переохлаждения расплава.

Таким образом, образованию кристаллитов при росте кристаллов GaAs методом Чохральского способствует наличие переохлаждения расплава под растущим кристаллом. Это переохлаждение способствует или загибу полос роста вниз у периферии слитка, или к образованию шипа на поверхности кристалла.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обнаружены кристаллиты различной формы, образующиеся при разращивании кристалла в его конусной части при выращивании кристаллов GaAs методом Чохральского из-под слоя борного ангидрида. Наличие полос роста, выявляемых с помощью проекционного травления, свидетельствует о том, что кристаллит ограняется плоскостью с неплотной упаковкой атомов. Причиной возникновения кристаллитов является переохлаждение расплава в области под периферией растущего кристалла.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Tower J.P., Tobin, Pearah P.J., Ware R.M. // J. Cryst. Growth. 1991. V. 114. P. 665.
- Nakajima M., Katshmate K., Tereghima K. et al. // Jpn. J. Apple. Phys. 1985. V. 24. P. L65.
- Lent B., Bonnet K., Vesentan N., Duchemin J.P. // J. Microelectronics. 1982. V. 13. P. 5.
- Abrachams M.S., Buiocchi C.J. // J. Appl. Phys. 1965. V. 36. P. 2855.
- Югов А.А., Пугачев Б.В., Югова Т.Г., Князев С.Н. // Кристаллография. 2020. Т. 65. С. 857. https://doi.org/10.31857/S0023476120060417

_____ СТРУКТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ ____ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.736.6

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ПЕРВОГО ПРЕДСТАВИТЕЛЯ ГРУППЫ ЭВДИАЛИТА С ПРИМИТИВНОЙ ЯЧЕЙКОЙ

© 2021 г. Р. К. Расцветаева^{1,*}, Н. В. Чуканов^{2,3}

¹ Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, Москва, Россия ² Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

³ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Геологический факультет, Москва, Россия

**E-mail: rast@crys.ras.ru* Поступила в редакцию 18.02.2021 г. После доработки 29.03.2021 г. Принята к публикации 29.03.2021 г.

Методами рентгеноструктурного анализа, электронно-зондового микроанализа и ИК-спектроскопии исследован первый представитель группы эвдиалита с примитивной ячейкой. Изученный минерал относится к системе твердых растворов сергеванит—раслакит—онейллит и является низкосимметричной разновидностью сергеванита с цирконием в качестве высоковалентного катиона, компенсирующего заряд в позиции *M*2. Параметры элементарной тригональной ячейки минерала: a = 14.204(1), c = 30.087(3) Å, V = 5257.0(1) Å³, пр. гр. *P*3, число независимых позиций 165. Кристаллическая структура уточнена до итогового фактора расходимости R = 4.9% в анизотропном приближении атомных смещений с использованием 5620 рефлексов с $F > 3\sigma(F)$. Упрощенная формула минерала (Z = 3): Na₁₅Ca₃(Mn,Fe)₃Zr₃[Na₂Zr][Si₂₆O₇₂](O,OH)₃Cl·H₂O.

DOI: 10.31857/S0023476121060308

введение

Основой структуры цирконосиликатов группы эвдиалита является гетерополиэдрический каркас, который характеризуется постоянством состава, что обусловливает и постоянство *R*-симметрии этих минералов [1–4] (rascrystal.ru). Этой симметрии подчиняются и переменный состав внекаркасных позиций, и изоморфные замещения в них, а структуры минералов описываются в рамках трех пространственных групп: R3m, R3m и *R*3. Отсутствие плоскости симметрии в группе *R*3 обусловлено в большинстве случаев изоморфизмом в CaO₆-октаэдрах шестичленного кольца при резко пониженном содержании кальция и замещении его марганцем, железом и рядом других элементов. Упорядочение этих элементов по позициям шестичленного кольца приводит к его распаду на две тройки октаэдров, соединенных ребрами, но не эквивалентных по составу и размеру. В случае упорядочения циркония и титана в изолированных октаэдрах каркаса (аллуайвит. дуалит [1]) изоморфизм реализуется с удвоением параметра ($c \sim 61$ Å), но также с сохранением Rсимметрии. Упорядочение других элементов вдоль оси с также может приводить к удвоению ячейки в рамках трех упомянутых выше пространственных групп. Хотя десятки структурно изученных минералов группы эвдиалита (МГЭ)

описаны в рамках *R*-решетки [3, 4], теоретически допустимо, что изоморфизм в позициях структуры эвдиалита может приводить к дальнейшему понижению симметрии с нарушением *R*-трансляции. Однако переход в примитивную ячейку, связанный с трехкратным увеличением числа независимых позиций, требует соответствующего увеличения количества экспериментальных отражений, среди которых должны присутствовать отражения, не отвечающие законам погасания *R*решетки. Такие рефлексы нередко фиксировались в экспериментах, но они были малочисленны и ненамного превышали величину 36. К тому же количество независимых отражений после усреднения эквивалентов составляло, как правило, от 2000 до 3000 (чаще всего около 2500) рефлексов, что недостаточно для работы со структурой, содержащей более 150 независимых позиций. Так, попытка понизить симметрию структуры низкокальциевого эвдиалитоподобного минерала с переходом из R3-ячейки в примитивную ячейку с использованием ~2000 независимых рефлексов [5] потерпела неудачу и не привела к решению структуры, как и уточнение структуры в рамках пр. гр. *R*3*m* с одной катионной позицией в октаэдрах шестичленного кольца: *R*-фактор оставался выше 20%, параметры атомных смещений были завышены, а локализация позиций из разностных синтезов была сильно затруднена.

Компонент	Содержание, мас. %	Пределы
Na ₂ O	16.37	15.98-16.96
K ₂ O	0.52	0.45-0.59
La ₂ O ₃	0.46	0.40 - 0.52
Ce ₂ O ₃	0.53	0.47-0.58
Y ₂ O ₃	0.41	0-0.62
CaO	5.05	4.81-5.25
MnO	3.50	3.38-3.62
FeO	2.85	2.72-2.97
TiO ₂	0.89	0.77 - 1.02
ZrO ₂	15.46	15.24-15.67
HfO ₂	1.30	1.18-1.41
Nb_2O_5	0.82	0.44-1.25
SiO ₂	49.09	48.48-49.61
Cl	0.99	0.96-1.02
-O=Cl	-0.13	
Сумма	97.99	

Таблица 1. Химический состав высокоциркониевого сергеванита с симметрией *Р*3 (среднее из пяти локальных анализов)

В настоящей работе впервые изучен минерал, позволивший понизить симметрию до *P*3 и получить информацию о структуре эвдиалита, приближенную к реальной.



Рис. 1. ИК-спектр изученного образца.

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 66 № 6 2021

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изученный в настоящей работе МГЭ, по составу близкий к сергеваниту [6], но характеризующийся повышенным содержанием циркония, найден в ультраагпаитовом пегматите на горе Аллуайв (Ловозерский щелочной комплекс, Кольский полуостров). Он образует ксеноморфные монокристальные индивиды ярко-красного (до желто-оранжевого в тонких сколах) цвета размером до 3 см в гигантозернистом агрегате, преимущественно сложенном нефелином, содалитом, микроклином и арфведсонитом при подчиненной роли МГЭ, лампрофиллита, лоренценита и эгирина. В качестве акцессорного компонента в пегматите присутствует ломоносовит.

Исследование химического состава проводили методом рентгеноспектрального микроанализа с применением растрового электронного микроскопа Tescan Vega-II XMU (режим EDS, ускоряющее напряжение 20 кВ, ток 400 пА) и использованием системы INCA Energy 450 для регистрации рентгеновского излучения и расчета состава образца. Данные химического состава представлены в табл. 1, а состав, рассчитанный на 25.7 атомов Si (согласно данным рентгеноструктурного анализа), укладывается в следующую эмпирическую формулу (с учетом неоднородности зерен даны пределы содержаний, Z = 3): Na_{16–17}K_{0.3–0.4} $Ln_{0.2–0.3}Y_{0-0.2}Ca_{2.75-2.9}Mn_{1.5–1.6}Fe_{1.2–1.3}Zr_{3.9–4.0}Ti_{0.3–0.4}$ Nb_{0.1–0.3}Hf_{0.2}Si_{25.6–25.9}O₇₂(OH,O,H₂O)_xCl_{0.85–0.9}.

ИК-спектр минерала, предварительно растертого в агатовой ступке и запрессованного в таблетку с КВг, снят на фурье-спектрометре ALPHA FTIR (Bruker Optics, Германия) в диапазоне волновых чисел 360-3800 см⁻¹ при разрешающей способности 4 см⁻¹ и числе сканирований, равном 16. В качестве образца сравнения использовали аналогичную таблетку из чистого KBr.

В ИК-спектре изученного МГЭ (рис. 1) присутствуют полосы O–H-валентных колебаний (в диапазоне 3400–3600 см⁻¹), деформационных колебаний молекул H₂O (при 1636 см⁻¹), Si–O-валентных колебаний (в диапазоне 930–1100 см⁻¹) и различных колебаний гетерополиэдрического каркаса. Интенсивные полосы при 939 и 528 см⁻¹ свидетельствуют о высоком содержании кремния в позициях, центрирующих кольца Si₉O₂₇, и циркония в координации плоского квадрата соответственно. Очень слабые полосы при 1495 и 1425 см⁻¹ относятся к карбонатным анионам, присутствующим в минерале в следовых количествах.

Для сбора дифракционных данных использован монокристальный ССD-дифрактометр Xcalibur Oxford Diffraction (Мо K_{α} -излучение). Параметры кристалла и данные эксперимента приведены в табл. 2.

Учитывая низкое содержание кальция и возможное упорядочение состава в октаэдрах шестичленного кольца, структуру исследовали в рамках пр. гр. *R*3. В качестве стартового набора использовали координаты атомов каркаса близкого по составу образца низкоциркониевой разновидности сергеванита [6]. Внекаркасные позиции найдены из серии разностных синтезов электронной плотности. Состав катионов в ряде позиций и подпозиций уточняли с учетом смешанных кривых атомного рассеяния. Несмотря на достигнутое достаточно низкое значение *R*-фактора (4.9%) и удовлетворительные значения уточненных параметров в 70 независимых позициях, столкнулись с трудностями интерпретации распределения состава из-за наличия большого числа (50% от общего количества) расщепленных и статистически заселенных позиций. Кроме того, смещения атомов из позиций, которые стремятся к расщеплению, были завышены.

В то же время в массиве дифракционных данных присутствовало около 1% отражений, не совместимых с погасаниями *R*-решетки: -h + (k + l) == 3n. Интенсивность большей части из 425 peфлексов (с эквивалентами) превышала 10 стандартных отклонений, а в 20 из них эти значения превышали 20 с. Согласно статистике набора нормализованных структурных амплитуд E_{hkl} с индексами -h + (k + l) = 3n составляют 0.875, 1.056 и 1.451 для *E* > 0, 0.5 и 1.0 соответственно, в то время как для E_{hkl} с индексами -h + (k + l) == 3n + 1 и -h + (k + l) = 3n + 2 эти значения составляют 0.277, 0.717 и 1.014 соответственно. При учете того, что обшее количество независимых отражений превышало стандартное в 2-2.5 раза и составляло 5690 усредненных рефлексов (*R*-фактор усреднения 2.8%), была понижена симметрия и осуществлен переход к примитивной решетке. По статистике Вильсона из 1999 нормализованных структурных амплитуд экспериментальное среднее значение соответствует E = 0.859, а теоретические значения составляют: для нецентросимметричной структуры 0.886 и для центросимметричной – 0.798, что с большой степенью вероятности указывало на ацентричный характер структуры.

Для получения модели структуры в пр. гр. РЗ была использована процедура "коррекции фаз". разработанная в рамках программы AREN [7]. После нескольких итераций из исходного фрагмента, содержащего 35 каркасных позиций, были получены 165 позиций, отвечающих полной модели РЗ-структуры с *R*-фактором 28%. Распределение элементов по позициям в соответствии с данными химического состава и дальнейшее уточнение в изотропном и анизотропном приближении атомных смещений снизило *R*-фактор

Таблица 2. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения структуры

Упрощенная формула	$Na_{15}Ca_3(Mn,Fe)_3Zr_3[Na_2Zr]$
(Z=3)	[Si ₂₆ O ₇₂](OH,O) ₃ Cl · H ₂ O
<i>a</i> , <i>c</i> , Å	14.204(1), 30.087(3)
<i>V</i> , Å ³	5257.0(1)
Сингония, пр. гр., Z	Тригональная, РЗ, З
Размеры кристалла, мм	$0.1\times0.21\times0.35$
Дифрактометр	Xcalibur Eos CCD Oxford
	Diffraction
Излучение; λ, Å	$MoK_{\alpha}; 0.71073$
Тип сканирования	ω
Пределы h, k, l	$-21 \le h \le 22, 0 \le k \le 25,$
	0 < <i>l</i> < 54
$\sin(\theta/\lambda)_{max}$	0.8
Общее количество/число	49783/5690, 2.8
независимых отражений	
c $F > 3\sigma F, R_{ycp}, \%$	
Метод уточнения	МНК по <i>F</i>
<i>R</i> , %	4.9
Программы	AREN [7]

до 4.9%, а количество статистически заселенных позиций в модели уменьшилось до 20%.

Все расчеты выполнены по системе кристаллографических программ AREN [7]. Уточненные структурные параметры и характеристики координационных полиэдров приведены в табл. 3-5. Таблица 3 содержит структурные параметры внекаркасных и лишь части каркасных атомов из-за экономии места.

ОПИСАНИЕ СТРУКТУРЫ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Основные особенности состава и строения изученного МГЭ отражены в его кристаллохимической формуле (Z = 1), которая находится в хорошем согласии с эмпирической:

квадратными скобками выделены составы ключевых позиций структуры. Упрошенная формула: $Na_{15}Ca_{3}(Mn,Fe)_{3}Zr_{3}[Na_{2}Zr][Si_{26}O_{72}](OH,O)_{3}Cl \cdot H_{2}O$ (Z=3) близка к идеализированной формуле сергеванита $Na_{15}(Ca_3Mn_3)(Na_2Fe)Zr_3Si_{26}O_{72}(OH)_3$ · H₂O [8], от которой отличается присутствием хлора, а также ширкония в позиции M2 в качестве высоковалентного катиона, компенсирующего заряд.

SiO₄-тетраэдры каркаса близки по своим характеристикам к тетраэдрам в *R*-центрированной

Позиция	x/a	y/b	z/c	Q	q	$B_{_{ m 3KB}/*_{ m H3O}}, { m \AA}^2$
<i>Z</i> 1.1	-0.0064(1)	0.4992(2)	0.5000(1)	3	1	0.57(2)
<i>Z</i> 1.2	0.1642(2)	0.3336(3)	0.8321(1)	3	1	1.14(6)
<i>Z</i> 1.3	0.3453(2)	0.1701(2)	0.1659(1)	3	1	1.46(7)
<i>M</i> 1.1	0.2702(2)	0.2686(2)	-0.0002(1)	3	1	0.48(3)
<i>M</i> 1.2	0.5965(2)	0.6659(1)	0.6670(1)	3	1	0.36(4)
<i>M</i> 1.3	0.6677(2)	0.0691(2)	0.3324(1)	3	1	0.6(1)
<i>M</i> 1.4	0.6683(2)	0.5939(3)	0.3325(1)	3	1	0.7(1)
<i>M</i> 1.5	0.3364(1)	0.4116(2)	0.6664(1)	3	1	2.15(3)
M1.6a	0.0016(3)	0.2624(4)	-0.0018(1)	3	0.7(1)	0.93(4)
M1.6b	0.002(3)	0.263(3)	-0.001(1)	3	0.3(1)	1.7(3)
<i>M</i> 2.1	0.3660(3)	0.1835(2)	0.6695(1)	3	1	1.13(4)
<i>M</i> 2.2	0.1466(7)	0.2934(8)	0.3362(2)	3	1	1.2(2)
<i>M</i> 2.3	-0.0116(3)	0.4943(4)	-0.0011(1)	3	1	0.78(4)
M3.1a	0	0	0.558(2)	1	0.10(7)	2.4(6)
M3.1b	0	0	0.6276(2)	1	0.4(3)	0.96(7)
M3.2a	0.3334	0.6667	0.2460(3)	1	0.7(6)	0.9(1)
M3.2b	0.3334	0.6667	0.2900(5)	1	0.3(1)	0.7(2)
M3.3a	0.6667	0.3334	0.9147(5)	1	0.60(7)	1.4(2)
M3.3b	0.6667	0.3334	0.9463(4)	1	0.2(2)	0.9(2)
M4.1a	0	0	0.3734(1)	1	0.5(1)	0.87(5)
M4.1b	0	0	0.4732(4)	1	0.29(1)	1.3(2)
M4.2a	0.3334	0.6667	0.0448(7)	1	0.30(4)	1.2(5)
M4.2b	0.3334	0.6667	0.0904(6)	1	0.70(7)	2.1(1)
M4.3a	0.6667	0.3334	0.710(1)	1	0.2(4)	2.0(3)
M4.3b	0.6667	0.3334	0.7562(3)	1	0.80(7)	0.9(1)
<i>N</i> 1.1	0.1086(9)	0.2201(8)	0.1538(3)	3	1	1.9(4)
<i>N</i> 1.2	0.459(1)	0.236(1)	0.4878(3)	3	1	3.8(4)
<i>N</i> 1.3	0.4495(14)	0.546(1)	0.8161(4)	3	1	4.0(4)
N2.1	0.5513(7)	0.1062(6)	0.1824(3)	3	1	1.2(4)
N2.2	0.232(1)	0.455(1)	0.5069(3)	3	1	3.9(4)
N2.3	0.172(2)	0.089(1)	0.8335(5)	3	1	5.2(4)
N3.1	0.2006(5)	0.0999(3)	0.2871(2)	3	1	2.3(2)
N3.2	0.573(1)	0.428(1)	0.6252(7)	3	1	4.9(4)
N3.3	0.237(1)	0.472(1)	0.9542(5)	3	1	3.2(4)
N4.1	0.4428(9)	0.2230(8)	0.0511(4)	3	1	2.5(4)
N4.2	0.1364(7)	0.5680(6)	0.3791(2)	3	1	1.1(4)
<i>N</i> 4.3	0.1007(7)	0.2035(9)	0.7126(2)	3	1	1.9(4)
N5.1a	0.247(5)	0.518(4)	0.184(1)	3	0.4(5)	3.2(7)
N5.1b	0.427(2)	0.603(3)	0.154(1)	3	0.7(2)	1.6(7)
N5.2a	0.608(1)	0.186(2)	0.8538(7)	3	0.5(6)	3.5(7)
N5.2b	0.524(2)	0.261(2)	0.8090(6)	3	0.7(2)	0.9(7)
OH1	0.144(3)	0.066(4)	0.521(1)	3	0.5(2)	2.45(6)*
OH2	0.126(5)	0.059(5)	0.666(2)	3	0.5(6)	3.5(5)*
OH3	0.3334	0.6667	0.186(3)	1	0.5(2)	3.4(7)

Таблица 3. Координаты и эквивалентные параметры атомных смещений, кратность (*Q*) и заселенность (*q*) внекаркасных позиций

Позиция	x/a	y/b	<i>z</i> / <i>c</i>	Q	q	$B_{ m _{3KB/^*}}_{ m _{M3O}}$, Å ²
OH4	0.263(2)	0.537(2)	0.3315(8)	3	0.60(6)	2.3(7)
OH5	0.3334	0.6667	0.855(3)	3	0.5(2)	3.0(5)*
OH6	0.608(2)	0.397(2)	0.989(1)	3	0.48(5)	2.1(7)
OH7	0.6667	0.3334	-0.002(5)	1	0.3(1)	3(2)*
OH8	0.067(4)	0.109(3)	0.3364(8)	3	0.5(1)	5.4(7)
OH9	0.095(4)	0.148(4)	0.491(1)	3	0.5(1)	1.3(5)
OH10	0.203(8)	0.601(9)	0.006(2)	3	0.59(0)	4.6(6)
OH11	0.3334	0.6667	0.161(2)	1	0.5(1)	0.9(9)
OH12	0.534(3)	0.261(2)	0.6733(6)	3	0.50(5)	1.8(7)
OH13	0.6667	0.3334	0.8060(1)	1	0.48(8)	2.2(9)
X1.1a	0	0	0.234(2)	1	0.59(8)	1.5(9)
X1.1b	0	0	0.262(5)	1	0.3	3(2)*
X1.1c	0.6667	0.3334	0.668(5)	1	0.3	2(2)*
<i>X</i> 1.2 <i>a</i>	0.3334	0.6667	0.9018(9)	1	0.39(5)	2.0(4)
X1.2b	0.3334	0.6667	0.927(5)	1	0.3	3(2)*
<i>X</i> 1.3 <i>a</i>	0.6667	0.3334	0.5649(9)	1	0.58(6)	2.3(6)
<i>X</i> 1.3 <i>b</i>	0.6667	0.3334	0.595(5)	1	0.3	2(1)*
X1.3c	0.6667	0.3334	0.613(5)	1	0.3	3(2)*
X2.1a	0	0	0.717(5)	1	0.6(1)	2(2)*
X2.1b	0	0	0.749(5)	1	0.3	4(2)*
X2.2a	0.3334	0.6667	0.405(5)	1	0.3	3(2)*
X2.2b	0.3334	0.6667	0.377(5)	1	0.6(1)	2(2)*
X2.3a	0.6667	0.3334	0.035(5)	1	0.3	2(2)*
X2.3b	0.6667	0.3334	0.079(5)	1	0.3	3(2)*

Таблица 3. Окончание

Примечание. Позиции X1.1a, X1.2a, X1.3a, X2.1a и X2.2b заселены атомами Cl, остальные X-позиции – молекулами воды.

решетке. Стандартные отклонения координаты z для катионов составляют одну единицу, а координат х и у в среднем две-пять единиц в четвертом знаке после запятой. Для атомов кислорода эти значения составляют две-шесть единиц в четвертом знаке и одну-две единицы в третьем знаке соответственно. Отклонения от *R*-центрировки для катионов находятся в пределах одной-пяти единиц в четвертом знаке, а для анионов, соответственно, в третьем знаке. Значения эквивалентных параметров атомных смещений находятся в пределах 0.5–1.3 Å² для катионов и 1.0–2.5 Å² для анионов, что говорит об отсутствии корреляций структурных характеристик атомов в позициях каркаса, связанных псевдотрансляциями *R*-решетки.

Изученный минерал обладает рядом химических и структурных особенностей, которые выявлены в ключевых позициях структуры при понижении симметрии. Единая в R-ячейке позиция Z распадается на три независимые позиции, занятые атомами Zr с примесью Hf, который распре-

делен не по трем позициям, а фиксирован в одной из них с нарушением R-трансляции (1/3 2/3 2/3) и (2/3 1/3 1/3) (табл. 3, 4).

Особенностями химического состава изученного образца являются низкое содержание кальция и приблизительно равные количества Fe и Mn, восполняющие недостающее количество Са в одном из двух независимых октаэдров шестичленного кольца *R*-ячейки. Этим двум позициям в Р-ячейке соответствуют шесть независимых *M*1-позиций (рис. 2), одна из которых расшепляется на две подпозиции, отстоящие друг от друга на 0.4 Å и заселенные атомами (Mn,Fe) и Са соответственно с преобладанием подпозиции (Mn,Fe)состава (табл. 4). Подобные расщепления неоднократно были зафиксированы ранее в одной из двух М1-позиций в структурно исследованных минералах группы с симметрией R3 [9, 10]. Это расщепление сохраняется и при понижении симметрии в данном образце, однако оно относится только к одной из трех осей с нарушением *R*-центрировки. Остальные позиции заселены либо

888

Позиция	Corren	ĸu	Расстояния, Å		
позиция	Состав	КЧ	минимальное	максимальное	среднее
<i>Z</i> 1.1	(Zr _{0.8} Hf _{0.2}) ₃	6	2.01(1)	2.12(1)	2.07
<i>Z</i> 1.2	Zr _{3.0}	6	2.03(1)	2.15(1)	2.09
<i>Z</i> 1.3	Zr _{3.0}	6	1.93(2)	2.16(3)	2.06
<i>M</i> 1.1	Ca _{3.0}	6	2.15(1)	2.49(2)	2.35
<i>M</i> 1.2	$(Mn,Fe)_{3,0}$	6	2.20(1)	2.46(1)	2.32
<i>M</i> 1.3	$(Mn,Fe)_{3.0}$	6	2.23(1)	2.46(1)	2.33
<i>M</i> 1.4	Ca _{3.0}	6	2.16(1)	2.48(1)	2.34
<i>M</i> 1.5	$(Ca_{0.7}Ce_{0.3})_3$	6	2.10(1)	2.46(1)	2.30
<i>M</i> 1.6 <i>a</i>	(Mn,Fe) _{2.4}	6	2.17(2)	2.48(1)	2.32
M1.6b	Ca _{0.6}	6	2.16(5)	2.49(4)	2.32
<i>M</i> 2.1	$(Na_{0.8}Zr_{0.2})_3$	5	2.02(3)	2.22(2)	2.11
<i>M</i> 2.2	Na _{3.0}	5	2.19(2)	2.30(7)	2.24
<i>M</i> 2.3	$(Zr_{0.75}Na_{0.25})_3$	4	2.00(2)	2.15(2)	2.07
		6*	2.00(2)	2.64(1)	2.24
M3.1a	Ti _{0.1}	6	1.84(3)	2.17(1)	2.00
M3.1b	Nb _{0.4}	6	1.79(3)	1.90(7)	1.84
M3.2a	Si _{0.7}	4	1.66(1)	1.63(8)	1.65
M3.2b	Ti _{0.3}	6	1.76(1)	2.03(2)	1.89
M3.3a	Si _{0.6}	4	1.60(1)	1.68(9)	1.62
M3.3b	Nb _{0.1} Si _{0.1}	4	1.53(2)	1.50(6)	1.52
		6		1.94(2)	1.73
M4.1a	Nb _{0.5}	6	1.74(4)	1.91(2)	1.83
M4.1b	Ti _{0.29}	6	1.91(2)	2.42(2)	2.16
M4.2a	Ti _{0.3}	6	1.72(2)	1.98(5)	1.85
M4.2b	Si _{0.7}	4	1.50(2)	1.53(1)	1.52
M4.3a	Ti _{0.2}	6	1.98(2)	2.00(3)	1.99
M4.3b	Si _{0.8}	4	1.49(2)	1.43(8)	1.48
N1.1	Na _{3.0}	8	2.48(1)	2.93(2)	2.66
<i>N</i> 1.2	Na _{3.0}	7	2.33(1)	2.85(1)	2.67
<i>N</i> 1.3	Na _{3.0}	8	2.49(1)	2.97(2)	2.64
N2.1	Na _{3.0}	8	2.53(1)	2.76(2)	2.66
N2.2	Na _{3.0}	8	2.39(2)	2.89(2)	2.64
N2.3	Na _{3.0}	6	2.32(2)	2.71(2)	2.52
N3.1	$(Na_{0.6}K_{0.4})_3$	8	2.36(5)	2.99(2)	2.67
N3.2	Na _{3.0}	9	2.41(5)	3.07(3)	2.67
N3.3	Na _{3.0}	9	2.44(3)	2.95(2)	2.73
N4.1	Na _{3.0}	7	2.46(2)	2.80(2)	2.62
<i>N</i> 4.2	Na _{3.0}	9	2.43(2)	3.05(1)	2.71
<i>N</i> 4.3	Na _{3.0}	9	2.44(2)	3.01(1)	2.68
N5.1a	Na _{1.2}	5	2.16(1)	3.08(2)	2.76
N5.1 <i>b</i>	Na _{2.1}	9	2.24(2)	3.05(1)	2.78
N5.2a	Na _{1.5}	7	2.30(1)	3.09(2)	2.57
N5.2b	Na ₂₁	7	2.25(6)	2.84(3)	2.46

Таблица 4. Состав позиций (Z = 1) и характеристика координационных полиэдров

* Октаэдр – с учетом расстояний до двух более удаленных ОН-групп.

только Са, либо атомами Mn(Fe), причем их распределение вокруг трех осей нарушает R-центрировку из-за чередования состава: Са–(Mn,Fe)–(Са + Се) и (Mn,Fe,Ca)–Са–(Mn,Fe). Дополнительное нарушение возможно за счет распределения атомов Mn и Fe.

Параллельные ребра октаэдров, принадлежащих соседним шестичленным кольцам, образуют полиэдр, по своей конфигурации близкий к плоскому квадрату и координирующий ключевую позицию М2. В данном образце в R-ячейке эта позиция расщеплена на три с расстояниями M2–M2a и M2-M2b, равными 0.48(1) и 0.64(1) Å соответственно, которые реализуются статистически. Две подпозиции заселены натрием и еще одна – цирконием. Центр квадрата занят катионами циркония (избыточного по отношению к трем атомам Zr на формулу, заселяющим позиции Z1.1 Z1.2 и Z1.3) со средним расстоянием M2-O = 2.12 Å. а подпозиции Na с расстояниями M2a-O и M2b-О, равными 2.15 и 2.16 Å, располагаются по обеим сторонам квадрата в пятивершинниках. При понижении симметрии все три подпозиции существуют независимо вблизи трех осей и на больших расстояниях друг от друга с разной заселенностью, в сумме составляющей 100% (рис. 3). Вблизи одной оси находится позиция циркония (с примесью Na) в квадратной координации с расстоянием до вершин квадрата М2.3-О = = 2.00(2) - 2.15(1) Å (среднее 2.07 Å). Вторая позиция возле другой оси занята только атомами Na, вокруг которой формируется пятивершинник $M2.2O_4(OH)$ (среднее расстояние до четырех атомов кислорода и ОН-группы составляет 2.24 Å). И третья позиция находится также в пятивершиннике (расстояние M2.1-O = 2.11 Å) вблизи третьей оси и заполнена атомами Na с примесью циркония. Таким образом, заполнение М2-позиций нарушает *R*-центрировку как из-за состава, так и из-за формы и размеров полиздров. С учетом заселенности этих позиций преобладающим катионом в М2-микрообласти является натрий (табл. 4). В сочетании с различными по составу M1-полиэдрами шестерного кольца в данном минерале реализуется послойный (в плоскостях, перпендикулярных осям третьего порядка) блочный изоморфизм (рис. 3). В слоистых блоках участвуют и осевые полиэдры: в слое на уровне z = 0 находится SiO₄-тетраэдр, на уровне 0.33 – NbO₆-октаэдр, а на уровне $0.66 - \text{TiO}_6$ -октаэдр, которые также вносят вклад в нарушение *R*-центрировки.

Каждая из двух других видообразующих позиций M3 и M4, располагающихся на оси третьего порядка вблизи центров девятичленных кремнекислородных колец Si₉O₂₇, расщеплена в рамках *R*-симметрии на три и четыре подпозиции, находящиеся на коротких расстояниях друг от друга и

Таблица 5. Укороченные расстояния между статистически заселенными позициями

Позиции	Расстояние, Å	Позиции	Расстояние, Å
M1.6 <i>a</i> -M1.6 <i>b</i>	0.4(2)	OH3–OH11	1.54(1)
M3.1 <i>a</i> -M3.1 <i>b</i>	2.11(1)	OH5–OH13	1.68(7)
M3.2 <i>a</i> -M3.2 <i>b</i>	1.31(1)	X1.1 <i>a</i> —X1.1 <i>b</i>	0.7(1)
M3.3 <i>a</i> -M3.3 <i>b</i>	0.94(2)	X1.2 <i>a</i> -X1.2 <i>b</i>	0.8(1)
M4.2 <i>a</i> -M4.2 <i>b</i>	1.37(2)	X1.3 <i>a</i> -X1.3 <i>b</i>	0.9(2)
M4.3 <i>a</i> -M4.3 <i>b</i>	1.47(3)	X1.3b - X1.3c	0.5(2)
N5.1 <i>a</i> -N5.1 <i>b</i>	1.66(2)	X1.1c - X1.3c	1.6(2)
-OH3	2.17(2)	X2.1 <i>a</i> -X2.1 <i>b</i>	1.0(1)
-OH5	1.83(1)	X2.2 <i>a</i> -X2.2 <i>b</i>	1.0(1)
<i>N</i> 5.2 <i>b</i> -OH13	1.76(2)		

статистически заселенных атомами Si, Ti и Nb. Расщепление в Р-ячейке сохраняется, но только на две подпозиции, расположенные по обе стороны от девятерных колец (табл. 5). Исключение составляет позиция M3.3b, в которой наложились полпозиции Si и Nb с малой заселенностью. На двух осях третьего порядка как в МЗ-, так и в М4позициях наблюдается обычная ориентация SiO₄тетраэдров – внутрь межкольцевой полости N5, а октаэдры TiO₆ и NbO₆ развернуты наружу относительно полости. Однако на третьей оси позицию Si занимают атомы Ti, а OH-группы, формирующие их октаэдры, заполняют полость N5, вытесняя атомы натрия. В целом распределение по трем независимым осям неодинаково: М4-позиции содержат больше кремния, как и титана, по сравнению с МЗ-позициями, в которых больше вакансий.



Рис. 2. Фрагмент структуры *Р*3-эвдиалита в проекции на плоскость (001) с указанием ключевых позиций.



Рис. 3. Упорядочение Mn, Fe и Ca в октаэдрах шестичленного кольца вокруг трех кристаллографически независимых осей третьего порядка и распределение M2-катионов между ними на высоте z: ~0 (a), ~0.33 (б), ~0.66 (в).

Общее доминирование атомов Si в *M*3- и *M*4позициях позволяет отнести изученный минерал к высококремнистым представителям минералов со структурным типом онейллита (табл. 6), к которым также относятся раслакит и сергеванит. Можно предположить, что при близких составах высокотемпературная кристаллизация приводит к высокосимметричным структурам (пр. гр. *R3m* и $R\overline{3}$ m), а в условиях медленной кристаллизации формируются структуры с осевыми пр. гр. R3 и РЗ. Низкотемпературные МГЭ нередко обогащены некогерентными элементами (Zr. Hf. Nb), которые не входят в состав главных породообразующих минералов, а накапливаются в позднем минералообразующем флюиде. В частности, во многих МГЭ с пр. гр. R3 (и P3) цирконий не только заселяет Z-октаэдр, но и входит в позицию M2, которая в эвдиалите почти полностью заселена Fe²⁺ (табл. 6). С геохимической точки зрения прелставляет интерес высокое солержание гафния в изученном МГЭ с симметрией РЗ (атомное отношение Zr:Hf составляет около 20, хотя обычно для МГЭ это отношение находится в пределах 60 - 100).

Одной из особенностей минералов с микропористыми гетерополиэдрическими структурами, к которым относятся и МГЭ, является расщепление позиций крупных катионов в цеолитоподобных полостях каркаса с частичной заселенностью подпозиций. Катионы натрия в R-ячейке данного образца распределяются по пяти независимым Nпозициям, каждая из которых расщеплена на две—три подпозиции, занятые атомами натрия с небольшой примесью калия. Как показывает переход в P-ячейку, причиной расщепления этих позиций является не упорядочение состава катионов (в данном случае это только натрий), а смещения катионов и формирование разнообъемных полиэдров (табл. 4). Среди 16 независимых пози-

Таблица 6. Доминирующие компоненты (*Z* = 3) и характеристика полиэдров в ключевых позициях низкокальциевых высокоциркониевых эвдиалитов

Минерал	<i>M</i> 1.1	<i>M</i> 1.2	М2	<i>M</i> 3	<i>M</i> 4
Эвдиалит Р3 [настоящая работа]	$[(Mn,Fe)_1][Ca_1]$ $[(Mn,Fe)_1]$	$[Ca_1][(Mn,Fe)_{0.8}Ca_{0.2}] [Ca_{0.7}Ce_{0.3}]$		Si	Si
Эвдиалит <i>R</i> 3-1 [11]	$[Mn_{1.8}Fe_{1.2}]$	$[Ca_{2.85}Ce_{0.15}]$		S	Si
Эвдиалит <i>R</i> 3-2 [12]	$[Fe_{1.3}Mn_1Na_{0.7}]$	$[Ca_{2.7}REE_{0.3}]$	$^{IV}[Zr_{0.66}]^{V}[Zr_{0.54}]$ $^{V}[Na_{0.9}]^{V}[Na_{0.45}]$	Al	Si
Эвдиалит <i>R</i> 3-3 [13]	$[Mn_{1.35}Ca_{1.2}Na_{0.4} \\ Ce_{0.05}]$	$[Ca_{1.8}Na_{0.7}Sr_{0.35}Ce_{0.15}]$	^{IV} [$Fe_{0.93}$] ^V [$Zr_{0.45}$] ^V ($Fe_{0.5}Mn_{0.1}$)	Si	Si
Эвдиалит <i>R</i> 3-4 [5]	[Mn ₃]	$[Ca_{2.1}Ce_{0.9}]$	$^{V}[Na_{1.8}]^{V}[Zr_{0.45}]^{V}[(Mn_{0.6}Fe_{0.15})]$	Si	Si
Раслакит [14]	$[Fe_{2.2}Ca_{0.5}Mn_{0.3}]$	[Ca _{2.7} <i>REE</i> _{0.3}]	$^{V}[Na_{1.5}]^{IV}[Zr_{0.9}]^{V}[Mn_{0.6}]$	Si	Si
Онейллит [15]	[Mn] ₃	[Ca] ₃	$Fe_{1.43}^{V}Mn_{0.96}^{V}Zr_{0.25}^{V}$	Nb	Si
Воронковит [16]	$[Mn_{21}Ca_{072}Ce_{018}]$	$[Na_{1,35}Ca_{1,05}Ce_{0,45}Sr_{0,15}]$	$Fe_{15}^{IV}Zr_{0.65}^{V}Na_{0.55}^{VI}(Ti,Nb)_{0.3}^{V}$	Si	Si

Примечание. Квадратными скобками выделены составы позиций, римскими надстрочными цифрами обозначены координационные числа катионов.

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 66 № 6 2021

ций только четыре N5-позиции находятся на укороченных расстояниях друг от друга в полости, ограниченной сверху и снизу кольцами Si₉O₂₇ и занятой помимо атомов натрия OH-группами осевых SiO₄-тетраэдров и TiO₆-октаэдров (табл. 5).

Анионные позиции X1 и X2, расположенные на оси третьего порядка, в R-ячейке заняты атомами хлора (примерно поровну) и молекулами воды. В P3-ячейке они распределены иначе. Наибольшее количество хлора (1.56 атома) распределено в X1-области по трем независимым осям, статистически чередуясь с молекулами воды, в то время как меньшая часть (1.2 атома) занимает в области X2 только две оси (совместно с молекулами воды), а на третьей располагаются только молекулы воды. Все позиции молекул воды расщеплены и заселены частично.

выводы

Распределение катионов по позициям Рструктуры образца в целом соответствует распределению, найденному в рамках *R*-структуры, но исследование с понижением симметрии позволило установить ряд новых закономерностей катионного упорядочения не только в структуре данного уникального минерала, но и в структурах других представителей группы эвдиалита. Факт нарушения *R*-центрировки, зафиксированный в исследованном минерале, указывает на то, что, возможно, реальная структура некоторых эвдиалитов не ромбоэдрическая, а тригональная с примитивной решеткой, и наблюдаемое расшепление – результат упорядочения катионов не только по разным ячейкам, но, прежде всего, в пределах одной ячейки.

Расщепление Na-позиций в рамках *R*-решетки и его отсутствие в *P*-структуре данного высоконатриевого минерала показывают, что оно может быть обусловлено не только распределением примесей, но и смещениями катионов с формированием разнообъемных полиэдров в кристаллографически независимых позициях *P*-структуры.

Наблюдаемые позиции со смешанной заселенностью в *P*-ячейке указывают на то, что примесные катионы распределяются не равномерно в пространстве одной ячейки, а заселяют конкретную позицию, но в разных ячейках (что иногда может приводить к удвоению параметра *c* [1]). На основании полученных результатов можно прогнозировать возможность дальнейшего упорядочения при сочетании симметрии пр. гр. *P*3 с удвоением ячейки. Результатом упорядочения катионов в такой гипотетической структуре будет минимальное количество расщепленных позиций и позиций со смешанной заселенностью.

Низкокальциевые минералы, как правило, относятся к структурным типам онейллита или раслакита или являются промежуточными членами твердых растворов между ними. В табл. 5 приведены доминирующие компоненты в ключевых позициях низкокальциевых высокоциркониевых МГЭ, которые принадлежат к типоморфным компонентам специфических горных пород Ловозерского щелочного комплекса – наиболее высокоагпаитовых разновидностей нефелиновых сиенитов и связанных с ними пегматитов. Они характеризуются низкой симметрией и осевой пр. гр. *R*3. Однако тенденция к упорядочению "по горизонтали", заложенная в тригональной структуре эвдиалита, реализовалась в данном образце как результат сочетания химического состава (низкое содержание кальция при высоком содержании циркония) с необычными условиями кристаллизации. Явление перехода от высокосимметричных кристаллов к кристаллам более низкой симметрии при снижении температуры кристаллизации продемонстрировано в многочисленных работах по синтезу неорганических соединений. Этот переход является следствием кинетических, а не термодинамических факторов и связан с уменьшением скорости процесса при понижении температуры. Изученный образец является аномальным с точки зрения геохимии и генезиса. С одной стороны, ряд признаков (в том числе ксеноморфность по отношению ко всем ассоциирующим минералам и высокое содержание воды) указывает на его позднепегматитовое происхождение. С другой стороны, высокое содержание в нем гафния выбивается из общего тренда, согласно которому отношение Zr:Hf, как правило, возрастает в процессе эволюции щелочной магмы [17].

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект RFMEFI62119X0035) в рамках Государственного задания ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН в части рентгеноструктурного анализа и Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-29-12005) в части кристаллохимического анализа высокоциркониевых минералов группы эвдиалита. ИК-спектроскопическое исследование выполнено в соответствии с темой Государственного задания, номер государственного учета ААА-А19-119092390076-7. Работы по сбору минерала. анализа его химического состава и диагностики ассоциирующих минералов выполнены при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-29-12007 мк).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Расцветаева Р.К., Чуканов Н.В., Аксенов С.М. Минералы группы эвдиалита: кристаллохимия, свойства, генезис. Нижний Новгород: Изд-во НГУ, 2012. 229 с.

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 66 № 6 2021

- Johnsen O., Grice J.D., Gault R.A. // Can. Mineral. 1999. V. 37. P. 865.
- Rastsvetaeva R.K., Chukanov N.V., Pekov I.V. et al. // Minerals. 2020. V. 10. P. 587. https://doi.org/10.3390/min10070587
- 4. Rastsvetaeva R.K., Chukanov N.V. // Minerals. 2020. V. 10. P. 720. https://doi.org/10.3390/min10080720
- Расцветаева Р.К., Хомяков А.П., Некрасов Ю.В. // Кристаллография. 1999. Т. 44. № 5. С. 824.
- 6. *Расцветаева Р.К., Чуканов Н.В., Ван К.В.* // Кристаллография. 2020. Т. 65. № 4. С. 562. https://doi.org/10.31857/S0023476120040190
- 7. Андрианов В.И. // Кристаллография. 1987. Т. 32. № 1. С. 228.
- Chukanov N.V., Aksenov S.M., Pekov I.V. et al. // Can. Mineral. 2020. V. 58. P. 421. https://doi.org/10.3749/canmin.2000006

- 9. Расцветаева Р.К., Чуканов Н.В., Лисицын Д.В. // Кристаллография. 2021. Т. 66. № 1. С.104. https://doi.org/10.31857/S0023476121010173
- Расцветаева Р.К., Чуканов Н.В. // Кристаллография. 2021. Т. 66. № 1. С. 112. https://doi.org/10.31857/S0023476121010185
- 11. *Расцветаева Р.К., Чуканов Н.В., Верин И.А. //* Докл. РАН. 2006. Т. 409. № 6. С. 807.
- 12. Аксенов С.М., Расцветаева Р.К. // Кристаллография. 2013. Т. 58. № 5. С. 660.
- 13. Расцветаева Р.К., Розенберг К.А., Пеков И.В. и др. // Кристаллография. 2006. Т. 51. № 2. С. 235.
- Екименкова И.А., Расцветаева Р.К., Чуканов Н.В. // Докл. РАН. 2000. Т. 374. № 3. С. 352.
- Johnsen O., Grice J.D., Gault R.A. // Can. Mineral. 1999. V. 37. P. 1111.
- Расцветаева Р.К., Хомяков А.П. // Кристаллография. 2000. Т. 45. № 4. С. 649.
- 17. Когарко Л.Н. // Геохимия. 2016. Т. 54. № 1. С. 4.

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ, 2021, том 66, № 6, с. 894-898

_____ СТРУКТУРА МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ____ Соединений

УДК 538.911

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЛИПИДНОГО БИСЛОЯ, ИМИТИРУЮЩЕГО ВНУТРЕННЮЮ МЕМБРАНУ МИТОХОНДРИЙ

© 2021 г. А. А. Юрченко^{1,*}, П. Д. Короткова², А. Р. Гусельникова¹, А. Б. Шумм^{2,3}, В. И. Тимофеев^{4,5,**}. Ю. А. Владимиров^{1,2,4,6}

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

⁴ Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, Москва, Россия

⁵ КК НБИКС-природоподобных технологий, Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт",

Москва, Россия

⁶ Институт регенеративной медииины.

Первый Московский государственный медицинский университет им. И.М. Сеченова Министерства здравоохранения РФ (Сеченовский университет), Москва, Россия

*E-mail: nastyaurchenkooo@gmail.com

***E-mail: tostars@mail.ru* Поступила в редакцию 10.10.2020 г. После доработки 27.11.2020 г. Принята к публикации 27.11.2020 г.

Построена модель липидного бислоя, имитирующего внутреннюю мембрану митохондрий. Полученная модель состоит из 51 молекулы дилинолеил фосфатидилэтаноламина, 36 молекул дилинолеил фосфатидилхолина, 35 молекул тетраолеил кардиолипина и 6 молекул дилинолеил фосфатидилинозитола в каждом из двух слоев липидов. Промоделирована молекулярная динамика полученной модели (20000 пс). Описана подвижность различных липидов и групп атомов в их составе. Полученная модель может быть использована для изучения липидной компоненты внутренней митохондриальной мембраны.

DOI: 10.31857/S0023476121060436

ВВЕДЕНИЕ

Одними из важнейших клеточных органелл являются митохондрии. Митохондрии - это клеточные органеллы, встречающиеся в большинстве эукариотических клеток, имеющие внешнюю и внутреннюю мембраны, каждая из которых представляет собой липидный бислой с мембранно-ассоциированными белками [1]. Основной составляющей липидной компоненты мембран являютфосфолипиды (амфифильные молекулы, ся имеющие гидрофильную и гидрофобную части). Наиболее распространенные представители этого класса в биологических мембранах — это фосфатидилэтаноламин, фосфатидилхолин, фосфатидилинозитол и фосфатидилсерин [2].

Второй важный класс липидов, входящий в состав биологических мембран, — это гликолипиды, представляющие собой липиды со связанными с ними углеводами. Основным классом гликолипидов, встречающихся в мембранах, являются гликосфинголипиды, состоящие из церамида (включает в себя сфингозин и жирную кислоту), одного или нескольких углеводных остатков, а также сиаловой кислоты [3]. Они преимущественно находятся на внешней стороне мембраны и отвечают прежде всего за клеточное распознавание и проведение сигналов [3]. Кроме того, в состав мембран входит холестерол, регулирующий их вязкость [4]. Известно, что изменение вязкости мембран приводит к различным заболеваниям, таким как атеросклероз [5], диабет [6] и другие.

Белковую компоненту мембраны составляют различные классы белков, находящиеся на ее поверхности, или пронизывающие ее, например, различные ионные каналы, обеспечивающие избирательную проницаемость мембраны для различных ионов в зависимости от условий [7].

Основной функцией митохондрий являются окисление органических соединений и использование полученной при этом энергии для синтеза аденозинтрифосфата [1]. Кроме того, один из



Рис. 1. Построенная модель липидного бислоя, имитирующего внутреннюю мембрану митохондрий.

сигнальных путей апоптоза (регулируемого процесса запрограммированной гибели клеток) связан с митохондриями, причем у позвоночных именно такой путь является основным [8]. Отметим, что нарушение апоптоза приводит к различным заболеваниям. Для таких заболеваний, как удушье новорожденных [9] и церебральная ишемия у пожилых людей [10], так же как и для болезни Альцгеймера [11] и некоторых других нейродегенеративных заболеваний, дегенерации сетчатки [12] и отторжения трансплантата [13], характерен чрезмерный апоптоз. При злокачественных опухолях, наоборот, апоптоз в раковых клетках подавлен [14, 15]. Митохондриальный сигнальный путь апоптоза реализуется путем выхода из межмембранного пространства митохондрии в цитоплазму клетки апоптогенных белков путем разрушения мембраны или открытия водопроницаемых каналов на внутренней мембране митохондрии (ВММ) [16]. Один из механизмов активации апоптоза - запуск перекисного окисления липидов ВММ, в первую очередь кардиолипина (CL), катализируемого цитохромом С (Cyt c) [17]. Хотя данный процесс изучался посредством ряда биофизических методов [18, 19], до сих пор остается неизвестной структура комплекса Суt с и BMM на молекулярном уровне. Для изучения свойств ВММ построена модель бислоя, имитирующего по составу ВММ (на 37.0% состоит из фосфатидилэтаноламина, на 26.5% — из фосфатидилхолина, на 25.4% — из кардиолипина и на 4.5% – из фосфатидилинозитола) [20], и изучена молекулярная динамика (МД) полученной модели.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Исходная модель системы была построена с использованием сервиса CHARMM-GUI [21], она содержала липидный бислой, состоящий из 51 молекулы дилинолеил фосфатидилэтаноламина (**DLiPE**), 36 молекул дилинолеил фосфатидилхолина (**DLiPC**), 35 молекул тетраолеил кардиолипина

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 66 № 6 2021

(TOCL) и 6 молекул дилинолеил фосфатидилинозитола (DLiPI), равномерно распределенных в каждом из двух слоев липидов, 15 Å водного слоя с каждой стороны, а также 0.15 М КСІ. Размер ячейки, в которой проводилось моделирование МД, составлял 109.47 × 109.47 × 70.00 Å, ячейка имела кубическую форму. Моделирование МД проводили с использованием программного пакета AMBER [22] с CUDA-версией pmemd [23]. В процессе моделирования МД использовали силовое поле CHARMM36 [24]. В качестве модели воды использовали модель ТІРЗР. Для релаксации структуры и во избежание стерических клэшей провели минимизацию энергии системы. Затем система была уравновешена в шесть стадий по 25-50 пс каждая при температуре 310 К и давлении 1 атм в NVT- и NPT-ансамблях с ограничениями на подвижность атомов. После этого ограничения на подвижность были сняты, и система уравновешивалась еще 2 нс. Температуру и давление в системе контролировали с помощью термостата Ланжевина [25] и полуизотропного баростата Монте-Карло [26] с двумя интерфейсами. В результате продуктивной МД было промоделировано 20000 пс с шагом 2 фс.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Полученная модель бислоя, имитирующего ВММ, изображена на рис. 1. Ширина модели мембраны после уравновешивания системы составляет в среднем 39.08 Å. Видно, что модель бислоя не содержит пор и является непроницаемой для растворителя. Как было показано ранее в ленгмюровских экспериментах [27], существует возможность оценить плотность упаковки липидов в монослое экспериментальными методами, причем высказано предположение, что монослой CL меняет свою плотность при взаимодействии с Cyt c. Учитывая возможность менять плотность упаковки липидов в полученной модели, использованный метод молекулярного моделирования позволяет построить молекулярные модели взаимодействия Cyt с и липидного бислоя ВММ.

В результате МД-эксперимента показано, что полученная модель липидного бислоя является стабильной структурой и может быть использована как модель липидной компоненты ВММ. Полученная модель состоит из четырех различных по химическому строению липидов – DLiPE, DLiPC, TOCL и DLiPI (рис. 2), однако принадлежащих к одному классу, т.е. являются фосфолипидами и имеют гидрофильную фосфатную головку и гидрофобный углеродный хвост. Для анализа разницы в подвижности различных частей липидов был рассчитан **RMSF** (гооt-mean-square fluctuation) – наиболее часто используемый показатель для оценки динамического изменения координат частиц – как для гидрофобной, так и для







Рис. 3. RMSF для атомов, входящих в состав липидных молекул. Представлены RMSF для атомов углерода (а) и кислорода (б).

гидрофильной частей липидных молекул (для атомов углерода и атомов кислорода). Анализ данных показал, что молекулы липидов по подвижности значительно отличаются друг от друга, однако зависимости степени подвижности липида от его класса не выявлено. С другой стороны, каких-либо тенденций в разнице подвижности атомов кислорода и атомов углерода, входящих в состав липидных молекул, не выявлено (рис. 3).

Таким образом, в результате моделирования получена модель липидного бислоя, имитирующая липидную компоненту ВММ. Полученная модель будет использована в дальнейшем для изучения процессов апоптоза, ассоциированных с Суt *c* и ВММ.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Alberts B., Johnson A., Lewis J. et al.* Molecular biology of the cell. New York: Garland Science, 2002. 1462 p. https://doi.org/10.1093/aob/mcg023

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 66 № 6 2021

- 2. *Gennis R.B.* Biomembranes: molecular structure and function. New York: Springer, 1989. 533 p. https://doi.org/10.1007/978-1-4757-2065-5
- Hakomori S.-i., Igarashi Y. // J. Biochem. 1995. V. 118. № 6. P. 1091. https://doi.org/10.1093/oxfordjournals.jbchem.a124992
- Khatibzadeh N., Gupta S., Farrell B. et al. // Soft Matter. 2012. V. 8. № 32. P. 8350. https://doi.org/10.1039/C2SM25263E
- Koike T., Ishida G., Taniguchi M. et al. // Biochim. Biophys. Acta. Molecular Basis of Disease. 1998. V. 1406. № 3. P. 327. https://doi.org/10.1016/S0925-4439(98)00019-2
- Nadiv O., Shinitzky M., Manu H. et al. // Biochem. J. 1994. V. 298. № 2. P. 443. https://doi.org/10.1042/bj2980443
- Alexander S.P.H., Mathie A., Peters J. A. // British J. Pharmacol. 2011. V. 164. Special Issue: Guide to Receptors and Channels, 5th Edition P. S137. https://doi.org/10.1111/j.1476-5381.2011.01649_1.x
- Siekevitz P. // Scientific American. 1957. V. 197. № 1. P. 131.
 - https://doi.org/10.1038/scientificamerican0757-131
- 9. *Waters K.A., Meehan B., Huang J. et al.* // Pediatric Res. 1999. V. 45. № 2. P. 166. https://doi.org/10.1203/00006450-199902000-00002
- Namura S., Zhu J., Fink K. et al. // J. Neurosci. 1998.
 V. 18. № 10. P. 3659. https://doi.org/10.1523/JNEUROSCI.18-10-03659.1998
- Takuma K., Yan S.S., Stern D.M. et al. // J. Pharmacol. Sci. 2005. V. 97. № 3. P. 312. https://doi.org/10.1254/jphs.cpj04006x
- Wenzel A., Grimm C., Samardzija M. et al. // Prog. Retin. Eye Res. 2005. V. 24. № 2. P. 275. https://doi.org/10.1016/j.preteyeres.2004.08.002
- 13. *Krams S.M., Egawa H., Quinn M.B. et al.* // Transplantation. 1995. V. 59. № 4. P. 621.
- Lane D.P., Benchimol S. // Genes Dev. 1990. V. 4. № 1. P. 1. https://doi.org/10.1101/gad.4.1.1
- 15. *Hollstein M., Sidransky D., Vogelstein B. et al.* // Science. 1991. V. 253. № 5015. P. 49. https://doi.org/10.1126/science.1905840
- 16. *Gonzalez D., Bejarano I., Barriga C. et al.* // Current Signal Transduction Therapy. 2010. V. 5. № 2. P. 181. https://doi.org/10.2174/157436210791112172
- 17. Vladimirov Y.A., Proskurnina E., Alekseev A. // Biochemistry (Moscow). 2013. V. 78. № 10. P. 1086. https://doi.org/10.1134/S0006297913100027
- Vladimirov G., Vikulina A., Volodkin D. et al. // Chem. Phys. Lipids. 2018. V. 214. P. 35. https://doi.org/10.1016/j.chemphyslip.2018.05.007
- 19. 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

- Comte J., Maĭsterrena B., Gautheron D.C. // Biochim. Biophys. Acta. Biomembranes. 1976. V. 419. № 2. P. 271. https://doi.org/10.1016/0005-2736(76)90353-9
- Jo S., Kim T., Iyer V.G. et al. // J. Comput. Chem. 2008.
 V. 29. № 11. P. 1859. https://doi.org/10.1002/jcc.20945
- 22. Case D.A., Cheatham III T.E., Darden T. et al. // J. Comput. Chem. 2005. V. 26. № 16. P. 1668. https://doi.org/10.1002/jcc.20290
- Salomon-Ferrer R., Götz A.W., Poole D. et al. // J. Chemical Theory Computation. 2013. V. 9. № 9. P. 3878. https://doi.org/10.1021/ct400314y

- 24. *Klauda J.B., Venable R.M., Freites J.A. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2010. V. 114. № 23. P. 7830. https://doi.org/10.1021/jp101759q
- Allen M.P., Tildesley D.J. Computer simulation of liquids. New York: Oxford university press, 1991. 385 p. https://doi.org/10.2307/2938686
- 26. *Steinbach P.J.* // Proteins: Structure, Function, and Bioinformatics. 2004. V. 57. № 4. P. 665. https://doi.org/10.1002/prot.20247
- 27. *Marchenkova M.A., Dyakova Y.A., Tereschenko E.Y. et al.* // Langmuir. 2015. V. 31. № 45. P. 12426. https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b03155

898

_ СТРУКТУРА МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ __ Соединений

УДК 538.911

МОДЕЛИРОВАНИЕ КОМПЛЕКСА N-МЕТИЛ–D-АСПАРТАТ (NMDA) РЕЦЕПТОРА С ЛИПИДАМИ ПОСТСИНАПТИЧЕСКОЙ МЕМБРАНЫ

© 2021 г. А. С. Комолов^{1,*}, Д. Е. Петренко¹, В. И. Тимофеев^{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: askomolov@mail.ru* Поступила в редакцию 22.09.2020 г. После доработки 06.10.2020 г. Принята к публикации 06.10.2020 г.

Методом молекулярной динамики промоделирован комплекс N-метил—D-аспартат (NMDA) рецептора с липидами постсинаптической мембраны. Проанализировано поведение составляющих системы во времени. Описаны взаимодействия NMDA-рецептора с липидами постсинаптической мембраны. Показано, что подобный комплекс может быть использован для исследования системы, содержащей NMDA-рецептор и липиды постсинаптической мембраны в различных концентрациях.

DOI: 10.31857/S0023476121060187

ВВЕДЕНИЕ

NMDA-рецептор – это ионотропный рецептор глутамата, селективно связывающий N-метил-D-аспартат (NMDA). Структурно рецептор является гетеродимером из четырех субъединиц (рис. 1). В неактивной форме в канале рецептора находится ион магния. Активация рецептора связана с деполяризацией постсинаптической мембраны, ион магния при этом уходит. Активация рецептора приводит к тому, что в клетку начинают поступать ионы натрия и кальция, а ионы калия, напротив, уходят из клетки. Ионы кальция активируют биохимический каскад, определяющий функцию данного рецептора. Процессы, происходящие при активации данного рецептора, играют ключевую роль в синаптической пластичности, а значит, в памяти и обучении [1]. Кроме того, существует гипотеза, что NMDA-рецепторы связаны с процессом сна. Известно, что функционирование рецептора связано с липидным составом постсинаптической мембраны. Основными компонентами липидной составляющей постсинаптической мембраны являются фосфатидилэтаноламин (DLiPE), фосфатидилхолин (DLiPC), фосфотидилсерин (LLPS) и фосфатилилинозитол (DLiPI) в определенном процентном составе [2]. Кроме того, существенную роль в структуре постсинаптической мембраны играет холестерин, т.е. холестерин является одним из основных компонентов, влияющих на вязкость постсинаптической мембраны [3]. Изменение процентного состава липидов в постсинаптической мембране негативно сказывается на работе

рецептора, что приводит к снижению когнитивных способностей и ряду заболеваний [3]. Изучению причины данного явления посвящен ряд работ [4–6], однако на структурном уровне данное



Рис. 1. Модель пространственной структуры NMDAрецептора. Обозначены элементы вторичной структуры белка.



Рис. 2. Модель комплекса пространственной структуры NMDA-рецептора и постсинаптической мембраны в начале моделирования. Элементами вторичной структуры показана молекула рецептора, палочками молекулы липидов и молекулы воды.

явление не было детально изучено. Изучить структурный механизм влияния процентного состава липидов постсинаптической мембраны на работу рецептора можно, используя различные методы компьютерного моделирования. В настоящей работе методами компьютерного моделирования получена модель комплекса NMDA-рецептора человека с липидами, входящими в состав постсинаптической мембраны. С помощью метода молекулярной динамики (МД) прослежена эволюция системы во времени. Показано, что описанная методика позволяет исследовать комплекс NMDA-рецептора с липидами постсинаптической мембраны.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве модели для конструирования полноатомной модели NMDA-рецептора применяли пространственную структуру NMDA-рецептора, полученную методом криоэлектронной микроскопии (Protein Data Bank ID: 6IRA) [7]. Для построения отсутствующих аминокислотных оснований использовали программное обеспечение UCSF Chimera [8] с использованием функций достраивания аминокислот, предоставленных программой Modeller [9]. Отклонение конечной модели от изначальной имело среднеквадратичное отклонение (**RMSD**) = 0.001, что означает правильность и корректность построенной модели. Модель липидов вручную выбирали из архива, представленного на сайте Charmm-gui [10]. Состав мембраны выбран по аналогии с составом внутренней мембраны митохондрий, так как она почти в точности повторяет структуру постсинаптической мембраны. Процентный состав: DLiPE – 37, LLPS – 25.4, DLiPI – 4.5, DliPC – 26.5%.

Все компоненты (вода, липиды, NMDA-рецептор) собирали вручную с применением программы PackMol [11]. Размер ячейки 155 × 155 × 210, количество липидов в одном слое DLiPE – 30 (38.4%), LLPS – 21 (26.9%), DLiPI – 5 (6.4%), DliPC – 22 (28.2%), количество молекул воды – 4000. Визуализированная модель представлена на рис. 2.

В качестве ионов в раствор добавляли 0.15 М КСІ. Для липидов использовали силовое поле Charmm36 [10], модель для воды — ТІРЗР. Дальнейшее моделирование методом МД проводили с использованием программного обеспечения AMBER [12]. Минимизацию потенциальной энергии и релаксацию системы осуществляли с шагом 1 фс. Затем проводили уравновешивание системы при помощи NVT- и NPT-моделей (шаг — 0.001 пс) с условиями 1 атм, 310 К. В качестве баростата использовали МК [13] с шагом 0.001 пс. В качестве термостата — термостат Ланжевена [14] с таким же шагом. Продуктивную МД проводили с шагом в 0.002 пс в течение 2 нс.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Методом компьютерного моделирования получена структурная модель комплекса NMDA-рецептора с моделью фрагмента постсинаптической мембраны. Полученная модель исследована методом МД. Протяженность МД-траектории составила 2 нс. Установлено, что система является стабильной и позволяет описать динамику взаимодействия рецептора с основными компонентами липидной фракции постсинаптической мембраны. Общий вид липидного бислоя с NMDAрецептором показан на рис. 2. На рисунке представлено расположение трансмембранного домена NMDA-рецептора, а также большого надмембранного домена, отвечающего за связывание активатора рецептора (молекулы глутамата), относительно липидного бислоя. Картина взаимодействия с бислоем показана на рис. 3. Видно, что с бислоем взаимодействует как трансмембранный домен рецептора (остатки 546-658 и 809-847 каждой из четырех субъединиц), так и подвижные петли 416-427 надмембранного домена. Отметим, что в процессе 2 нс МД контакты подвижных петель с липилным бислоем не нарушались. что может свидетельствовать об их функциональном значении. Для анализа подвижности рецептора рассчитывали RMSF для его С_α-атомов. Из рис. 4 видно, что сушественные движения, которые могут свидетельствовать об изменении конформации элементов вторичной структуры белка, практически отсутствуют. Исключение составляют Си N-концевые участки субъединиц рецептора. Использованный в работе подход будет использован в дальнейшем для изучения влияния изменения липидного состава постсинаптической мем-



Рис. 3. Взаимодействие NMDA-рецептора и модели постсинаптической мембраны после 200 пс уравновешивания системы. Элементами вторичной структуры показана молекула рецептора (темным обозначен трансмембранный домен, светлым — надмембранный), сферами — атомы в молекулах липидов. Стрелками обозначены подвижные петли 416–427.



Рис. 4. RMSF С α -атомов NMDA-рецептора за 2 нс симуляции.

браны и содержания холестерина в последней на структуру и функцию рецептора.

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 66 № 6 2021

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН в части расчетов молекулярной динамики и при поддержке НИЦ "Курчатовский институт" (приказ № 1363 от 25.06.2019) в части анализа результатов компьютерного моделирования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Van Dongen A.M. // Biology of the NMDA Receptor Frontiers in Neuroscience. Boca Raton: CRC, 2009. P. 57.
- Cotman C., Blank M.L., Moehl A., Snyder F. // Biochemistry. 1969. V. 8. № 11. P. 4606. https://doi.org/10.1021/bi00839a056
- Renner M., Choquet D., Triller A. // J. Neurosci. 2009.
 V. 29. № 9. P. 2926. https://doi.org/10.1523/JNEUROSCI.4445-08.2009
- Dotti C.G., Esteban J.A., Ledesma M.D. // Front. Neuroanat. 2014. V. 8. P.76. https://doi.org/10.3389/fnana.2014.00076
- 5. *Unwin N.* // IUCrJ. 2020. V. 7. № 5. P. 852. https://doi.org/10.1107/S2052252520009446
- Tulodziecka K., Diaz-Rohrer B.B., Farley M.M. et al. // Mol. Biol. Cell. 2016. V. 27. № 22. P. 3480. https://doi.org/10.1091/mbc.E16-06-0420
- Zhang J.B., Chang S., Xu P. et al. // Cell Rep. 2018.
 V. 25. P. 3582. https://doi.org/10.1016/j.celrep.2018.11.071
- Pettersen E.F., Goddard T.D., Huang C.C. et al. // J. Comput. Chem. 2004. V. 25. № 13. P. 1605. https://doi.org/10.1002/jcc.20084
- 9. Šali A., Blundell T.L. // J. Mol. Biol. 1993. V. 234.
 P. 779. https://doi.org/10.1006/jmbi.1993.1626
- Jo S., Kim T., Iyer V.G. et al. // J. Comput. Chem. 2008.
 V. 29. № 11. P. 1859. https://doi.org/10.1002/jcc.20945
- 11. *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
- 12. *Case D.A., Belfon K., Ben-Shalom I.Y. et al.* // AMBER 2020, University of California, San Francisco.
- 13. *Steinbach P.J.* // Proteins. 2004. V. 57. P. 665. https://doi.org/10.1002/prot.20247
- Allen M.P., Tildesley D.J. // Computer Simulation of Liquids. New York: Oxford University press, 1991. P. 532.

_____ СТРУКТУРА МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ____ Соединений

УДК 577

МОДЕЛЬНАЯ СИСТЕМА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ТРАНСПОРТА ПРОТИВОВИРУСНОГО ПРЕПАРАТА

© 2021 г. Я. А. Забродская^{1,2,3,4,*}, Ю. Е. Горшкова^{5,6}, А.-П. С. Шурыгина³, А. В. Бродская³, Д. Е. Бобков^{3,7}, А. Н. Горшков³, А. Б. Бондаренко³, Д. В. Лебедев^{1,4}, В. В. Егоров^{1,4,8}

¹ НИЦ "Курчатовский институт" – ПИЯФ, Гатчина, Россия

² Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия

³ Научно-исследовательский институт гриппа им. А.А. Смородинцева Минздрава России, Санкт-Петербург, Россия

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

⁵ Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Россия

⁶ Институт физики, Казанский федеральный университет, Казань, Россия

⁷ Институт цитологии РАН, Санкт-Петербург, Россия

⁸ Институт экспериментальной медицины, Санкт-Петербург, Россия

*E-mail: yana@zabrodskaya.net; zabrodskaya ya@pnpi.nrcki.ru

Поступила в редакцию 09.09.2020 г.

После доработки 08.04.2021 г. Принята к публикации 09.04.2021 г.

Установление механизма действия потенциальных лекарственных субстанций является неотъемлемым этапом разработки новых лекарственных препаратов. Показано взаимодействие противовирусного пептида PB1_{6–14} с липидными мембранами в клеточной и бесклеточной модельных системах. Проникновение флуоресцентно меченого аналога пептида в клетки в течение 15 мин показано методами проточной цитофлуориметрии и конфокальной микроскопии. Особенности взаимодействия исследуемого пептида с клеточными мембранами изучены методами малоуглового рассеяния нейтронов, атомно-силовой микроскопии и динамического светорассеяния. Показано, что в присутствии пептида (в буфере 5% этанола/5% ДМСО/ФСБ) наблюдается увеличение размера модельных липосом (ФХ/ФГ) с одновременным незначительным изменением ζ-потенциала, что может быть интерпретировано как следствие изменения поверхностного заряда и свидетельствовать о способности пептида к взаимодействию с липидным бислоем, в том числе не исключая его проникновение внутрь мембраны. Полученные данные могут быть использованы как при изучении механизма транспорта терапевтического пептида, так и для разработки средств доставки лекарственных препаратов.

DOI: 10.31857/S0023476121050258

введение

Воздействие лекарственных препаратов на основе пептидов можно считать наиболее специфичными как при взаимодействии с белками, так и при модулировании белок-белковых взаимодействий. Однако такие препараты могут как нарушать взаимодействия, лежащие в основе возникновения и развития каких-либо патологических состояний, так и приводить к возникновению способности белков к новым взаимодействиям [1], что может быть использовано в терапевтических целях. Белок-белковые взаимодействия лежат в основе большей части биологических процессов, включая комплексы структурных белков, регуляцию транскрипции, трансляции и репликации. В то же время изменение белок-белковых взаимодействий и возникновение способности белков к гомоолигомеризации являются причиной различных заболеваний, в том числе онкологических и нейродегенеративных [2].

Важным этапом при разработке лекарственных препаратов является выяснение их механизма действия [3]. При этом необходимо не только определить мишень и показать достаточную специфичность, но и доказать, что разрабатываемый препарат способен достичь, как минимум, в модельной системе той мишени, на которую он направлен.

В данной работе рассматривается противовирусный пептидный препарат (PB1₆₋₁₄), описанный в [4, 5]. Показано, что пептид PB1₆₋₁₄ способен воздействовать на N-концевой участок субъединицы PB1 полимеразного комплекса вируса гриппа А, вызывая изменение его конформации. Это приводит к нарушению структуры нативного полимеразного комплекса вируса гриппа, что, в свою очередь, делает невозможной репликацию вируса и обусловливает противовирусный эффект пептида [6, 7]. В контексте применения данного пептида в качестве активного компонента потенциального противовирусного препарата необходимо показать, что он способен проникать в клетки, а также установить механизм проникновения, поскольку репликация вируса гриппа и работа полимеразного комплекса происходит внутри инфицированной клетки.

Одним из барьеров, преодолеваемых данным пептидом на пути к белковой мишени, является плазматическая мембрана. Биологическая мембрана (БМ) – структурный элемент клетки, представляющий собой динамичную функциональную оболочку, которая отделяет клетку от внешней среды (а клеточные органеллы от цитоплазмы клетки) и осуществляет важные клеточные процессы. Основными компонентами БМ являются липиды (фосфолипиды, гликолипиды и др.), белки и холестерин, каждый из которых выполняет важную роль в биофизических и биохимических процессах. Поскольку фосфолипидный бислой – это структурная основа биологических мембран, то крайне важно понять не только механизм пептид-липидного взаимодействия, но и создать методические основы для изучения проникновения противовирусного пептида РВ16-14 внутрь липидного бислоя.

На первом этапе изучения механизма взаимодействия пептида с липидными мембранами и его проникновения в клетку были использованы модельные однослойные липосомы, состоящие из нейтральных фосфолипидов ДМФХ, а также смеси ДПФХ и ДПФЭ (80/20), которые являются основными компонентами мембран млекопитающих [8]. Поскольку пептид PB1_{6–14} имеет положительный заряд, для установления роли электростатического взаимодействия между пептидом и липидными мембранами использовали отрицательно заряженные фосфолипидные бислои ДМФХ/ДМФГ (70/30) [9].

Цель данного исследования — показать возможность проникновения пептида $PB1_{6-14}$ внутрь клеток, а также изучить механизм проникновения пептида $PB1_{6-14}$ через клеточную мембрану на модельной системе, используя методы проточной цитофлуориметриии, конфокальной микроскопии и малоуглового рассеяния нейтронов (**МУРН**).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Материалы. Пептиды **PB1₆₋₁₄** (Ac-TLLFLKVPA-NH₂) и FITC-PB1₆₋₁₄ (FITC-TLLFLKVPA-NH₂)

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 66 № 6 2021

были синтезированы в ООО "Пептидные технологии" (Санкт-Петербург, Россия). Чистота составила более 95%.

Клетки А549 (карциномы легкого человека) получены из коллекции ФГБУ "НИИ гриппа им. А.А. Смородинцева" Минздрава России. В экспериментах по проточной цитофлуориметрии использовали однодневный монослой клеток А549, выращенный в лунках шестилуночного планшета, каждая из которых содержала примерно 10⁶ клеток. Перед экспериментом клетки отмывали от бычьей эмбриональной сыворотки фосфатно-солевым буфером (ФСБ, Sigma). В экспериментах по конфокальной микроскопии использовали однодневный монослой клеток А549, выращенный в лунках 24-луночного планшета на круглых покровных стеклах (Menzel).

Для приготовления липосом использовали нейтральные фосфолипиды ДПФЭ (1,2-дипалмитоил-*sn*-глицеро-3-фосфадилэтаноламин), ДПФХ (1,2-дипалмитоил-*sn*-глицеро-3-фосфадилхолин), ДМФХ (1,2-димиристоил-*sn*-глицеро-3-фосфадилхолин) и отрицательно заряженные фосфолипиды ДМФГ (1,2-димиристоил-*sn*-глицеро-3фосфоглицерин) производства Sigma-Aldrich (Merck).

Использовали ФСБ, приготовленный на дистиллированной (18.2 М Ω ·см, Merck Millipore) или дейтерированной воде (НИЦ «Курчатовский институт» — ПИЯФ) без или с добавлением дейтерированного этанола (этанол-d₆, Fluka AG, Buchs, Switzerland) и дейтерированного диметил-сульфоксида (ДМСО-d₆, Sigma-Aldrich).

Проточная цитофлуориметрия. Сухой пептид РВ16-14 был растворен в буфере 5% этанол/5% ДМСО (недейтерированные), разбавлен в 10 раз средой альфа-МЕМ (Биолот) без бычьей эмбриональной сыворотки до конечной концентрации 33 мкМ и добавлен к клеткам А549 (по 5 мл в каждую лунку). В контрольные лунки была внесена среда альфа-МЕМ без сыворотки, содержащая 0.5% этанол/0.5% ДМСО. Таким образом, количество молекул пептида, приходящееся на одну клетку, составило около 10¹². Пептид вносили в лунки шестилуночного планшета за 60, 30, 15, 5 и 1 мин до остановки эксперимента, после чего клетки инкубировали в течение соответствующего времени в СО₂-инкубаторе (в атмосфере 5%ного CO_2) при температуре 37°C. Клетки А549 в лунках без добавления пептида (контрольные клетки) инкубировали в течение 60 мин. После двукратной отмывки ФСБ к клеткам добавили 300 мкл раствора трипсин-ЭДТА. Отмытые от трипсина клетки ресуспендировали в ФСБ и разделили на три аликвоты (технические повторы) до концентрации 0.5×10^5 клеток/мл для проведения измерений на проточном цитофлуориметре.

Образцы анализировали с использованием проточного цитофлуориметра Navios (Beckman Coulter), оснащенного диодным лазером с длиной волны возбуждения 488 нм, для детектирования клеток, положительных по флуоресценции FITC. По диаграммам прямого и бокового рассеяния была определена популяция клеток А549, имеющих одинаковые размер и форму; в каждом образце проанализировано не менее 10⁵ клеток. Клетки, положительные по флуоресценции FITC, принимали за содержащие пептид. Математическое описание проводили с помощью программного обеспечения Navios Software v.1.2 и Kaluza v.1.2, Beckman Coulter. Данные визуализировали с использованием программного обеспечения Origin2015.

Конфокальная микроскопия. К клеткам А549 добавляли пептид FITC-PB16-14 до конечной концентрации 33 мкМ. После инкубации в течение 1 ч при 37°С, 5% СО₂, клетки отмывали ФСБ и фиксировали раствором 4%-ного параформальдегида в ФСБ. Препараты клеток заключали в раствор, препятствующий выгоранию флуоресцентного красителя (Mounting medium, Sigma, США), и исследовали с помощью лазерного сканирующего микроскопа Leica TSC SP8, оснащенного гибридным детектором с повышенной чувствительностью. Флуоресценцию FITC возбуждали при помощи аргонового лазера (488 нм) и регистрировали в области длины волн флуоресценции 510-550 нм. Использовали объектив 63×, получали изображение размером 1024 × 1024 пикселя. Съемку и обработку изображений проводили в программе Leica Application Suite X.

Малоугловое рассеяние нейтронов. Для приготовления липосом использовали фосфолипиды ДМФХ, ДПФХ, ДМФГ и ДМФЭ. Сухой липид $ДМ\Phi X (\Phi X)$ или смеси липидов $ДM\Phi X / ДM\Phi \Gamma$ $(\Phi X/\Phi \Gamma)$ в соотношении 70/30, ДП $\Phi X/ДП\Phi Э$ (ФХ/ФЭ) в соотношении 80/20 растворяли в Φ СБ, приготовленном на D₂O (pD = 7.4). Концентрация липидов в буфере составляла 2 мас. %. Для гомогенизации раствора использовали шейкер. Однородный раствор мультислойных везикул (МСВ) был получен методом замораживания—оттаивания в диапазоне $t = \pm 20^{\circ}$ C от температуры главного фазового перехода (t_m) используемых липидов. Процедуру повторяли 6 раз. Однослойные везикулы (ОСВ) были приготовлены путем пропускания приготовленного раствора МСВ через поликарбонатные фильтры диаметром 50 нм с помощью экструдера (Hamilton Co., Reno, Nevada, USA) при температуре выше t_m . После 25 повторений получался стабильный раствор OCB.

Полученные липосомы смешивали в равных объемах с пептидом в концентрации 1 мг/мл, растворенном в смеси этанол-d₆/ДМСО-d₆/ФСБ.

В качестве контроля использовали липосомы, к которым добавляли только растворитель. Конечная концентрация липида составляла 1 мас. %. В работе использовали два различных состава растворителя: конечная концентрация этанолd₆/ДМСО-d₆ составляла 5%/5% (обозначены $\Phi X/\Phi \Gamma_5$ -5, $\Phi X/\Phi \Im_5$ -5) либо 2.5%/2.5% (обозначены $\Phi X/\Phi \Gamma_2$ -2). Для оценки влияния растворителя на полученные липосомы зарегистрировали спектры исходных липосом в ΦCE и спектры липосом, к которым был добавлен растворитель ДМСО-d₆/ ΦCE или этанол-d₆/ДМСО-d₆/ ΦCE .

Измерения проводили на высокопоточном реакторе ИБР-2, спектрометр ЮМО (ОИЯИ, г. Дубна, Россия), с использованием двух детекторов методом времени пролета [10, 11] в диапазоне переданного импульса 0.005–0.5 Å⁻¹. Первичную обработку экспериментальных данных проводили в программе SAS [12], позволяющей нормировать полученный спектр на независимый ванадиевый рассеиватель, вычитать данные фонового образца [13]. Образцы в кварцевых кюветах помещали в термостатический бокс. Измерения проводили 20 мин при 37°С для всех исследуемых систем.

В общем случае рассеяние от монодисперсных центросимметричных частиц имеет вид

$$I(q) = I_0 P(q) S(q) + bkg, \tag{1}$$

где $I_0 = nV^2(\Delta \rho)^2$ — интенсивность рассеяния в нулевой угол, q — переданный импульс, n — объ-емная концентрация частиц с объемом V, $\Delta \rho = \rho_s - \overline{\rho}_m$ — контраст между плотностями длин рассеяния растворителя и липосом, $P(q) \equiv F^2(q) - P(q)$ квадрат форм-фактора, S(q) – структурный фактор, описывающий взаимодействие между частицами, bkg – остаточный некогерентный фон, имеющий место в эксперименте по рассеянию нейтронов. Для сильно разбавленных и слабо взаимодействующих между собой частиц, какими являются фосфолипидные ОСВ с массовой долей ≤ 2 мас. %, S(q) = 1 [14, 15]. В первом приближении ОСВ представляют собой полые сферы с оболочкой (липидный бислой), разделяющей внутреннюю и внешнюю среду. Таким образом, рассеяние на ОСВ будет описываться форм-фактором, нормированным на объем оболочки, сформированной липидным бислоем (V_b) [16]:

$$P(q) = \frac{\phi}{V_b} \left[\frac{3V_{in}(\rho_s - \overline{\rho}_m)J_1(qR_{in})}{qR_{in}} + \frac{3V_v(\overline{\rho}_m - \rho_s)J_1(qR_v)}{qR_v} \right]^2 + bkg,$$
(2)

где ϕ — объемная доля липидного бислоя, V_{in} и R_{in} — объем и радиус сферы, образованной растворителем

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 66 № 6 2021

внутри мембраны соответственно, V_v и R_v – объем и радиус ОСВ, J_1 – сферическая функция Бесселя первого порядка ($J_1 = (\sin(x) - x\cos(x))/x^2$).

Структурные параметры ОСВ получены в результате аппроксимации экспериментальных спектров моделью (2) в программе SasView 4.2.2 [17].

Толщину липидного бислоя T определяли с точностью до 1 Å [18] с использованием приближения Кратки—Порода:

$$I(q) = I_0 q^{-2} \exp(-R_t^2 q^2), \qquad (3)$$

где радиус гирации $R_t = \sqrt{-\lg \alpha}$ при построении зависимости $\ln(Iq^2)vsq^2$, тогда

$$T = \sqrt{12R_t}.$$
 (4)

Атомно-силовая микроскопия (АСМ). Для исследования морфологии методом АСМ образцы готовили по стандартной методике [20]. Раствор исходного образца (50 мкл), приготовленного по процедуре, описанной в разделе МУРН, был разбавлен 3 мл ФСБ для уменьшения концентрации липосом в растворе. 50 мкл приготовленного образца помещали на свежерасщепленную подложку из слюды, инкубировали 3 мин для адсорбции везикул из раствора на поверхности слюды, после чего осторожно отмывали дистиллированной водой без воздействия на образец воздуха для удаления свободных липосом. Образцы высушивали при комнатной температуре в течение 1 ч. Измерения топографии поверхности образца и фазы проводили в полуконтактном режиме с использованием зонда NSG01 на атомно-силовом микроскопе NTEGRA PRIMA (NT-MDT Spectrum Instruments, Зеленоград, Россия). Обработку изображений и получение распределения частиц по размерам осуществляли в программе Image Analysis P9, версия 3.5 (NT-MDT Spectrum Instruments).

Измерение дзета-потенциала. Для определения стабильности исследуемых систем проводили измерение дзета-потенциала (ζ) на приборе Photocor (Фотокор, Россия). В кювету помещали 3 мл раствора, приготовленного, как описано для ACM. Измерения проводили, как и в МУРН-эксперименте, при $t = 37^{\circ}$ С.

Метод определения ζ -потенциала основан на исследовании динамического рассеяния света в режиме измерения скорости потока. Скорость движения частиц в поле, рассчитанная из фазовой функции, позволяет определить электрофоретическую подвижность частиц, $\mu_E = v/E$, где v - скорость движения заряженных частиц в электрическом поле с напряженностью*E* $. Электрофоретическую подвижность частиц пересчитывали в <math>\zeta$ -потенциал, ζ , с использованием теории Смолуховского и применением поправок для

различной толщины двойного электрического слоя по формуле

$$\zeta = (3\eta\mu_E)/2\varepsilon, \tag{5}$$

где ϵ – диэлектрическая проницаемость, η – вязкость среды.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проникновение пептида PB1₆₋₁₄ в клетки. Перспектива применения пептидов, как и любого лругого соелинения-канлилата. в качестве лекарственного препарата определяется, в том числе, его способностью к проникновению в клетки, а также временными параметрами этого процесса. В качестве модельной системы для изучения транспорта пептида использовали клетки А549 (карциномы легкого человека) как наиболее адекватную модель для изучения функционирования вируса гриппа, поражающего именно эпителиальные клетки дыхательных путей [19]. Клетки инкубировали с FITC-меченым пептидом в условиях, описанных выше. Возможность использования FITC-меченого пептида как аналога не модифицированного была показана в [4] на клетках MDCK для малых концентраций пептида. Поскольку обе изучаемые формы пептида обладают сходной противовирусной активностью, то предполагается, что эффективность и механизм проникновения в клетки у них также аналогичны.

Временные и количественные параметры проникновения (относительное число клеток А549, положительно флуоресцирующих при длине волны возбуждения 488 нм, соответствующей FITC, через разные промежутки времени) оценивали методом проточной цитофлуориметрии. Динамика проникновения пептида в клетки представлена на рис. 1а.

По полученным данным можно сделать вывод, что пептид проникает в клетки между 5-й и 15-й минутами инкубации. Данный временной интервал является приемлемым для использования исследуемого пептида в дальнейшем в качестве лекарственно препарата.

Основываясь на результатах, полученных методом цитофлуориметрии, нельзя однозначно определить, проник ли пептид внутрь клеток или сорбировался на клеточных мембранах. В связи с этим проникновение пептида внутрь клеток подтверждали методом конфокальной микроскопии, регистрируя флуоресценцию FITC-меченого пептида на оптическом срезе, проходящем через ядро клетки. На рис. 16 представлены конфокальные изображения клеток А549, инкубировавшихся с пептидом в присутствии ДМСО и этанола.

Результаты эксперимента показали, что пептид, растворенный в оптимальной смеси 5% ДМСО и 5% этанола [5] и разбавленный до необходимой концентрации клеточной средой, способен не только проникать внутрь клеток в виде гранул (отмечено стрелкой 1 на рис. 16), но и диффузно распределяться по их цитоплазме (отмечено стрелками 2, 3 на рис. 16). Отметим, что клетки имеют форму, характерную для живых и нормально функционирующих клеток A549.

Таким образом показано, что пептид PB1₆₋₁₄ проникает в клетки A549 в присутствии ДМСО к 15-й минуте инкубации по данным проточной цитофлуориметрии и конфокальной микроскопии. При использовании растворителя 5% этанол/5% ДМСО клетки сохраняют характерную для живых нормально функционирующих клеток форму, что подтверждается данными конфокальной микроскопии.

Взаимодействие пептида PB1₆₋₁₄ с моделями клеточных мембран. Особенности механизма проникновения пептида PB1₆₋₁₄ через клеточную мембрану изучали с использованием модельной системы — однослойных мембранных везикул.

Взаимодействие пептида с мембраной включает три основных этапа [21]:

 в водном растворе амфифильные пептиды образуют спиральные структуры, чтобы "спрятать" свои гидрофобные сегменты внутрь и "столкнуться" с мембранами посредством диффузии, а также электростатического притяжения;

 после накопления вокруг мембран происходят конформационные изменения, вызванные гидрофобными взаимодействиями. Пептиды претерпевают конформационные изменения, экспонируют гидрофобные сегменты, за счет чего встраиваются в поверхность раздела двух липидных слоев;

— связанные пептиды выполняют свои биологические функции за счет кооперативного взаимодействия друг с другом и с мембранами. Следовательно, функции, индуцированные пептидами, существенным образом зависят от концентрации и физико-химических свойств пептида (структура, заряд, гидрофобность и др.), а также от липидного состава и свойств мембраны (заряда, модуля изгиба, модуля растяжения и др.).

На первом этапе работы было оценено влияние растворителя (2.5% этанол- $d_6/2.5\%$ ДМСО- d_6/Φ СБ) на структуру модельных липосом ФХ/ФГ. Сначала к приготовленным липосомам добавляли только ДМСО- d_6 до конечной концентрации 2.5% и регистрировали спектр МУРН. Затем был получен спектр липосом в 2.5% этанол- $d_6/2.5\%$ ДМСО- d_6/Φ СБ и в 5% этанол- $d_6/5\%$ ДМСО- d_6/Φ СБ (рис. 2а). Изменение толщины липидного бислоя *T* (Å) оценивали из построения Кратки–Порода в координатах $\ln(Iq^2) vs q^2$ (рис. 2б). Толщина бислоя составила 36–38 Å и не





Рис. 1. Зависимость относительного числа клеток. флуоресцирующих на длине волны, соответствующей меченому FITC-пептиду, от продолжительности инкубации клеток А549 в присутствии данного пептида (а). Конфокальное изображение – оптический срез, проходящий через ядро клетки А549, инкубировавшейся с пептидом, растворенным в 5% этанол/5% ДМСО и разбавленным средой альфа-МЕМ в 20 раз до концентрации 33 мкМ. Представлено совмещенное изображение флуоресценции при длине волны возбуждения 488 нм и оптического изображения в проходящем свете. Стрелками отмечены области клеток, в которых наблюдается флуоресценция FITCмеченого пептида. Длина масштабного отрезка составляет 20 мкм. Стрелка 1 – пептид в виде гранул, стрелки 2, 3 - пептид, диффузно распределенный по цитоплазме клеток (пояснения в тексте) (б).

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 66 № 6 2021



Рис. 2. Кривые МУРН для ОСВ ФХ/ФГ (2 мас. %) в ФСБ (квадраты), в 2.5% ДМСО-d₆/ФСБ (круги), в 2.5% этанолd₆/2.5% ДМСО-d₆/ФСБ (треугольники) и в 5% этанол-d₆/5% ДМСО-d₆/ФСБ (ромбы); значения интенсивности спектра ФХ/ФГ_ФСБ, ФХ/ФГ_ДМСО и ФХ/ФГ_2-2 умножены на 27, 9 и 3 соответственно для лучшей визуализации данных (а). Построение Кратки–Порода (ln(Iq^2) $vs q^2$) спектров из (а) для определения толщины липидного бислоя $T = \sqrt{12}R$, где $R_t = \sqrt{-tg\alpha}$ (б).

зависела (в пределах погрешности) от растворителя, однако наблюдалась тенденция к уменьшению толщины везикул в растворах, содержащих одновременно этанол и ДМСО. При этом добавление только ДМСО не влияло на структурные параметры модельных мембран. Подобный результат был ожидаем, поскольку незначительное содержание ДМСО (до 20 мас. %) в растворе ДМСО/вода приводит лишь к изменению структуры свободной воды и частичной дегидратации липидного бислоя ФХ-липосом, и только при концентрации ДМСО более 40 мас. % молекулы ДМСО взаимодействуют непосредственно с поверхностью липидной мембраны [22], приводя к слипанию ОСВ с дальнейшим образованием MCB [23, 24].

Влияние пептида $PB1_{6-14}$ на структуру липосом $\Phi X/\Phi \Gamma$ изучали методом МУРН в двух растворителях: 2.5% этанол- $d_6/2.5\%$ ДМСО- $d_6/\Phi C Б$ и 5% этанол- $d_6/5\%$ ДМСО- $d_6/\Phi C Б$ (рис. 3а). Анализ толщины липидного бислоя проводили по построению Кратки–Порода (рис. 36). Для ОСВ ДМ $\Phi X/Д M\Phi \Gamma$ в $\Phi C Б$ $T^* = 37.8 \pm 0.9$ Å, что с учетом коэффициента 1.15 (для липосом ДМ ΦX в воде в жидкокристаллической (**ЖК**) фазе) [25] составляет 43.47 Å. Это значение близко к 44.20 Å для ДМ ΦX -d54 в воде в ЖК-фазе [26] и отлично согласуется с толщиной липидного бислоя 44.60 Å, полученной для ДМ ΦX -d54/ДМ $\Phi \Gamma$ в отсутствие пептида в [27]. Отметим, что если в случае растворения пептида $PB1_{6-14}$ в 2.5% этанолd₆/2.5% ДМСО-d₆/ФСБ, а также при добавлении буфера 5% этанол-d₆/5% ДМСО-d₆/ФСБ наблюдалась небольшая тенденция к уменьшению толщины липидного бислоя до ~35.5 Å (табл. 1), то при добавлении пептида, растворенного в 5% этанол-d₆/5% ДМСО-d₆/ФСБ, наблюдалось значительное уменьшение толщины липидного бислоя (до 32.1 ± 0.7 Å). Данный эффект может быть связан как с увеличением растворимой реакционноспособной формы пептида (в растворителе, содержащем большую концентрацию этанола и ДМСО), так и со стабилизацией конформации пептида, способной к взаимодействию с мембраной.

Аналогичные данные относительно уменьшения толщины липидного бислоя модельных липосом $\Phi X/\Phi \Gamma$ в присутствии пептида $PB1_{6-14}$, растворенного в 5% этанол- $d_6/5\%$ ДМСО- $d_6/\Phi C \overline{D}_6$, получены в результате аппроксимации спектров МУРН в программе SasView моделью "ядро—оболочка" (рис. 3а, сплошные линии). Заведомо заниженные значения толщин *T* не анализировали, поскольку для корректного извлечения информации из нейтронного эксперимента необходимо использовать смесь ДМФХ- $d54/ДМ\Phi \Gamma$ совместно с частичной заменой D₂O на H₂O и применять модель, в которой гидрофобные и гидрофильные участки (головы и углеводородные хвосты) бислоя рассматриваются как отдельные слои [27].

Рис. 3. Спектры МУРН липосом $\Phi X/\Phi \Gamma$ в присутствии и в отсутствие пептида PB1_{6–14}; точки – экспериментальные кривые, линии – теоретические спектры, полученные в программе SasView по рассчитанным параметрам липосом. Спектр $\Phi X/\Phi \Gamma_5-5$ _пеп (круги) представлен без изменений; интенсивности спектров $\Phi X/\Phi \Gamma_5-5$ (квадраты), $\Phi X/\Phi \Gamma_2-2$ _пеп (ромбы) и $\Phi X/\Phi \Gamma_2-2$ (треугольники) умножены на 3, 9 и 27 соответственно (а). Построение Крат-ки–Порода спектров из а для определения толщины липидного бислоя T (б).

Тем не менее полученный результат свидетельствует об уменьшении толщины липидного бислоя в присутствии пептида, как и данные, извлеченные из построения Кратки-Порода. Кроме того, для данной системы (ФХ/ФГ 5-5 пеп) наблюдалось значительное увеличение радиуса липосомы с 250 до 285 Å (табл. 1, рис. 4). Отметим, что интенсивность рассеяния от чистого пептида РВ16-14, растворенного в 5% этанолd₆/5% ДМСО-d₆/ФСБ (рис. 5а), меньше на 2 порядка, чем интенсивность рассеяния от липосом, в связи с чем оно не может оказывать значительного влияния на итоговый спектр рассеяния. Таким образом, наблюдаемые увеличение радиуса и уменьшение толщины ОСВ ФХ/ФГ обусловлены влиянием пептида на структуру липосом.

Одним из возможных объяснений наблюдаемых структурных изменений ОСВ ФХ/ФГ могло бы быть предположение о встраивании пептида PB1_{6–14} в липидный бислой, поскольку увеличение количества вещества в мембране приводит к увеличению внутреннего радиуса липосом. Однако высказанное предположение не может объяснить уменьшения толщины бислоя и требует более детального изучения.

Интересным является тот факт, что при добавлении пептида $PB1_{6-14}$ не наблюдалось изменений в спектрах МУРН модельных липосом $\Phi X/\Phi \Theta$ и, следовательно, детектируемых изменений структуры липосом (рис. 5б): толщина бислоя, вычисленная по построению Кратки–Порода (врезка на рис. 5б), составила ~42 Å для обеих систем. При аппроксимации кривых в программе SasView моделью "ядро-оболочка" параметры обеих систем также не различались в пределах погрешности: толщина бислоя составила 41.7 ± 0.3 и 41.6 ± 0.4 Å для липосом без пептида и с пептидом соответственно, а размер липосом со-

Таблица 1. Параметры липосом ΦХ/ΦГ (70/30), приготовленных в ФСБ; в ФСБ с 2.5%ДМСО; в ФСБ с 2.5% этанол-d₆/2.5%ДМСО-d₆ (2-2) или 5% этанол-d₆/5%ДМСО-d₆ (5-5); с пептидом PB1₆₋₁₄, растворенным в 2.5% этанол-d₆/2.5%ДМСО-d₆/ФСБ (2-2) пеп) или 5% этанол-d₆/5% ДМСО-d₆ /ФСБ (5-5) пеп)

	ФСБ	2.5% ДМСО	2-2	2-2_пеп	5-5	5-5_пеп
<i>T</i> *, Å	37.8 ± 0.9	37.9 ± 0.8	36.7 ± 0.7	35.3 ± 0.6	35.6 ± 0.9	32.1 ± 0.7
<i>T</i> , Å	32.0 ± 0.2	31.9 ± 0.2	31.2 ± 0.2	30.7 ± 0.2	30.7 ± 0.2	28.7 ± 0.2
<i>R</i> , Å	248.0 ± 2.6	251.4 ± 4.6	252.0 ± 4.5	255.8 ± 2.0	258.5 ± 4.6	285.1 ± 2.3

Примечание. *R* – внутренний радиус везикулы; *T* – толщина липидного бислоя везикулы (согласно аппроксимации в Sas-View), *T** – толщина липидного бислоя везикулы (согласно построению в координатах Кратки–Порода).





Рис. 4. Параметры липосом, рассчитанные в программе SasView. Расшифровка параметров указана в подписи к табл. 1.



Рис. 5. Спектр МУРН раствора пептида $PB1_{6-14}$ в 5% этанол- $d_6/5\%$ ДМСО- d_6/Φ СБ (а); спектры МУРН липосом $\Phi X/\Phi \Im$ в присутствии (круги) и в отсутствие (квадраты) пептида $PB1_{6-14}$ (б). Точки — экспериментальные кривые, сплошные линии — аппроксимация в программе SasView. На врезке построение кривых в координатах Кратки–Порода для вычисления толщины бислоя *T*, Å.

ставил 288.7 \pm 4.5 и 282.3 \pm 8.1 Å. Это указывает на различный характер пептид-липидного взаимодействия положительно заряженного пептида с липидными бислоями в зависимости от их состава, в частности от заряда мембранной поверхности и/или фазового состояния липидного бислоя. Следует предположить, что электростатические взаимодействия играют существенную роль в процессах адсорбции в случае взаимодействия пептида PB1_{6–14} с нейтральными (ФХ/ФЭ) липосомами или встраивания пептида в липидный бислой в случае взаимодействия пептида PB1_{6–14} с

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 66 № 6 2021



Рис. 6. Топография поверхности и распределение по размерам для ОСВ ФХ/ФГ: а, г – в ФСБ; б, д – в 5% этанол/5% ДМСО/ФСБ; в, е – ОСВ ФХ/ФГ-РВ1_{6–14} в 5% этанол/5% ДМСО/ФСБ.

анионными ($\Phi X/\Phi \Gamma$) липосомами. Кроме того, при $t = 37^{\circ}$ С система $\Phi X/\Phi \Im$ (80/20) находится в гелевой L'_{β} -фазе [28]. При этом углеводородные цепи менее подвижны, чем в случае системы $\Phi X/\Phi \Gamma$ при той же температуре, что может создавать дополнительный "барьер" для проникновения пептида внутрь липосом.

Контроль возможных морфологических изменений при взаимодействии пептида с ОСВ ФХ/ФГ осуществлялся методом АСМ. Профили высот, представленные на рис. 6 для ОСВ ФХ/ФГ в ФСБ (а), в 5% этанол/5% ДМСО/ФСБ (б) и ОСВ ФХ/ФГ-РВ1₆₋₁₄ в 5% этанол/5% ДМСО/ФСБ (в), явно свидетельствуют о сферической форме исследуемых объектов. Кроме того, полученные значения средних размеров наблюдаемых объектов, D_A , (табл. 2) из распределения числа частиц по размерам указывают на увеличение диаметра ОСВ при добавлении пептида, что хорошо согласуется с данными, полученными из аппроксимации кривых МУРН. Диаметры липосом, D = 2(R+T),ФСБ И 5% В этанол/5% $ДМСО/\Phi CБ$ равны 56.0 ± 0.6 и 57.3 ± 1.0 нм соответственно. Добавление пептида, растворенного в 5% этанол/5% ДМСО/ФСБ, к ОСВ ФХ/ФГ в ФСБ приводит к росту диаметра до 62.8 ± 0.5 нм.

Для выяснения роли электростатического взаимодействия в системе пептид–липид провели измерения ζ -потенциала для ОСВ, сформированных из нейтральных липидов ДМФХ, ДПФХ/ДПФЭ (80/20) и смеси нейтральных (ФХ) и отрицательно заряженных (ФГ) липидов ДМФХ/ДМФГ (70/30) при температуре 37°С, pH = 7.4. При добавлении положительно заряженного пептида к ОСВ, состоящего только из молекул ФХ, значение ζ изменялось незначительно: от –11.21(0.04) мВ для чистых липосом до –5.38(0.09) мВ, что может свидетельствовать о слабом пептид-липидном взаимодействии. В случае смешанной системы ФХ/ФЭ можно конста-

Таблица 2. Размерность и ζ -потенциал (ζ) для ОСВ $\Phi X/\Phi \Gamma$ в $\Phi C Б$, ОСВ $\Phi X/\Phi \Gamma$ и ОСВ $\Phi X/\Phi \Gamma$ -РВ1₆₋₁₄ в 5% этанол/5% ДМСО/ $\Phi C Б$

	ФСБ	5-5	5-5_пеп
<i>D</i> , нм	56.0 ± 0.6	57.3 ± 1.0	62.8 ± 0.5
<i>D</i> _{<i>A</i>} , нм	57.7 ± 3.1	53.5 ± 5.2	65.9 ± 7.1
ζ, мВ	-33.08 ± 0.27	-30.29 ± 0.34	-24.74 ± 0.18

Примечание. D – диаметр, полученный из данных МУРН при обработке в программе SasView, D_A – средний размер по данным ACM.

Таблица 3. ζ -потенциал (мВ) для ОСВ ФХ, ОСВ ФХ/ФЭ и ОСВ ФХ/ФГ в присутствии и в отсутствие пептида PB1₆₋₁₄ в 5% этанол/5% ДМСО/ ФСБ

	ФХ	ФХ/ФЭ	ΦΧ/ΦΓ
Без пептида	-11.21 ± 0.04	-33.47 ± 0.31	-33.08 ± 0.27
С пептидом	-5.38 ± 0.09	$+13.38\pm0.07$	-24.74 ± 0.18

тировать адсорбцию пептида на мембранной поверхности: ζ -потенциал меняет знак с отрицательного на положительный ($\zeta = -33.47(0.31)$ мВ для $\Phi X/\Phi \Im$, $\zeta = +13.38(0.07)$ мВ для $\Phi X/\Phi \Im$ -PB1_{6–14}). ОСВ, состоящие из $\Phi X/\Phi \Gamma$, являются достаточно стабильной системой ($\zeta > \pm 30$ мВ), как и в случае $\Phi X/\Phi \Im$ (табл. 3). Поскольку ζ -потенциал изменяется не существенно (табл. 2), то очевидно, что при взаимодействии пептида с мембранной поверхностью лишь небольшая часть пептида адсорбируется на поверхности мембран $\Phi X/\Phi \Gamma$, а большая часть встраивается в липидный бислой, как предполагали при анализе данных МУРН.

Наблюдаемый характер взаимодействия пептида с модельными липосомами может быть обусловлен сочетанием положительно заряженных аминокислотных остатков с гидрофобными, которые, с одной стороны, способны взаимодействовать с отрицательно заряженными головками фосфолипидов, а с другой — с гидрофобными хвостами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Данные проточной цитофлуориметрии и конфокальной микроскопии указывают на то, что FITС-меченый аналог пептида проникает внутрь клеток. Ранее на основании только сходной противовирусной активности [4] было сделано предположение [6], что немеченый пептид PB1₆₋₁₄ проникает внутрь клеток аналогичным образом. В настоящей работе на модельной системе при помощи малоуглового рассеяния нейтронов показали, что немеченый пептид способен взаимодействовать с мембранами клеток и, вероятно, проходить через липидный бислой. Важным является тот факт, что проникновение пептида PB1₆₋₁₄ в мембрану определяется исключительно свойствами мембраны и растворителя, поскольку происходит в модельной системе без участия каких-либо клеточных факторов.

Наиболее перспективной для дальнейшего изучения является модельная система липосом $\Phi X/\Phi \Gamma$ (70/30) в буфере 5% этанол-d₆/5% ДМСО-d₆, поскольку наблюдаемые изменения под действием пептида PB1₆₋₁₄ в этом случае наиболее значительные и приводят, в том числе, к существенному увеличению размера липосом. Для

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 66 № 6 2021

более комплексной характеристики транспорта пептида через мембрану следует использовать комбинацию методов МУРН, АСМ (для описания крупномасштабных перестроек, как, например, изменения размера липосом) и рефлектометрии (для получения информации о параметрах взаимодействия на более мелких масштабах, например, в каком конкретно участке липидного бислоя располагается пептид, какие надмолекулярные структуры образует и т.д.).

Использованная модельная система может быть также применена в качестве системы доставки лекарственных препаратов с возможностью контроля содержания препарата в носителе.

Работа частично поддержана государственным контрактом № 14.N08.11.0080: ФЦП "Развитие фармацевтической и медицинской промышленности Российской Федерации на период до 2020 года и дальнейшую перспективу" (эксперименты по проточной цитофлуориметрии и конфокальной микроскопии). Эксперименты по малоугловому рассеянию нейтронов выполнены на спектрометре ЮМО, реактор ИБР-2, ОИЯИ, г. Дубна (№ 2017-10-14-16-55-35, 2018-04-14-23-49-44). Измерения ζ-потенциала и АСМ проведены при финансовой поддержке гранта Полномочного представителя Румынии в ОИЯИ (приказ № 267, п. 17 от 20.05.2020).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Fosgerau K., Hoffmann T.* // Drug Discov. Today. 2015. V. 20. № 1. P. 122. https://doi.org/10.1016/J.DRUDIS.2014.10.003
- Protein-Protein Interactions: Methods and Applications. Second ed. / Eds. Meyerkord C.L., Fu H. New York: Springer New York, 2015. V. 1278. 635 p. https://doi.org/10.1007/978-1-4939-2425-7
- Миронов А.Н., Бунатян Н.Д. Руководство по проведению доклинических исследований лекарственных средств. М.: Гриф и К, 2012. 944 с.
- Matusevich O.V., Egorov V.V., Gluzdikov I.A. et al. // Antiviral Res. 2015. V. 113. P. 4. https://doi.org/10.1016/j.antiviral.2014.10.015
- 5. Егоров В.В., Забродская Я.А., Шалджян А.А. и др. Пат: RU 2695336 С1. Российская Федерация: Федеральная служба по интеллектуальной собственности. 2019. № 21. С. 1–18.
- Zabrodskaya Y.A., Lebedev D.V., Egorova M.A. et al. // Biophys. Chem. 2018. V. 234. P. 16. https://doi.org/10.1016/j.bpc.2018.01.001
- Egorov V.V., Matusevich O.V., Shaldzhyan A.A. et al. // Int. J. Pep. 2013. V. 2013. P. 370832. https://doi.org/10.1155/2013/370832
- Li Z., Agellon L.B., Allen T.M. et al. // Cell Metab. 2006.
 V. 3. № 5. P. 321. https://doi.org/10.1016/j.cmet.2006.03.007
- 9. Sun S., Zhao G., Huang Y. et al. // Sci. Rep. 2016. V. 6. № 1. P. 29145. https://doi.org/10.1038/srep29145

- 10. *Kuklin A.I., Islamov A.K., Gordeliy V.I.* // Neutron News. 2005. V. 16. № 3. P. 16. https://doi.org/10.1080/10448630500454361
- 11. *Kuklin A.I., Soloviov D.V., Rogachev A.V. et al.* // J. Phys. Conf. Ser. 2011. V. 291. № 1. P. 012013. https://doi.org/10.1088/1742-6596/291/1/012013
- Soloviev A.G., Murugova T.N., Islamov A.H., Kuklin A.I. // J. Phys. Conf. Ser. 2012. V. 351. № 1. P. 012027. https://doi.org/10.1088/1742-6596/351/1/012027
- Ostanevich Y.M. // Makromol. Chem. Macromol. Symp. 1988. V. 15. № 1. P. 91. https://doi.org/10.1002/masy.19880150107
- 14. Knoll W., Haas J., Stuhrmann H.B. et al. // J. Appl. Cryst. 1981. V. 14. № 3. P. 191. https://doi.org/10.1107/S0021889881009102
- Nawroth T., Conrad H., Dose K. // Phys. B. Phys. Condens. Matter. 1989. V. 156–157. P. 477. https://doi.org/10.1016/0921-4526(89)90708-4
- Guinier A., Fournet G. Small-angle scattering of X-rays / Eds. Mayer M.G. New York: John Wiley & Sons, Inc.,1955. 268 p.
- 17. SasView Small Angle Scattering Analysis. http://www.sasview.org/
- Feigin L.A., Svergun D.I. Structure Analysis by Small-Angle X-Ray and Neutron Scattering. New York: Springer US, 1987. 335 p. https://doi.org/10.1007/978-1-4757-6624-0

- Ujie M., Takada K., Kiso M. et al. // J. Gen. Virol. 2019.
 V. 100. № 10. P. 1345. https://doi.org/10.1099/jgv.0.001314
- Benne N., Leboux R.J.T., Glandrup M. et al. // J. Control. Release. 2020. V. 318. P. 246. https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2019.12.003
- 21. *Lee M.-T.* // Adv. Phys. X. 2018. V. 3. № 1. P. 1408428. https://doi.org/10.1080/23746149.2017.1408428
- 22. *Bonora S., Markarian S.A., Trinchero A., Grigorian K.R.* // Thermochim. Acta. 2005. V. 433. № 1–2. P. 19. https://doi.org/10.1016/j.tca.2005.02.011
- Горшкова Ю.Е. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтр. исследования. 2018. Т. 7. С. 34. https://doi.org/10.7868/S0207352818070053
- Gorshkova Y.E. // J. Optoelectron. Adv. Mater. 2015. V. 17. P. 1532.
- Gordeliy V.I., Cherezov V., Teixeira J. // Phys. Rev. E. Stat. Nonlinear, Soft Matter Phys. 2005. V. 72. № 6. P. 061913. https://doi.org/10.1103/PhysRevE.72.061913
- Горшкова Ю.Е., Горделий В.И. // Кристаллография. 2007. Т. 52. № 3. С. 560.
- Qian S., Heller W.T. // J. Phys. Chem. B. 2011. V. 115. № 32. P. 9831. https://doi.org/10.1021/jp204045t
- Kamal M.A., Pal A., Raghunathan V.A., Rao M. // Phys. Rev. E. State Nonlin Soft Matter. Phys. 2012. V. 85. № 5. Pt. 1. P. 051701. https://doi.org/10.1103/PhysRevE.85.051701
____ ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА __ КРИСТАЛЛОВ

УДК 54.03, 548.736

АНИЗОТРОПИЯ МИКРОТВЕРДОСТИ И РАЗРУШЕНИЯ КРИСТАЛЛА ЛАНГАСИТА И ЕЕ СТРУКТУРНАЯ ОСНОВА

© 2021 г. Н. Л. Сизова¹, Т. Г. Головина^{1,*}, А. Ф. Константинова¹, А. П. Дудка¹

¹ Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, Москва, Россия *E-mail: tatgolovina@mail.ru

Поступила в редакцию 01.06.2021 г. После доработки 21.06.2021 г. Принята к публикации 25.06.2021 г.

Проведено исследование анизотропии микротвердости и разрушения плоскости базиса (0001) кристалла лангасита с помощью индентирования по Берковичу при нагрузке 100 г и разных положениях индентора. Обнаружено образование "кристаллографических" микротрещин (прямых и выходящих точно из углов отпечатков) в шести направлениях, отличающихся на 60°. Высказано предположение, что структурной основой наблюдаемых особенностей образования микротрещин является наличие смешанной катионной позиции. Как следует из структурной модели мультиячейки, разломы идут в направлении полиэдров со смешанной катионной заселенностью, при этом линия разлома раздвигает элементарные ячейки разного химического состава. Проведен расчет модуля Юнга кристалла лангасита в разных кристаллографических плоскостях.

DOI: 10.31857/S0023476121060345

ВВЕДЕНИЕ

Изучением кристаллов семейства лангасита (пр. гр. *Р*321) занимаются достаточно давно [1, 2]. Эти кристаллы привлекают внимание специалистов как перспективные пьезоэлектрические материалы. Большой интерес представляют их различные физические свойства: люминесценция, фоторефракция, лазерные, упругие и пьезоэлектрические свойства [3], а также связь этих свойств со структурой кристалла. В последнее время активно исследуются мультиферроидные свойства кристаллов этого семейства [4].

Кристалл лангасита La₃Ga₅SiO₁₄ (LGS) является наиболее известным представителем, давшим имя всему семейству (пр. гр. *P*321, Z = 1; при 295 К a = 8.1652(6), c = 5.0958(5) Å). Несмотря на то что этот кристалл хорошо исследован [3], некоторые его свойства недостаточно изучены, в том числе упругие свойства LGS и их связи с его структурой.

В настоящей работе проведено исследование анизотропии микротвердости и разрушения кристалла LGS. Полученные результаты интерпретированы с помощью структурной модели мультиячейки [5]. Выполнен расчет модуля Юнга для правого и левого кристаллов LGS.

ИНДЕНТИРОВАНИЕ КРИСТАЛЛА ЛАНГАСИТА ПО БЕРКОВИЧУ

Для измерения микротвердости использовалась пластинка кристалла LGS с примесью Cr, вырезанная перпендикулярно оптической оси. Этот кристалл был выращен методом Чохральского, концентрация примеси в шихте составляла 0.1 ат. % (~7 × 10¹⁹ см⁻³) [6].

В [7, 8] изучались прочность и пластичность кристаллов LGS и их микротвердость по Виккерсу (с помощью индентора в виде четырехгранной пирамиды). Показано [7], что при индентировании плоскости базиса (0001) наблюдается образование кристаллографических трещин вдоль направлений [1010], [0110], [1100], расположенных перпенликулярно осям $\langle 11\overline{2}0\rangle$ (рис. 1a). Слеловательно, наиболее слабые связи в структуре LGS находятся между плоскостями $\{11\overline{2}0\}$. Известно [9], что полную информацию об анизотропии разрушения кристалла можно получить, если симметрия индентора совпадает с симметрией исследуемой плоскости. Симметрия индентора Берковича совпадает с симметрией плоскости базиса кристалла LGS, имеющей тройную поворотную ось. Применение такого индентора должно дать более информативную картину деформации и разрушения на этой плоскости.

Индентор Берковича представляет собой алмазную пирамиду с основанием в виде равносто-



Рис. 1. Картина индентирования плоскости (0001) кристалла лангасита: по Виккерсу [7] (а); по Берковичу при разных нагрузках на индентор: 6 - 50, B - 70, r - 100 г.



Рис. 2. Зависимость микротвердости $H_{\rm E}$ кристалла лангасита от нагрузки P при комнатной температуре (а) и от температуры T при нагрузке 150 г (б).

роннего треугольника. Грани пирамиды образуют с осью угол 76°54'. Преимуществом такой формы индентора является его остроконечность, т.е. отсутствие гребня на вершине, неизбежного для пирамид Виккерса и Кнупа, так как наличие гребня приводит к нарушению геометрического подобия отпечатков и к отклонению микротвердости от ее действительных значений [9].

Микротвердость по Берковичу ($H_{\rm b}$) плоскости базиса (0001) кристалла LGS измеряли на приборе ПМТ-3 при комнатной температуре с нагрузками P в интервале от 50 до 150 г. $H_{\rm b} = 2092 \ P/a^2$, где P – нагрузка на индентор в граммах, a – сторона индентора в микрометрах. Погрешность измерений $H_{\rm b}$ не превышала 5%. Зависимость $H_{\rm b}$ от температуры измеряли на высокотемпературном микротвердомере при P = 150 г в интервале температур от комнатной до 600°С.

Индентор Берковича ориентировали таким образом, чтобы вершины углов полученных отпечатков лежали в направлениях $\langle \overline{1}010 \rangle$. На рис. 16—1г приведены картины индентирования плоскости базиса (0001) LGS при нагрузках 50, 70 и 100 г. Каждая из полученных картин представляет собой восстановленный отпечаток индентора, ответственный за пластическую деформацию кристалла, и три трещины в направлениях $\langle \overline{1}010 \rangle$. От-

печатки индентора имеют вид равносторонних треугольников (рис. 16–1г).

На рис. 2а приведена зависимость микротвердости по Берковичу Н_Б от нагрузки Р. Величина $H_{\rm b}$ уменьшается от 13 до 7.5 ГПа при увеличении нагрузки на индентор от 50 до 150 г. Подобное изменение НБ с нагрузкой описывается нормальным размерным эффектом. В [10] нормальный и обратный размерный эффекты в хрупких кристаллах проанализированы на основе современных теорий. Показано, что модель индентирования с образованием трещин не позволяет получить значение микротвердости, не зависящее от нагрузки. Высказано предположение, что при индентировании нормальный размерный эффект связан с образованием трещин, подчиняющимся общим положениям механики разрушения, а также с упругим восстановлением отпечатка после удаления индентора. Относительная величина упругого восстановления возрастает в области малых нагрузок, а упругое восстановление отпечатка в зависимости от направления обратно пропорционально соответствующему модулю Юнга [11, 12].

Проведены эксперименты по индентированию плоскости (0001) LGS при P = 150 г в интервале температур от комнатной до 600°С. Показано, что в этом температурном интервале кристалл остается хрупким. Это подтверждают данные [7] – LGS пластически деформируется в очень узком температурном интервале вблизи температуры плавления. Зависимость микротвердости $H_{\rm b}$ от температуры приведена на рис. 26.

ИНДЕНТИРОВАНИЕ КРИСТАЛЛА ЛАНГАСИТА ПРИ РАЗНЫХ ПОЛОЖЕНИЯХ ИНДЕНТОРА БЕРКОВИЧА

Для исследования анизотропии разрушения плоскости (0001) LGS получены картины индентирования при разных положениях индентора Берковича при нагрузке P = 100 г. Сначала индентор ставили так, чтобы биссектрисы углов отпечатков были направлены по [1010], [0110], [1100], далее положение индентора меняли с шагом 30°. На рис. 3 приведены результаты данного эксперимента. Хорошо видно, что отпечатки, для которых трещины выходят точно из углов, последовательно имеют место при поворотах на 60°. Если поворачивать на другие углы, трещины есть, но они выходят не точно из углов отпечатков и направлены в сторону (не параллельны биссектрисам углов отпечатков).

Можно предположить, что трещины идут из углов отпечатков и прямо (т.е. являются "кристаллографическими"), когда ребра индентора точно "ложатся" на те направления, в которых кристалл легче всего разрушается: [1010], [0110], [1100], [1010], [0110], [1100]. Таких направлений получается шесть, и они повторяются через каждые 60°. Отметим, что в [7], где проводились измерения с помощью индентора Виккерса, найдены только три направления [1010], [0110], [1100], отстоящие друг от друга на 120°.

Если ребра индентора не попадают на указанные направления, то под влиянием напряжений около углов отпечатка кристалл разрушается и образуются трещины, направления которых не совпадают с кристаллографическими направлениями.

Различие результатов, полученных при индентировании по Виккерсу и Берковичу, возможно, связано с формой индентора. Когда индентор является пирамидой с квадратным основанием, у него есть два ребра в противоположных направлениях, и трещина может образоваться в том из них, которое "предпочтительней". А в случае индентора в виде пирамиды с треугольным основанием ситуация другая. Если один угол индентора ориентирован вдоль направления, например, [10 10], то направление [1010] будет расположено с другой стороны индентора, где нет ребра и образование трещины явно менее вероятно, чем из угла отпечатка.



Рис. 3. По периметру: картины индентирования кристалла лангасита $La_3Ga_5SiO_{14}$ по Берковичу при поворотах индентора с шагом 30°. В центре: модель структуры кристалла лангасита в виде полиэдров. Стрелки – направления разломов. Маркировка атомов: La(3e) – отдельные атомы, расположенные на осях и в центре элементарной ячейки, Ga(1a) – атомы в середине коричневых октаэдров, Ga(3f) – атомы в середине кинх тетраэдров, O – атомы в вершинах полиэдров (красные). Символы 1*a*, 3*e*, 3*f*, 2*d* обозначают положения атомов в элементарной ячейке (позиции Уайкова).

СТРУКТУРНАЯ ОСНОВА МИКРОТВЕРДОСТИ ЛАНГАСИТА

На основании измерения микротвердости и уточнения структуры кристаллов LGS предложена гипотеза структурной основы анизотропии их микротвердости и разрушения: в базовой плоскости кристалл имеет меньшую прочность в направлении смешанных катионных позиций, что при индентировании проявляется как образование предпочтительных трещин в этих направлениях. При этом сами полиэдры со смешанной катионной заселенностью не ломаются, а линия разлома раздвигает элементарные ячейки разного химического состава.

Термин "смешанная атомная позиция" означает, что есть ячейки с катионами типа A (Si в La₃Ga₅SiO₁₄) и ячейки с катионами типа B (Ga), которые некоторым образом чередуются. Однако до недавнего времени используемые в структурном анализе модели описывали такие ситуации формально, а именно как присутствие в кристалле некоего "гибридного" атома со средневзвешенной рассеивающей способностью. Очевидно,

таких атомов в природе не существует. Причина применения столь нефизических моделей кроется в вычислительных сложностях: параметры более реальных моделей будут недопустимо сильно коррелировать между собой, приводя к аварийному завершению работы программ уточнения моделей атомной структуры.

Для преодоления этой принципиальной сложности были разработаны и использованы следующие методики: увеличение объема, точности и разнообразия экспериментальных данных и их сравнение между собой [13]; использование нелинейного адаптивного МНК [14]; калибровка экспериментальных установок [15]; обработка данных с учетом большинства особенностей эксперимента; уточнение заселенностей смешанных атомных позиций методом аномального рассеяния [16].

Эти методики значительно улучшили возможности для решения некорректно поставленной [17] задачи уточнения атомной структуры кристаллов. Была предложена новая модель мультиячейки [5], которая утверждает, что при наличии в структуре смешанной атомной позиции остальные атомы в элементарной ячейке подстраиваются под свой тип катиона, формируя немного различные чередующиеся ячейки.

Все полиэдры структуры остаются плотно упакованными естественным для них способом, каждая из элементарных ячеек также оптимизирована по энергии. Неплотная стыковка и податливая разрушению связь моноячеек разного химического состава идет в направлении, совпадающем с направлением "начало координат – смешанная катионная позиция". Лангасит La₃Ga₅SiO₁₄ обладает одной смешанной катионной позицией [Ga, Si](2d) (1/3, 1/3, z) и имеет доказанную экспериментально мультиячейку из равного количества моноячеек двух типов (Ga : Si = 1 : 1) [5]. Тетраэдр 2d с сильными катионными связями является самым жестким образованием в структуре, в частности, при пьезоотклике он сдвигается как целое в отличие от искажения геометрии, которое претерпевают другие полиэдры [18]. При деформации LGS разрушение 2*d*-тетраэдра произойдет в последнюю очередь. Но между целыми Ga- и Siячейками нет такой сильной связи, более того, сочленение разных ячеек нарушает регулярность структуры и равномерно-оптимальный баланс межатомных сил. Зазор между моноячейками можно оценить как 0.001 Å [5]. Возникающие напряжения снимаются более сильными подвижками тяжелого катиона La(3e), слабо связанного с анионами в своей большой полости.

На рис. 3 показано, что в каждой элементарной ячейке имеется по два направления на 2*d*тетраэдры, вдоль которых, согласно гипотезе, предпочтительно образование трещин при индентировании. Таким образом, для всей базовой плоскости есть шесть выделенных направлений, возникающих через 60° при повороте индентора из исходного положения, при котором углы отпечатков совпадают с $\langle \overline{1010} \rangle$, что соответствует опыту (картины индентирования на рис. 3).

Германиевый аналог лангасита, лангагет La₃Ga₅GeO₁₄, также имеет одну смешанную катионную позицию 2*d* (1/3, 1/3, *z*), но мультиячейка в нем является более сложной и состоит из моноячеек двух типов, число которых неодинаково (Ga : Ge = 3 : 1).

РАСЧЕТ МОДУЛЯ ЮНГА КРИСТАЛЛА ЛАНГАСИТА

Модуль Юнга для некоторых кристаллов семейства LGS рассчитан в [19, 20]. Но в данных работах не были приведены объемные зависимости для разных направлений, численные значения для кристалла LGS, а также не показана разница между правыми и левыми кристаллами.

Для описания произвольного направления в кристалле введем единичный радиус-вектор $\mathbf{l} = (l_1, l_2, l_3)$, где

$$l_1 = \sin \theta \cos \varphi, \quad l_2 = \sin \theta \sin \varphi, \quad l_3 = \cos \theta,$$

угол ϕ отсчитывается от оси *a*, угол θ – от оси *c* (оптической оси).

Модуль Юнга для разных направлений в правом (знак "+") и левом (знак "–") кристаллах LGS можно рассчитать по формуле [21, 22]:

$$\begin{split} 1/E &= (1 - l_3^2)^2 s_{11} + l_3^4 s_{33} + l_3^2 (1 - l_3^2) (2s_{13} + s_{44}) \pm \\ &\pm 2l_2 l_3 (3l_1^2 - l_2^2) |s_{14}|, \end{split}$$

где s_{ij} — коэффициенты упругой податливости кристалла. При этом для правого и левого кристалла коэффициенты s_{14} имеют разные знаки, а знаки остальных компонент s_{ii} не меняются [23].

Результаты расчета для правого и левого кристаллов LGS показаны на рис. 4. Коэффициенты s_{ij} получены согласно [21] из значений коэффициентов упругой жесткости c_{ij} , приведенных в [24]. В плоскости, перпендикулярной оптической оси, модуль Юнга постоянен и равен E = 112.85 ГПа. Таким образом, сечение характеристической поверхности модуля Юнга плоскостью базиса (0001) представляет собой круг. Это также видно по форме отпечатков индентора (рис. 3), которые не искажены и имеют форму правильных равносторонних треугольников при любой ориентации индентора.

Если рассматривать сечения данной характеристической поверхности плоскостями, параллельными оптической оси и проходящими через начало координат, то они зависят от угла φ пово-



Рис. 4. Характеристическая поверхность модуля Юнга и ее сечения плоскостями, параллельными оптической оси и проходящими через начало координат: а – для правого, б – для левого кристалла лангасита. Индексы плоскостей указаны справа от соответствующих сечений.

рота от плоскости $XZ(ac, (01\overline{1}0))$ (рис. 4, оптическая ось на рисунках направлена вверх).

В случае левого кристалла зависимости, полученные при углах $\phi = 30^\circ$, 150°, 270°, поменяются местами с зависимостями, полученными для правого кристалла при углах 90°, 210°, 330°. Для объемной картинки это означает, что она совместится с картинкой для правого кристалла поворотом на 60°.

Таким образом, имеются шесть плоскостей, в которых величина модуля Юнга симметрична относительно оптической оси. В этом случае максимальное значение модуля Юнга имеет место в направлении, параллельном оптической оси: E == 192.8 ГПа, а минимальное — в направлении, перпендикулярном оптической оси: E = 112.85 ГПа.

Другие шесть плоскостей — это плоскости, в которых анизотропия максимальна. В этом случае максимальное значение модуля Юнга попрежнему имеет место вдоль оптической оси: $E = 192.8 \ \Gamma \Pi a$, а минимальное — в направлении под углом 64.7° к оптической оси и равно $E = 92.7 \ \Gamma \Pi a$.

При повороте от оси a на углы, не кратные 30° , получится нечто среднее между изображенными на рис. 4 картинками.

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 66 № 6 2021

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На кристалле лангасита с помощью индентирования по Берковичу проведено исследование анизотропии микротвердости и разрушения плоскости базиса (0001). Рассмотрена зависимость микротвердости LGS от нагрузки на индентор и от температуры. Показано, что образующиеся микротрещины имеют разный вид в зависимости от положения углов отпечатков индентора в плоскости (0001). Обнаружено, что в шести направлениях, отличающихся на 60°, образуются прямые микротрещины, выходящие точно из углов отпечатков.

Наблюдаемые особенности образования микротрещин при индентировании плоскости базиса (0001) кристалла LGS могут быть объяснены с привлечением структурной модели мультиячейки. Обоснована гипотеза, что кристалл имеет меньшую прочность в направлениях смешанных катионных позиций, что при индентировании проявляется как образование предпочтительных трещин в этих направлениях. При этом полиэдры со смешанной катионной заселенностью не раскалываются, а линия разлома раздвигает элементарные ячейки разного химического состава.

Проведен расчет характеристической поверхности модуля Юнга кристалла LGS и ее сечений разными кристаллографическими плоскостями. Показана разница между правым и левым кристаллами.

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН. Структурная часть работы выполнена с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН при поддержке Минобрнауки (проект RFMEFI62119X0035).

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.
- 2. 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 / Под ред. Каминского А.А. М.: Наука, 1986. С. 197.
- Marty K., Bordet P., Simonet V. et al. // Phys. Rev. B. 2010. V. 81. P. 054416. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.054416
- 5. Дудка А.П. // Кристаллография. 2017. Т. 62. № 2. С. 202. https://doi.org/10.7868/S0023476117020102
- 6. *Милль Б.В., Буташин А.В., Эллерн А.М. //* Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1983. Т. 19. № 10. С. 1715.
- Аронова А.М., Бережкова Г.В., Буташин А.В., Каминский А.А. // Кристаллография. 1990. Т. 35. Вып. 4. С. 933.
- Базалевская С.С. Дисс. "Влияние термомеханических воздействий на структуру и фазовый состав пьезоэлектрических кристаллов семейства лангасита" ... канд. физ.-мат наук. Москва, 2019. 169 с.
- 9. Григорович В.К. Твердость и микротвердость металлов. М.: Наука, 1976. 230 с.

10. Sangwal K. // Cryst. Res. Technol. 2009. V. 44. № 10. P. 1019.

https://doi.org/10.1002/crat.200900385

- 11. *Мотт Б.В.* Испытание на твердость микровдавливанием / Под ред. Берковича Е.С. М.: Металлургиздат, 1960. 338 с.
- 12. Боярская Ю.С. Деформирование кристаллов при испытаниях на микротвердость. Кишинев: "Шти-инца", 1972. 235 с.
- 13. *Дудка А.П.* // Журн. структур. химии. 2012. Т. 53. № S7. С. 8.
- 14. *Dudka A.* // J. Appl. Cryst. 2007. V. 40. P. 602. https://doi.org/10.1107/S0021889807010618
- 15. *Dudka A.* // J. Appl. Cryst. 2010. V. 43. P. 1440. https://doi.org/10.1107/S0021889810037131
- Dudka A. // J. Appl. Cryst. 2008. V. 41. P. 83. https://doi.org/10.1107/S002188980705621X
- 17. Тихонов А.Н., Арсенин В.Я. Методы решения некорректных задач. М.: Наука, 1979. 285 с.
- Araki N., Oshato H., Kakimoto K. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2007. V. 27. P. 4099. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.02.177
- Kaminskii A.A., Belokoneva E.L., Mill B.V. et al. // Phys. Status Solidi. A. 1984. V. 86. P. 345. https://doi.org/10.1002/pssa.2210860139
- Каминский А.А., Миль Б.В., Сильвестрова И.М., Ходжабагян Г.Г. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1983. Т. 47. С. 1903.
- Шувалов Л.А., Урусовская А.А., Желудев И.С. и др. Современная кристаллография. Т. 4. Физические свойства кристаллов / Под ред. Вайнштейна Б.К. и др. М.: "Наука", 1981. 496 с.
- 22. Сиротин Ю.И., Шаскольская М.П. Основы кристаллофизики. М.: Наука, 1979. 640 с.
- 23. Блистанов А.А. Кристаллы квантовой и нелинейной оптики. М.: МИСИС, 2000. 432 с.
- 24. Bohm J., Chilla E., Flannery C. et al. // J. Cryst. Growth. 2000. V. 216. P. 293. https://doi.org/10.1016/S0022-0248(00)00440-1

ПОВЕРХНОСТЬ, ТОНКИЕ ПЛЕНКИ

УДК 544.72.05

ЭФФЕКТЫ НЕУПРУГОГО РАССЕЯНИЯ ЭЛЕКТРОНОВ НА СВЕРХГЛАДКОЙ ПОВЕРХНОСТИ САПФИРА С НАНОСЛОЯМИ Au И Pt

© 2021 г. А. В. Буташин¹, А. Э. Муслимов^{1,*}, А. М. Исмаилов², В. М. Каневский¹

¹ Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, Москва, Россия ² Дагестанский государственный университет, Махачкала, Россия

> **E-mail: amuslimov@mail.ru* Поступила в редакцию 09.03.2021 г. После доработки 09.04.2021 г. Принята к публикации 12.04.2021 г.

Выполнено сравнительное исследование неупругого рассеяния электронов от сверхгладких поверхностей монокристаллов сапфира, в том числе с нанослоями золота и платины. Использовали методики спектроскопии катодолюминесценции и зондовой микроскопии, энергодисперсионного микроанализа, а также дополнительные отжиги образцов на воздухе до температуры 1200° С. Обнаружено, что под действием электронного пучка нанокристаллы золота вступают во взаимодействие с поверхностью сапфира, образуя на ней ямки травления микронного размера. На поверхности сапфира со слоями платины такие ямки травления не обнаружены. Радиолиз сапфира предполагается в качестве основной причины травления сапфира в системе Au/Al₂O₃ и повышения интенсивности ее катодолюминесценции по сравнению с чистым сапфиром. Изменения в спектрах катодолюминесценции образцов в системе Pt/Al₂O₃ связаны с расфокусировкой пучка электронов на шероховатой поверхности и со свойствами платины ингибировать радиолиз сапфира.

DOI: 10.31857/S0023476121060072

введение

Монокристаллы сапфира α-Al₂O₃ находят широкое применение в современной индустрии в качестве материала подложек, окон, лазерных и дисперсионных элементов, тиглей и т.п. Сапфировые подложки используют, в частности, при выращивании эпитаксиальных слоев полупроводников [1]. Окна из сапфира используются в печах, вакуумных установках, системах пожарной сигнализации, глубоководных камерах, авиационной технике [2, 3], т.е. там, где имеются экстремальные условия эксплуатации устройств, а также в обычной жизни как часовые "стекла". Сапфировые трубы и тигли применяются в промышленном и лабораторном оборудовании для проведения физических и химических процессов в агрессивной среде и в вакууме, при высокой температуре и т.п. Кристаллы сапфира с ионами Cr³⁺ и Ti³⁺ являются активными элементами мощных твердотельных лазеров [4-6]. В последнее время кристаллы сапфира рассматриваются как перспективный материал монохроматоров для экспериментов с использованием синхротронного излучения и рентгеновских лазеров [7, 8], а также детекторов рентгеновского излучения со сверхвысокой плотностью мощности в установках термоядерного синтеза [9]. Такое широкое применение материала обусловлено уникальным сочетанием его свойств с высокой технологичностью. Кристаллы — твердые, тугоплавкие, не растворимы в воде, не поглощают влагу из воздуха. Кроме химической стойкости кристаллы сапфира отличает сравнительно высокая радиационная стойкость [10–12]. Однако воздействие на кристаллы потоков различных ионов и электронов с энергией в диапазоне 0.2–190 МэВ приводит к генерации точечных дефектов в структуре и даже к декомпозиции соединения [13–15].

В данной работе поставлена задача обнаружения и исследования эффектов неупругого рассеяния электронов с энергией 40-70 кэВ на сверхгладкой поверхности сапфировых подложек с нанослоями с различной морфологией из золота и платины. Выбор этих благородных металлов обусловлен тем, что они не окисляются на воздухе, не взаимодействуют с сапфиром при нормальных условиях и могут быть использованы для формирования фотонных 2D-структур и электрических схем на поверхности сапфира. Что касается использованных режимов и пространственных схем воздействия электронных пучков на твердое тело, то они типичны для изучения строения образцов методами сканирующей электронной микроскопии, электронной микроскопии высокого разрешения на просвет и дифракции обратно рассеянных электронов, электронографии на просвет и отражение [16]. Обусловленная упругим рассеянием электронов дифракция от сверхгладкой поверхности кристаллов, тонких пленок и металлических покрытий в работе не рассматривается.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Образцы представляли собой сапфировые подложки базисной ориентации (0001) с односторонней химико-механической полировкой. В некоторых случаях для формирования на поверхности подложек отчетливой террасно-ступенчатой структуры их отжигали на воздухе при температуре более 1000°С в течение 1 ч [16]. Отметим, что использованные в работе монокристаллы сапфира не легировали целенаправленно хромом и титаном: их содержание в кристалле с концентрацией ~10 млн⁻¹ обусловлено содержанием примеси этих компонентов в исходной шихте. Далее на подложках сапфира с террасно-ступенчатой наноструктурой поверхности методами термовакуумного напыления (установка ВН-2000) и магнетронного напыления (установка VSE-PVD-DESK-PRO) формировали слои Au или Pt соответственно. Для этого подложку помещали в вакуумную камеру и при давлении ~10⁻⁶ мм рт. ст. на нее напыляли слои золота или платины со средними толщинами 100 и 20 нм соответственно при комнатной температуре подложки. После этого подложки с металлизированной поверхностью отжигали на воздухе (трубчатая печь Naber): с золотом – 2 ч при 800°С, с платиной – 2 ч при 1200°С. Микроскопические исследования поверхности образцов проводили на атомно-силовом микроскопе (ACM) "NtegraAura" (НТ-МДТ). Для выявления эффектов неупругого рассеяния электронов (плотность потока электронов -10^{21} см⁻²·с⁻¹. ток электронного пучка – 80 мкА) применяли спектроскопию катодолюминесценции на базе спектрофотометрического комплекса AvaSpec-ULS2048x64-USB2 (Avantes) и электронографа ЭМР-100 (ускоряющие напряжения U = 40 и 70 кВ). Для вывода излучения из колонны электронографа использовали вакуумный оптоволоконный переходник FC-VFT-UV400. Угол падения пучка электронов на плоскость подложки -45°, угол между осью оптоволоконного переходника и направлением распространения падающего пучка электронов – 90°. Использовались режимы: фокусированный электронный луч F (диаметр пятна 0.5 мм); стандартный электронный луч S (диаметр пятна 1.5 мм); расфокусированный электронный луч *RF* (диаметр пятна 3 мм).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Золото на сапфире. Отжиг сапфировых подложек с поверхностью, металлизированной золотом, привел к формированию на ней ансамблей золотых нанокристаллов (рис. 1). Очевидно, что химическое взаимодействие между поверхностью сапфира и благородными металлами Au и Pt, а также окисление этих металлов при отжиге на воздухе отсутствуют [17].

После облучения электронами композита Au/Al_2O_3 рельеф поверхности сапфировой подложки изменился радикально: в местах контакта наночастиц (**HY**) Аи с поверхностью видны отчетливые ямки травления – удлиненные, ориентированные в одном направлении. Эти изменения зафиксированы методом ACM (рис. 2).

Наблюдаемое травление поверхности сапфира в окрестности находящихся на ней НЧ Аи может быть интерпретировано следующим образом. Согласно [15] разложение кристалла сапфира при электронном облучении представляет собой процесс радиолиза, в котором преобладают межатомные взаимодействия оже-электронов между катионом Al^{3+} и анионом O^{2-} (механизм *K-F*). То есть в результате удара внешнего электрона во внутренней электронной оболочке Al(2p) иона алюминия образуется дырка. После этого один валентный электрон в O(2p) аниона O^{2-} перескакивает в эту дырку с выделением одного или двух дополнительных анионных валентных электронов кислорода. В результате анион О²⁻ превращается в положительный ион О⁺ и, находясь в газообразном состоянии, вынужден десорбироваться из кристалла сапфира, а восстановленный металлический алюминий выделяется в кристалле в виде включения или на поверхности.

Отметим, что в силу специфики электронографии кристаллов на отражение указанные процессы радиолиза сапфира происходят на поверхности и в приповерхностных слоях, и образовавшийся газообразный кислород может выделяться в вакуумированную камеру электронографа без необходимости диффундировать через решетку сапфира. По этой же причине доза облучения различных участков поверхности сапфира неоднородна: очевидно, что материал "под" и "за" НЧ Аи вообще не подвержен радиолизу, поскольку экранируется НЧ Аu.

Ямки травления сапфира явно ассоциированы с НЧ Au (рис. 2), что можно объяснить взаимодействием продуктов радиолиза сапфира – металлического алюминия у поверхности – с золотом. В богатой золотом части системы Al–Au имеется широкая область твердых растворов, существует легкоплавкое интерметаллическое соединение AlAu₄ [18]. Для образования интерметаллида AlAu₄ или интенсивной диффузии компонентов Al и Au твердого раствора требуется подогрев этого участка (до ~400–500°C [18]). Расчеты, аналогичные выполненным в [19], показывают, что использованный в настоящей работе



Рис. 1. АСМ-изображения (с различной контрастностью) нанокристаллов золота на поверхности сапфира (а). Топографические сечения отдельных нанокристаллов (б).

сфокусированный электронный пучок не может вызвать требуемый локальный нагрев для того, чтобы пошли реакции в твердой фазе между Al и Au. Форма ямок травления на поверхности сапфира (рис. 2) указывает на то, что HЧ Au сорбируют избыточный алюминий с поверхности в про-

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 66 № 6 2021



Рис. 2. АСМ-изображение (а) образца сапфира с нанокристаллами золота после облучения пучком электронов (U = 70 кВ). Топографические сечения отдельного нанокристалла золота и ямки травления (б).

цессе движения НЧ в одном направлении за счет электростатического взаимодействия положительно заряженных НЧ Аl и отрицательно заряженных НЧ Au. Мобильности НЧ металла способствует слабая адгезия между НЧ Au и сверхгладкой поверхностью сапфира [16].



Рис. 3. Спектры катодолюминесценции в режиме F (при ускоряющем напряжении 40 кВ) образца при комнатной температуре: 1 - сапфир с нанокристаллами золота, 2 - чистая поверхность сапфира.

Радиолиз кристаллов сапфира наблюдался под действием пучка электронов с энергией 200 кэВ [15]. Данную в [15] интерпретацию можно применить и в настоящей работе для экспериментов с U = 40 и 70 кВ, поскольку сечение неупругого рассеяния электронов в диэлектрической среде, вызывающее ее радиолиз, только увеличивается с уменьшением энергии электронов [20, 21]. Предлагаемая интерпретация наблюдаемых эффектов подтверждалась и ранее в экспериментах по спектроскопии катодолюминесценции композита Au/Al₂O₃ при изменении плотности пучка электронов [22]. Значительные различия наблюдаются в спектрах катодолюминесценции от исходной поверхности сапфира и поверхности с нанокристаллами золота (рис. 3): это двукратное увеличение интенсивности УФ-катодолюминесценции и катодолюминесценции в красной области спектра, обусловленной электронными переходами ионов Ті³⁺ [4–6]. Принимая во внимание обнаруженное аномальное взаимодействие нанокристаллов Аи с поверхностью сапфира при облучении пучком электронов, можно предположить, что при этом имеют место генерация и увеличение концентрации кислородных вакансий в приповерхностных слоях кристалла. Это приводит к образованию новых F⁺-центров (кислородная вакансия, захватившая один электрон) и дополнительному восстановлению ионов Ti⁴⁺ до Ti³⁺. Увеличение концентрации активных F⁺-центров и центров Ti³⁺ приводит к увеличению интенсивности катодолюминесценции (рис. 3). Что касается катодолюминесценции Cr^{3+} ($\lambda \approx 690$ нм), то изменение ее интенсивности не определяли на фоне значительных изменений полосы Ti³⁺.

Платина на сапфире. Металлизированная платиной поверхность подложек (рис. 4а) после отжига значительно "просветлилась" (рис. 4б), что



Рис. 4. АСМ-изображения поверхности образца сапфира с пленкой Рt до (а) и после (б) отжига на воздухе при 1200°С.

указывает на существенное уменьшение толщины пленки платины за счет частичной диффузии в кристалл сапфира. При этом увеличилась среднеквадратичная высота шероховатости (R_a) ее поверхности (рис. 4) с 0.46 до 6.5 нм. Проведение элементного анализа приповерхностного слоя сапфира с Pt после отжига для характеризации процессов диффузии металла в кристалле (как в [23]) не входило в задачи настоящего исследования. Однако значительное смещение (0.6 нм) R-линии Cr^{3+} в длинноволновую область в спектре катодолюминесценции композита Pt/Al₂O₃, обусловленное деформацией сжатия решетки сапфира [24], можно интерпретировать как результат диффузии крупных атомов Pt в приповерхностные слои кристалла сапфира.

Сравнение катодолюминесценции (рис. 5) исходной подложки и композита Pt/Al_2O_3 после отжига при 1200°С показывает, что у последнего резко снижается интенсивность полос, связанных с вакансиями кислорода: это полосы F^+ (340 нм), F (410 нм). Полосы бивакансий F_2^{2+} (500–600 нм)



Рис. 5. Спектры катодолюминесценции в режиме S (энергия электронов 70 кэВ) сапфировой подложки (I) и композита Pt/Al₂O₃ (2) после отжига при 1200°С.

подавлены. Интенсивность широкой бесструктурной полосы в диапазоне 650-1050 нм, которая определенно принадлежит электронным переходам ионов Ti³⁺, значительно усиливается (рис. 5).

Интерпретацию этих результатов проведем с учетом серии экспериментов по изучению катодолюминесценции сапфировых подложек со сверхгладкой поверхностью до и после высокотемпературного отжига при 1200°С в атмосферных условиях без нанесения покрытий (рис. 6). Обращает на себя внимание то обстоятельство, что на интенсивность полос люминесценции *F*центров и ионов Ti³⁺ влияет не столько отжиг образцов на воздухе, который, казалось бы, должен окислять Ti³⁺ до Ti⁴⁺ и снижать концентрацию вакансий кислорода — основу *F*-центров, сколько диаметр пятна падающего на образец пучка быстрых электронов.

Оценки показывают, что сфокусированный пучок электронов данной плотности потока может перевести все активные ионы Ti^{3+} , находящиеся в области засветки, в возбужденное состояние и, как результат, привести к выходу интенсивности катодолюминесценции в этой полосе на насыщение. При расфокусировке пучка насыщение не достигается, и количество излучающих ионов Ti^{3+} пропорционально площади сечения пучка возбуждающих катодолюминесценцию электронов. Эти доводы могут объяснить результаты экспериментов, представленные на рис. 5, 6. Что касается резкого уменьшения интенсивности катодолюминесценции F^+ -центров после отжига



Рис. 6. Спектры катодолюминесценции сапфировых подложек базисной ориентации (0001) со сверхглад-кой поверхностью, после отжига при 1200°С на воздухе (кривые 1-3) и исходных (кривые 4-6), полученные в различных режимах: 1, 4 - 40 кэВ (S), 2, 5 - 70 кэВ (RF), 3, 6 - 70 кэВ (F).

композита Pt/Al₂O₃ на воздухе при 1200°С (рис. 5), то это может быть отнесено на счет защитного действия слоя Pt на поверхности сапфира от его радиолиза и образования кислородных вакансий под воздействием пучков "быстрых" электронов [15]. Кроме этого, обусловленная наличием пленки Pt на поверхности дефокусировка электронного пучка блокирует преобразование *F*-центров в F^+ -центры, снижая интенсивность катодолюминесценции в диапазоне 340 нм [25].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы образцы сапфира с нанослоями золота и платины методом термовакуумного напыления на их поверхность слоев металла и дополнительного их отжига на воздухе. Исследована катодолюминесценция образцов сапфира, композитов Au/Al₂O₃ и Pt/Al₂O₃ с отжигом и без отжига. Обнаружено, что под действием электронного пучка в системе Au/Al₂O₃ нанокристаллы Аи вступают во взаимодействие с поверхностью сапфира, образуя на ней ямки травления микронного размера за счет декомпозиции соединения Al₂O₃ в потоке быстрых электронов. На поверхности сапфира со слоями Рt такие ямки травления не обнаружены. Изменения в спектрах катодолюминесценции в системе Pt/Al₂O₃ связаны с расфокусировкой пучка электронов на шероховатой поверхности образцов и с известными из экспериментов по электронной микроскопии свойствами Pt подавлять радиолиз сапфира.

Работа выполнена в рамках Госзадания ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН в части синтеза экспериментальных образцов, их микроскопии, и Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 20-21-00068_Росатом) в части электронографии образцов и интерпретации результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Sapphire: Structure, Technology, and Application / Ed. Tartaglia I. New York: Nova Science, 2013. 125 p.
- Guiden W., Mingfu Zh., Jiecai H. et al. // Cryst. Res. Technol. 2008. V. 43. P. 531. https://doi.org/10.1002/crat.200711066
- Rioux J., Jones C., Mandelartz M., Pluen V. // Adv. Mater. Proc. 2007. P. 31.
- 4. Maiman T.H. // Nature. 1960. V. 187. P. 493.
- 5. Moulton P. // Opt. News. 1982. V. 8. P. 9.
- Севастьянов Б.К., Багдасаров Х.С., Федоров Е.А. и др. // Кристаллография. 1984. Т. 29. Вып. 5. С. 963.
- Sergueev I., Wille H.-C., Hermann R.P. et al. // J. Synchrotron Rad. 2011. V. 18. P. 802. https://doi.org/10.1107/S090904951102485X
- 8. *Shvyd'ko Y.V.* X-Ray Optics: High-Energy-Resolution Applications. Springer, 2004. V. 98. 420 p.
- Барыков И.А., Грицук А.Н., Мещанинов С.А. и др. // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Термоядерный синтез. 2018. Вып. 1. С. 70. https://doi.org/10.21517/0202-3822-2018-41-1-70-74
- Gan F. Laser Materials. Singapore: World Scientific Publishing Co, 1995. 364 p. https://doi.org/10.1142/2192
- 11. Классен-Неклюдова М.В., Багдасаров Х.С., Беляев Л.М. и др. Рубин и сапфир. М.: Наука, 1974. 236 с.

- Справочник по лазерам / Под ред. Прохорова А.М. Т. 1. М.: Сов. радио, 1978. 260 с.
- Jardin C., Canut B., Ramos S.M.M. // J. Phys. D: Appl. Phys. 1996. V. 29. P. 2066.
- 14. *Mohanty T., Mishra N.C., Singh F. et al.* // Radiat. Meas. 2003. V. 36. № 1–6. P. 723. https://doi.org/10.1016/S0168-583X(03)01487-3
- Chen C.L., Arakawa K., Mori H. // Scripta Mater. 2010. V. 63. P. 355. https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2010.07.028
- 16. *Муслимов А.Э., Асадчиков В.Е., Буташин А.В. и др. //* Кристаллография. 2016. Т. 61. № 5. С. 703. https://doi.org/10.7868/S0023476116050143
- 17. Rapson W.S. // Gold Bull. 1979. V. 12. P. 108.
- Binary Alloy Phase Diagram / Eds. Massalski T. et al. Metals Park, Ohio: American Society for Metals, 1986. V. 1. P. 90.
- 19. *Mishra Y.K., Mohapatra S., Avasrhi D.K. et al.* // Adv. Mater. Lett. 2010. V. 1. № 2. P. 151. https://doi.org/10.5185/amlett.2010.4116
- 20. Egerton R.F. // Microsc. Res. Tech. 2012. V. 75. P. 1550. https://doi.org/10.1002/jemt.22099
- 21. *Hooly R., Brown A., Brydson R. //* Micron. 2019. V. 120. P. 25.

https://doi.org/10.1016/j.micron.2019.01.011

- 22. *Ismailov A.M., Muslimov A.E.* // Appl. Phys. 2020. № 5. P. 86.
- Gontier-moya E.G., Bernardini J., Moya F. // Acta Mater. 2001. V. 49. P. 637. https://doi.org/10.1016/S1359-6454(00)00357-8
- 24. Chijioke A.D., Nellis W.J., Soldatov A., Silvera I.F. // J. Appl. Phys. 2005. V. 98. № 11. P. 114905. https://doi.org/10.1063/1.2135877
- Ghamnia M., Jardin C., Bouslama M. // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 2003. V. 133. P. 55. https://doi.org/10.1016/j.elspec.2003.08.003

ПОВЕРХНОСТЬ, ТОНКИЕ ПЛЕНКИ

УДК 539.234

МИКРОАНАЛИЗ ПЛЕНОК SmS, ПОЛУЧЕННЫХ МАГНЕТРОННЫМ РАСПЫЛЕНИЕМ МИШЕНИ

© 2021 г. Е. Б. Баскаков^{1,*}, В. И. Стрелов¹

¹ Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, Москва, Россия *E-mail: baskak92@gmail.com

Поступила в редакцию 10.11.2020 г. После доработки 12.02.2021 г. Принята к публикации 14.02.2021 г.

Исследованы тонкие пленки SmS, полученные методом магнетронного распыления мишени SmS состава 1.3Sm : 1S. Проведен микроанализ распыляемой мишени и исследовано распределение элементов в пленке. Показано, что на расстоянии ~13 мм от края пленки при используемом магнетроне и мишени диаметром 40 мм состав напыляемой пленки соответствует составу находящейся над зоной эрозии распыляемой мишени. В остальных областях такого соответствия не наблюдается. Исследована зависимость толщины напыляемой пленки от расстояния до магнетрона. Показано, что равномерная толщина пленки ~0.43 мкм достигается в области, которая находится над зоной эрозии мишени в процессе распыления. В остальных областях пленки наблюдается градиент ее толщины.

DOI: 10.31857/S0023476121060059

ВВЕДЕНИЕ

Термовольтаический эффект, наиболее ярко проявляющийся в моносульфиде самария (SmS), заключается в возникновении термоэдс в отсутствие градиента температуры [1] и интересен возможностью создания высокоэффективного термоэлектрогенератора (ТЭГ) на его основе [2]. Термовольтаический эффект обнаруживается в объемных образцах монокристаллов [3] и поликристаллов SmS [4], тонких пленках [5, 6] и тонкопленочных структурах на основе SmS [7]. Исследование тонких пленок SmS и процессов их получения является актуальной задачей, так как использование стандартных планарных технологий микроэлектроники для создания ТЭГ на основе SmS имеет ряд преимуществ, среди которых возможность получения генератора малого размера и его дальнейшей интеграции в микроэлектронное устройство.

Тонкие пленки SmS получают различными методами, в частности взрывным испарением порошка SmS [6], импульсным лазерным осаждением [8], ионно-лучевым испарением [9] и магнетронным распылением [5, 10]. Магнетронное распыление имеет ряд особенностей, среди которых широкий диапазон толщин получаемых пленок от нанометров до микрометров при большой скорости их напыления [11]. Для получения тонких пленок SmS магнетронным распылением осаждаемые материалы можно сочетать в разных комбинациях — одновременное магнетронное распыление SmS и Sm₂S₃ [12] или одновременное магнетронное распыление Sm и Sm₂S₃ [13], однако данный подход с одновременным распылением мишеней усложняет технологию получения тонких пленок. В этой связи был выбран метод магнетронного распыления мишени SmS состава 1.3Sm : 1S для отработки технологии получения тонких пленок SmS и их исследования.

Существующие модели возникновения термоэдс в SmS не дают однозначного ответа на вопрос о механизме этого явления. В одной из основных моделей примесные ионы Sm расположены неравномерно по объему образца и могут занимать междоузлия [1]. В результате в зоне проводимости появляются дополнительные электроны, которые создают градиент концентрации и соответствующую ему ЭДС.

Цель работы — исследование однородности распределения Sm и S в тонких пленках SmS, полученных путем магнетронного распыления мишени SmS, для их возможного использования в тонкопленочных ТЭГ и уточнение механизма возникновения термоэдс в моносульфиде самария.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В процессе магнетронного распыления мишени SmS, которая является исходным материалом для получения тонких пленок, происходит ее по-



Рис. 1. Мишень 1.3Sm : 1S, используемая для магнетронного распыления.

степенное испарение. Со временем в процессе распыления на поверхности мишени возникает зона эрозии, сформированная плазмой. Для получения пленок требуемого состава (особенно при многократном напылении) необходимо знать, как происходит распыление компонентов мишени, т.е. необходим элементный анализ зоны эрозии двухкомпонентной мишени SmS, так как это дает возможность определить состав материала, распыляемого из локальной области мишени.

Для получения тонких пленок в качестве источника распыляемого вещества использована мишень SmS состава 1.3Sm : 1S диаметром 40 мм (рис. 1), полученная прессованием порошка с последующим отжигом токами высокой частоты. Порошок SmS синтезировали ампульным методом [10, 14]. Указанное соотношение компонентов выбрано из-за необходимости создания повышенной концентрации примесных межузельных ионов самария для улучшения электрофизических свойств получаемых пленок [10, 15].

Элементный анализ мишени SmS проводили в растровом электронном микроскопе (**P** \Im **M**) Jeol 6000-PLUS JCM в трех областях: в углублении зоны эрозии (область *I*), на периферии мишени (область *2*), на боковой поверхности зоны эрозии (область *3*).

Магнетронное распыление исследуемой мишени проводили в атмосфере аргона при постоянном напряжении 400 В и силе тока 280 мА в течение 30 мин на лабораторной установке вакуумного напыления ВУП-5 с предварительной откачкой до давления 10^{-3} Па. В качестве магнетронной распылительной системы использовали планарный магнетрон со сбалансированным магнитным полем.



Рис. 2. Пленка SmS, полученная на подложке ситалла распылением мишени 1.3Sm : 1S.

На рис. 2 показана пленка SmS, полученная магнетронным распылением мишени 1.3Sm : 1S на подложке из ситалла марки CT-50, состоящего из оксидов Mg, Al, Si, Ca, Ti. Точками схематично указаны области 1-8, в которых исследовали элементный состав и определяли толщину пленки. Рентгеноспектральный микроанализ пленки проводили с помощью РЭМ JSM-7401F с анализатором EDAX.

Исследования микроанализа полученной пленки SmS проводили при ускоряющем напряжении 20 кэВ, что соответствует проникновению пучка на глубину от 0.51 до 1.5 мкм. Пробег электронов рассчитывали на основе двухпотоковой модели транспорта заряженных частиц в конденсированном веществе при многократном рассеянии [16].

В процессе напыления пленки подложка была зафиксирована (процесс осуществлялся без вращения подложки) и ориентирована по отношению к магнетрону таким образом, что один ее край, отмеченный точкой I (рис. 2), был над центром магнетрона, а другой (точка δ) выходил за периметр корпуса магнетрона. Такое расположение подложки при напылении выбрано с целью нахождения радиального распределения элементов в пленке. Подложка располагалась на расстоянии 75 мм от магнетрона. Выбор расстояния обусловлен технологическими особенностями установки напыления, оно определено как среднее из допустимых 50–100 мм.

Толщину полученной пленки измеряли, получая срез в автоэмиссионном РЭМ FEI Scios с ионной пушкой. Фазовый состав пленки в области *3* (рис. 2) исследован на порошковом дифрактометре X'PERT PRO MPD, PANalytical.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты микроанализа мишени показали, что в зоне эрозии соотношение компонентов близко к исходному составу мишени: в углублении – 1.2Sm: 1S, на боковой поверхности – 1.28Sm: 1S. На периферии мишени обнаружено повышенное содержание Sm - 1.9Sm : 1S, предположительно, связанное с тем, что из зоны активного магнетронного разряда Sm попадает на периферийную поверхность мишени в процессе распыления [10]. Проведенный микроанализ также показал, что приповерхностный слой во всех исследуемых точках мишени содержит углерод и кислород. Наличие углерода связанно с технологическими особенностями использования диффузионного насоса для получения высокого вакуума, что может привести к ухудшению адгезии пленки к подложке. Кислород, содержащийся в мишени, попадает в технологическом цикле получения как исходного порошка, так и при изготовлении мишени [14]. Также возможно поверхностное окисление мишени ввиду ее пористой структуры [5].

Данные микроанализа пленки SmS представлены на рис. 3. Анализ результатов исследования показывает, что в области пленки, находящейся над центром магнетрона в процессе распыления (области 1-3), наблюдается незначительное преобладание S над Sm. В области 4, находящейся над зоной эрозии мишени в процессе распыления, состав близок к составу мишени – 1.3Sm : 1S. В остальной части пленки Sm преобладает над S. Различные соотношения концентраций Sm и S в разных областях пленки можно объяснить особенностью магнетронного распыления. При распылении мишеней сложного состава распыленные частицы могут быть не только в виде молекулярных образований, но и в виде отдельных атомов и ионов, из которых состоит вещество [11]. При частичной диссоциации распыленных молекул атомы и ионы самария и серы распределяются по высоте разряда пропорционально их мольному содержанию [10], поэтому пленка на подложке может не полностью соответствовать химическому составу мишени. При измеренной в области 8 толщине пленки 0.57 мкм регистрируют элементы, из которых состоит подложка из ситалла (рис. 3).

Проведенный рентгенофазовый анализ пленки в области 3 (рис. 4) показал, что преобладающей фазой является SmS со структурой типа NaCl, с параметром решетки 5.7 Å (Ref. code 98-065-0938), находящаяся в полупроводниковом состоянии [17]. Также обнаружены фазы Sm₂O₂S (Ref. code 98-064-7379) и Sm₁₀S₁₄O (Ref. code 98-006-9744), наличие которых обусловлено содержанием кислорода в исходной мишени. Фаза Sm₂O₂S напрямую может попадать в процессе магнетрон-



Рис. 3. Содержание элементов в исследуемой пленке SmS.

ного распыления в пленку из мишени, так как в процессе ампульного синтеза мишени используется порошок, в котором присутствует указанная фаза [10]. Присутствие Sm₂O₂S в исходной мишени также объясняет синтез фазы Sm10S14O в процессе магнетронного распыления. Из-за наличия фазы Sm₁₀S₁₄O в области З S незначительно преобладает над Sm, что согласуется с данными микроанализа указанной области. Обнаруженные оксисульфидные фазы являются нежелательными примесями в тонких пленках при создании на их основе ТЭГ. Это обусловлено прежде всего тем, что только для полупроводниковой фазы SmS обнаружен термовольтаический эффект. К уменьшению термоэлектрогенерации приводит и то, что наличие данных фаз увеличивает внутреннее



Рис. 4. Дифрактограмма тонкой пленки SmS, полученная в процессе магнетронного напыления.



Рис. 5. Микрофотографии среза пленки SmS: а – область *1*, б – область *8*.

сопротивление пленки. Для Sm_2O_2S значение удельной проводимости ниже 10^{-8} См см⁻¹ [18], для $Sm_{10}S_{14}O$, предположительно, оно может лежать в диапазоне от 10^{-3} до 10^{-2} См см⁻¹ [19], что значительно ниже удельной проводимости SmS, которая составляет ~30 См см⁻¹. Несмотря на отрицательное влияние оксисульфидных фаз, имеются результаты по термоэлектрогенерации экспериментальной ячейки ТЭГ на основе пленки SmS, содержащей кислород [5].



Рис. 6. График зависимости толщины пленки от расстояния до края подложки.

На рис. 5 показаны срезы пленки в разных областях, находящихся на разном расстоянии от магнетрона в процессе распыления. Из рисунка видно, что толщина пленки в областях, находящихся дальше от центра магнетрона, меньше. Также на срезах обозначена часть подложки из ситалла, на которую напыляли SmS.

Полученные экспериментальные данные показывают, что при магнетронном распылении мишени характерно уменьшение толщины напыляемой пленки (рис. 6) с увеличением расстояния (от области 1 к области 8) от середины края подложки (область 1), который находился над центром магнетрона. В области пленки, которая находилась над зоной эрозии мишени в процессе распыления (область 4), и в прилегающих к ней областях (области 3 и 5) наблюдается равномерная толщина пленки. Полученные результаты показывают, что без вращения подложки при магнетронном распылении мишени из SmS равномерное распределение по толщине и составу получаемой пленки достигается в достаточно узкой области, преимущественно находящейся над зоной активного магнетронного разряда.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показывают, что в процессе магнетронного распыления мишени 1.3Sm : 1S существенно не изменяется соотношение элементов мишени (Sm и S) в области, из которой наиболее интенсивно распыляется материал. Пленки SmS, полученные магнетронным распылением без вращения подложки, имеют равномерную толщину в области пленки, находящейся над зоной эрозии мишени в процессе распыления, соотношение S и Sm в этой области соответствует соотношению элементов в мишени. Предполагается также, что в целом соотношение элементов в пленке будет сохраняться при использовании разных расстояний между магнетроном и подложкой и разных магнетронных распылительных систем аналогичного типа. Для более точного определения состава пленок, получаемых при магнетронном распылении, необходим фазовый анализ различных областей пленки, что планируется провести в дальнейших исследованиях.

Авторы выражают благодарность В.В. Артемову за проведение микроанализа тонких пленок SmS и И.С. Волчкову за проведение рентгенофазовых исследований.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках Государственного задания ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН и с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" (проект RFMEFI62119X0035).

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 66 № 6 2021

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Казанин М.М., Каминский В.В., Соловьев С.М. // Журн. техн. физики. 2000. Т. 70. Вып. 5. С. 136.
- 2. Грошев И., Полухин И. // Компоненты и технологии. 2014. № 8. С. 128.
- 3. Каминский В.В., Соловьев С.М. // ФТТ. 2001. Т. 43. Вып. 3. С. 423.
- 4. Каминский В.В., Дидик В.А., Казанин М.М. и др. // Письма в ЖТФ. 2009. Т. 35. Вып. 21. С. 16.
- Стрелов В.И., Баскаков Е.Б., Бендрышев Ю.Н., Каневский В.М. // Кристаллография. 2019. Т. 64. № 2. С. 281.
- 6. *Каминский В.В., Казанин М.М.* // Физика и техника полупроводников. 2006. Т. 40. Вып. 6. С. 672.
- 7. *Каминский В.В., Казанин М.М. //* Письма в ЖТФ. 2008. Т. 34. Вып. 8. С. 92.
- 8. Тетерин П.Е., Зенкевич А.В., Лебединский Ю.Ю., Парфенов О.Е. // Научная сессия НИЯУ МИФИ. 2010. Т. 3. С. 1.
- Калинин Ю.Е., Макагонов В.А., Панков С.Ю. и др. // Вестн. Воронеж. гос. техн. ун-та. 2014. Т. 10. № 6. С. 135.

- 10. Бамбуров В.Г., Андреев О.В., Иванов В.В. и др. // Докл. РАН. 2017. Т. 473. № 6. С. 676.
- 11. *Кузьмичев А.И*. Магнетронные распылительные системы. Киев.: Аверс, 2008. 244 с.
- Huang J.E., Cao L. Y. // Rare Metal Mater. Eng. 2004. V. 3. P. 333.
- Jin P., Tazawa M., Huang J.F., Tanemura S. // J. Crystal Growth. 1998. V. 191. P. 285.
- Высоких А.С., Миодушевский П.В., Андреев П.О. // Вестн. ТГУ. 2011. № 5. С. 179.
- Каминский В.В., Васильев Л.Н., Романова М.В., Соловьев С.М. // ФТТ. 2001. Т. 43. С. 997.
- 16. *Михеев Н.Н.* // Поверхность. Рентген., синхотр. и нейтрон. исследования. 2019. № 8. С. 56.
- 17. Смирнов И.А., Оскотский В.С. // Успехи физ. наук. 1978. Т. 124. Вып. 2. С. 241.
- Llanos J., Sanchez V., Mujica C., Buljan A. // Mater. Res. Bull. 2002. V. 37. P. 2285.
- 19. *Ohta M., Hirai S., Kato H., Asahi H.* 24th Int. Conf. on Thermoelectrics. Clemson (USA), 2005. P. 178.

ПОВЕРХНОСТЬ, ТОНКИЕ ПЛЕНКИ

УДК 539.26:548.73

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПЛЕНОК, ФОРМИРУЕМЫХ НА ЖИДКОЙ СУБФАЗЕ, ПО ДАННЫМ РЕФЛЕКТОМЕТРИИ

© 2021 г. С. Б. Астафьев^{1,*}, Л. Г. Янусова¹

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

**E-mail: serge@crys.ras.ru* Поступила в редакцию 09.02.2021 г. После доработки 16.02.2021 г. Принята к публикации 16.02.2021 г.

Рассмотрены методы определения толщины тонких пленок, основанные на обработке данных рефлектометрического рассеяния. Предложен метод, использующий вейвлет-преобразование интенсивности зеркального рассеяния и не требующий никаких специальных предположений и модельных построений. Результаты расчетов толщины реальной пленки совпадают со значениями, получаемыми при помощи других известных методов определения толщин. Все рассматриваемые в работе методы реализованы в программном аналитическом комплексе BARD.

DOI: 10.31857/S0023476121060035

Одной из важнейших характеристик тонких пленок, формируемых на жидкой субфазе (пленок Ленгмюра-Блоджетт), является их толщина. Этот параметр важен как для технологического использования пленок. так и для обратной связи с изготовителем таких объектов, а также для анализа структурной организации молекул в слое пленки. При исследовании свойств пленок с использованием измерений рентгеновской рефлектометрии в качестве единственного метода определения толщины принято использовать полуэмпирический метод расчета, основанный на учете интерференционных осцилляций от общей толщины слоя (осцилляций Киссига), проявляющихся на кривой угловой зависимости интенсивности зеркального рассеяния рентгеновского луча от поверхности слоя (рефлектометрической кривой) [1]. Опуская промежуточные выкладки, приведем конечную формулу для определения толщины пленки в этом случае:

$$d = 2\pi \sqrt{\frac{m_2^2 - m_1^2}{q_2^2 - q_1^2}},$$
 (1)

где m_2 , m_1 — порядки экстремумов (минимумов) кривой $I(q_z)$, q_1 , q_2 — их координаты, q — модуль вектора рассеяния.

В программном комплексе **БАРД** – Базовый анализ рефлектометрических данных (**BARD** – Basic Analysis of Reflectivity Data) [2] – реализованы два метода определения толщины тонких пленок. Первый базируется на решении обратной задачи рефлектометрии – определении электронного профиля плотности пленки в рамках ступенчатой модели [2]. Второй метод не требует никаких дополнительных предположений и модельных построений и основывается на прямом вейвлет-преобразовании интенсивности рефлектометрического рассеяния [3].

На рис. 1 приведена рефлектометрическая кривая реальной пленки Ленгмюра—Блоджетт. На ней отмечены два соседних экстремума (минимума) осцилляций Киссига, координаты которых использовались для определения толщины пленки по формуле (1). Отметим, что в слабоупорядоченных тонких пленках удается фиксировать не более 1—3 порядков интерференционных отражений, представляющих собой малые по величине и уширенные пики, которые к тому же могут искажаться шумами различного происхождения. Это ограничивает применимость данного метода расчета.

Толщину слоя также можно оценить из модели профиля электронной плотности пленки, вычисляемой путем подгона соответствующей этой модели интенсивности рассеяния к экспериментальной кривой. Однако без предварительного знания структурной организации объекта требуется проводить поиск в несколько этапов, постепенно увеличивая количество ступеней-слоев разной плотности и добиваясь наилучшего приближения расчетной и экспериментальной кривых. При этом за толщину пленки обычно принимают среднее по всем найденным моделям значение. Чем неоднороднее пленка, тем большее количество слоев (участков с постоянной электронной плотностью) требуется для ее описания.



Рис. 1. Рефлектометрические кривые $I(q_z)$ рентгеновского рассеяния пленки на водной субфазе: экспериментальная кривая (обозначена точками) и кривая, полученная подгоном при помощи ступенчатой модели (рис. 2) профиля электронной плотности.

В настоящей работе неоднородность в поперечном сечении пленки была подтверждена невозможностью получить модельную кривую, соответствующую экспериментальной (рис. 1), используя лишь однослойную или двухслойную модели профиля.

Увеличивая количество слоев (ступеней) модели от одного до шести, удалось получить хорошее приближение, начиная с трехслойной модели (рис. 2). Однако этот процесс достаточно трудоемкий и не всегда приводит к однозначному результату.

В этом случае предлагаемый метод вейвлетпреобразования оказывается наиболее подходящим. На рис. 3 приведена картина двухмерного вейвлет-преобразования (в координатах (q_z , z)) рефлектометрической кривой (рис. 1), домноженной на параметр q_z^6 . Преобразование проводилось по формуле

$$WT(q,z) = \int W((q-q')z)I(q')q'^{6} dq'$$
(2)

с вейвлет-функцией $W(q_z, z)$ (вейвлетом Морли) в качестве базовой [3]. Координата z центра ярко выраженной "полосы максимума" и определяет толщину пленки. В табл. 1 сведены результаты определения толщины исследуемой пленки, выполненные тремя независимыми методами.

Как видно из таблицы, результирующие числовые значения толщин совпадают между собой с точностью, свойственной каждому из методов. Важно отметить тот факт, что точность определения параметра толщины (*z* в данном случае) при

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 66 № 6 2021



Рис. 2. Трехслойная модель профиля электронной плотности пленки на водной субфазе, полученная подгоном расчетной рефлектометрической кривой от модели к экспериментальной кривой: ступенчатый профиль без учета шероховатости межфазных границ (точки) и профиль, сглаженный при учете шероховатости (сплошная линия).

использовании вейвлет-преобразования повышается с уменьшением абсолютной величины *z*. Чем тоньше пленка, тем точнее расчет [4].

Совпадение расчетных значений, полученных различными независимыми методами, позволяет сделать вывод об их достоверности и о надежности предлагаемого метода. Все методы определения толщин тонких пленок, рассматриваемых в данной работе, в полной мере реализованы



Рис. 3. Двухмерное распределение вейвлет-преобразования интенсивности рассеяния $I(q_z)q_z^6$ в координатах (q_z , z) с использованием вейвлета Морли (2).

Способ вычисления	Толщина, Å	Точность, Å
Осцилляции Киссига	28.5	3.0
Вейвлет-преобразование	28.3	2.0*/4.0**
Подгонка ступенчатой	24.0/29.0/31.0	4.0
моделью (1/3/6 слоев);		
среднее значение	27.8	

Таблица 1. Результаты определения толщины пленки по данным рефлектометрии с использованием комплекса BARD

* Оценка по вейвлетограмме (рис. 3).

** Интегральная оценка точности вейвлет-преобразования [4].

в аналитическом программном комплексе БАРД (BARD) [2].

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Алиханов А.И. // Проблемы новейшей физики. Л.; М.: Гос. техн.-теоретич. изд-во, 1933. Вып. III. С. 5.
- 2. Астафьев С.Б., Щедрин Б.М., Янусова Л.Г. // Кристаллография. 2012. Т. 57. № 1. С. 141.
- 3. *Mallat S.* A Wavelet Tour of Signal Processing. San Diego, California: Academic Press, 2008. 851 p.
- 4. *Najmi A., Sadowsky J. //* Johns Hopkins APL technical digest. 1997. V. 18. № 1. P. 134.

ПОВЕРХНОСТЬ, ТОНКИЕ ПЛЕНКИ

УДК 621.315.592

САМООРГАНИЗУЮЩИЕСЯ КВАНТОВЫЕ ТОЧКИ ИЗ МАТЕРИАЛА С КОЛОССАЛЬНЫМ МАГНИТОСОПРОТИВЛЕНИЕМ La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃, ВЫРАЩИВАЕМОГО НА КРИСТАЛЛАХ MgO

© 2021 г. Е. А. Степанцов^{1,*}

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

**E-mail: stepantsov@crys.ras.ru* Поступила в редакцию 30.09.2020 г. После доработки 02.12.2020 г. Принята к публикации 03.12.2020 г.

На кристаллах MgO ориентации (100) лазерным импульсным осаждением выращены пленки в виде сверхрешеток из чередующихся слоев материала La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃, обладающего свойством колоссального магнитосопротивления, и диэлектрических слоев MgO. Определены условия роста таких пленок, которые необходимы для получения слоев La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ в виде наноостровков, представляющих собой квантовые точки. Показано, что данные наноостровки, несмотря на очень большую для эпитаксиального роста разницу в 8% в размерах элементарных ячеек осажденных материалов, характеризуются монокристаллической структурой. При этом кристаллическая решетка магнитных слоев однозначно связана по кристаллографической ориентировке с кристаллической решеткой кристалла MgO, на котором они выращивались. Помимо этого, установлено, что данные наноостровки проявляют явную тенденцию к самоорганизации с образованием кластеров, в рамках которых они образуют элементы двумерной кристаллической решетки.

DOI: 10.31857/S0023476121060400

введение

В течение прошелших 30 лет основное развитие полупроводниковой электроники происходило вследствие достижения успехов в выращивании гетероэпитаксиальных пленочных структур, таких как сверхрешетки, квантовые ямы, квантовые точки (КТ) и т.д. [1, 2]. В последнее время интенсивное развитие наблюдается в области получения спиновых сверхрешеток [3], в которых чередуются слои магнитных полупроводников, отличающихся направлением спина носителей заряда. Интерес к таким гетероструктурам связан с развитием спинтроники, предполагающей использование в качестве носителя информации не заряд электрона, как в полупроводниковой электронике, а его спин [4]. Особый интерес представляют сверхрешетки из полупроводниковых слоев, значительно различающихся по параметрам кристаллических решеток (на 5-8%). Это обусловлено тем. что в процессе их роста могут образоваться КТ [5], представляющие собой наноостровки, в которых носители заряда ограничены в пространстве по всем трем координатам. Происходит это вследствие того, что при превышении толщиной слоев некоторого критического значения наблюдается изменение морфологии роста этих слоев. А именно, релаксация напряжений на межфазных границах осуществляется в результате коагуляции материала с образованием малодефектных наноостровков. Помимо этого, в таких сверхрешетках наблюдается возникновение порядка во взаимном расположении данных объектов, находящихся как в плоскости отдельных слоев, так и в различных слоях. Изменение эффективной толщины этих слоев в сверхрешетке приводит к трансформации строения наноостровков от неупорядоченной конфигурации к самоорганизованным комплексам КТ. Наиболее известным примером такого поведения является упорядочение при эпитаксиальном росте сверхрешеток типа Ge/Si и InAs/GaAs [6, 7].

Самоорганизующиеся КТ наблюдались и нашли широкое применение в электронике при использовании полупроводниковых материалов. В то же время такие структуры на основе других проводящих, но не полупроводниковых материалов, например материалов, обладающих колоссальным магнитосопротивлением, до настоящего времени не синтезировались. Подобные структуры представляют по меньшей мере научный интерес, так как самоорганизованные КТ из такого материала, учитывая его специфику, как и в случае с полупроводниками, могли бы проявить новые, характерные только для них электрические и магнитные свойства. Это обусловливает цель настоящей работы — создание сверхрешеток с самоорганизованными квантовыми точками из материала с колоссальным магнитосопротивлением, а именно из La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ ОБРАЗЦОВ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ

Для выращивания сверхрешеток на основе окс металлической проводимостью сила La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃, обладающего свойством колоссального магнитосопротивления, использованы подложки из кристаллов MgO. Эти кристаллы куплены в коммерческой организации, в которой они выращивались из расплава гарнисажным способом. Структурное совершенство этого материала характеризовалось плотностью дислокаций $\sim 1 \times 10^{6} \, {\rm cm}^{-2}$ и присутствием малоугловых дислокационных стенок в количестве 10 см⁻². При изготовлении подложек для выращивания эпитаксиальных пленок в виде сверхрешеток кристаллы MgO подвергались кристаллографической ориентировке рентгенодифракционным методом с выведением кристаллографической плоскости (100). Параллельно данной грани кристаллы разрезались алмазной пилой на квадратные пластинки толщиной 1.0 мм и обтачивались по бокам под размер $10.0 \times 10.0 \text{ мм}^2$ также параллельно плоскостям типа {100}. Кристаллические заготовки для получения из них подложек, пригодных для осаждения эпитаксиальных пленок, подвергались химико-механической полировке по заказу на коммерческом предприятии.

Пленки La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ выращивались на данных подложках методом лазерного импульсного осаждения [8, 9]. В качестве залечивающих слоев. разделяющих слои этого магнитного материала, использовались пленки MgO, которые выращивались по той же методике и в одном процессе. С этой целью использовано импульсное УФ-излучение эксимерного лазера частотой 10 Гц с длиной волны 248 нм KrF для поочередного облучения вращающихся мишеней стехиометрического состава, соответственно La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ и MgO. В результате такого облучения в окрестности поверхности мишеней образовывались плазменные факелы. У их вершин размещалась подложка, приклеенная серебряной пастой к резистивному нагревателю. Непосредственно перед началом лазерного осаждения в той же камере, что и для выращивания пленок, подложка в течение одного часа отжигалась в вакууме ~1 × 10⁻⁸ мбар при температуре 800°С. Это осуществлялось в связи с тем, что кристаллы MgO отличаются высокой гигроскопичностью. В контакте с атмосферой их полированные поверхности активно адсорбируют из окружающей среды пары воды с образованием гидроксидной пленки. Отжигом осуществлялось ее удаление. После окончания вакуумного отжига камера заполнялась кислородом до давления 0.1 мбар и температура нагревателя с подложкой снижалась до 730°С.

Непосредственно на поверхность подложки путем лазерной абляции от керамической мишени стехиометрического состава La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ осаждался слой этого материала со скоростью 0.01 нм за один импульс до получения эффективной толщины в 1 нм, что достигалось за 100 импульсов. После этого от другой керамической мишени состава MgO при тех же условиях и при той же скорости осаждения выращивался слой оксида магния эффективной толщиной 9 нм. Скорость осаждения заранее определялась в результате выращивания монослойных и не очень тонких пленок La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃, а также MgO делением их толщин на количество сделанных импульсов при их осаждении. Таким образом, определялась эффективная толщина пленки, соответствующая каждому лазерному импульсу. При осаждении многослойных пленок толщины всех слоев задавались количеством таких импульсов по соответствующей мишени.

Оба типа слоев выращивались в едином процессе, без разгерметизации рабочей камеры. Описанная процедура осаждения повторялась 10 раз с образованием 10 одинаковых по толщинам пар слоев, образующих периодическую гетероструктуру. Для исследования морфологии слоев $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ с помощью атомно-силового микроскопа (**ACM**) на поверхность сверхрешетки осаждался 11-й, последний слой этого материала, который оставался незакрытым слоем MgO. Смена мишеней в позицию под облучение лазерным импульсом проводилась автоматически. Промежуток времени между осаждениями всех слоев не превышал 0.1 с. Общая толщина пленок на всех образцах составляла 100 нм.

По окончании лазерной абляции камера заполнялась кислородом до давления 1 × 10³ мбар и подложка с осажденной на нее пленкой охлаждалась со скоростью 10°С в минуту. Данные параметры осаждения слоев обоих типов были выбраны по следующей причине. В предшествующих исследованиях по выращиванию монослойных пленок La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ на подложках MgO ориентации (100), а также монослойных пленок MgO на таких же подложках, но на которых предварительно были выращены монокристаллические пленки La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃, было установлено, что при таких условиях пленки La_{0 7}Ca_{0 3}MnO₃ и MgO вырастают монокристаллическими. Это дает основание полагать, что слои La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ и MgO в описанных многослойных гетероструктурах также должны быть монокристаллическими.

935

Морфология поверхности исследовалась с помощью ACM Solver фирмы Park Scientific Instrument в прерывистом контактном режиме.

Кристаллическая структура выращенных пленок изучалась на четырехкружном рентгеновском дифрактометре Philips X'Pert. При этом использовалось рентгеновское излучение с длиной волны 0.154 нм, которое генерировалось от трубки с медным анодом и отфильтровывалось в монохроматоре 4хGe(220), выполненном по схеме Бартельса. Использовались две методики рентгенодифракционного исследования, а именно θ —2 θ - и ϕ -сканирование, описанные в [10].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1а в качестве примера представлен полученный с помощью АСМ снимок поверхности пленки, осажденной на подложке из кристалла MgO ориентации (100) в виде периодической гетероструктуры из чередующихся один за другим 11 слоев La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ и 10 слоев MgO. При этом первый слой, выращенный на подложке, также как и последний, были из La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃. Этот верхний слой, как и все другие слои La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃, представлял собой не сплошную пленку, а имел островковое строение (рис. 1а). При этом диаметр данных островков ~40 нм. Оценка профилометрических кривых, снятых при получении на АСМ снимка, представленного на рис. 1а, показала, что высота островков составляла ~10 нм. На рис. 16 представлен тот же снимок, на котором белыми окружностями выделены участки с наноостровками, расположенными по отношению друг к другу закономерным образом. Видно, что количество наноостровков в каждом таком кластере варьируется от двух до семи. Упорядоченность выражена в том, что, во-первых, расстояние между центрами ближайших (соседних) наноостровков одинаково, а именно равно 70 нм. Во-вторых, воображаемые линии, соединяющие их центры, либо параллельны, либо перпендикулярны друг другу, т.е. образуют квадратную решетку на локальном уровне.

Структура такой пленки без верхнего слоя $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$, содержащая только 10 пар слоев $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ и MgO, была изучена методом рентгеновской дифракции в режиме малоуглово-го θ —2 θ -сканирования, результаты которого представлены на рис. 2. На кривой видно, что при значениях углов 2 θ , равных 1.7°, 2.5° и 3.3°, наблюдаются три больших пика, отстоящих друг от друга на один и тот же угол, а именно на 0.8°. Между ними просматриваются восемь пиков меньшей высоты, относящихся к толщинным биениям. Такое строение рентгеновской кривой свидетельствует о том, что пленка представляла собой сверхрешетку из периодически повторяю-

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 66 № 6 2021



Рис. 1. АСМ-изображение наноостровков из $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$, выращенных на сверхрешетке из 11 слоев $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ и 10 слоев MgO: а – без выделения областей, включающих самоорганизованные квантовые точки; б – с выделением белыми окружностями кластеров из упорядоченно расположенных наноостровков.

щихся 10 одинаковых пар слоев. В аналогичных пленках, в которых эффективная толщина слоев La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ была меньше 1 нм, данная периодичность на рентгеновских кривых не проявлялась.

При больших углах 20, как это представлено на рис. 3, θ -2 θ -сканирование показало наличие на рентгеновской кривой пиков, соответствующих кристаллографическим плоскостям семейств (*N*00) подложки из MgO и слоям La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ пленки. Отражения слоев MgO пленки не могли быть выявлены, поскольку они должны сливаться с более интенсивными пиками MgO подложки. На рис. 3 представлен фрагмент такой кривой, соответствующий диапазону углов 20 от 42.5° до 48.0°. На рисунке видны два пика, относящиеся к отражениям второго порядка (200) MgO подложки при 2 θ = 42.9° и (200) La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ слоев пленки при 2 θ = 46.9°.



Рис. 2. Кривая рентгеновского θ -2 θ -сканирования, снятая при малых значения углов 2 θ от сверхрешетки из слоев La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ и MgO.

На рис. 3 представлены две рентгеновские кривые, получение которых отличалось только интенсивностью рентгеновского излучения. Два измерения проводили потому, что эффективные слои магнитного материала были очень тонкими, и для их выявления необходимо было использовать очень большие интенсивности. Фиксировать пики подложки, которые должны быть на много порядков интенсивнее, при таких же условиях измерения не представлялось возможным в связи с опасностью повреждения рентгеновского детектора. Ось ординат, соответствующая кривой с резко выраженным пиком (200) La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃, на графике расположена с левой стороны. Пик магнитного материала содержит со стороны меньших углов ступеньку. Ее наличие, по-видимому, связано с присутствием аналогичной ступеньки на пике подложки, что свидетельствует о наличии в ней малоугловой дислокационной стенки в области θ —2 θ -сканирования.

Рентгенодифракционное исследование описанных пленок по методу ф-сканирования, проведенное в брэгговских условиях отражения от плоскостей типов (220) MgO (20 = 62.31°) и (110) $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ (2 θ = 32.61°), показало, что у обеих кривых наблюдаются по четыре разнесенных друг от дуга на 90° пика и по азимуту все они попарно совпадают. Этот результат вместе с данными по $\theta - 2\theta$ -сканированию, которое зафиксировало наличие пика (200) La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃, свидетельствует о том, что, несмотря на островковый характер слоев La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃, материал этих островков имеет монокристаллическую структуру. Помимо этого, кристаллическая решетка островков жестко связана с кристаллической решеткой подложки. Это выражается в том, что плоскость (100) на-



Рис. 3. Кривая рентгеновского θ -2 θ -сканирования, снятая при значениях углов 2 θ в диапазоне 42.5°-48.0° от сверхрешетки из слоев La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ и MgO.

ноостровков перпендикулярна поверхности подложки, а в плоскости межфазной грницы их кристаллографические направления (100) взаимно параллельны.

Тот факт, что близко расположенные друг к другу островки проявляют тенденцию к самоорганизации в упорядоченные кластеры, как это показано на рис. 1, по-видимому, объясняется большим рассогласованием кристаллических решеток MgO и La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃. Параметры их элементарных ячеек - 0.421 нм у MgO и 0.364 нм у La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ в квазикубической установке – отличаются на 8.2%. Вследствие этого в плоскости их межфазных границ, аналогично описанным в [6-8] случаям сверхрешеток Ge/Si на подложках (001) Si, а также lnAs/GaAs на подложках (100) GaAs, возникают внутренние напряжения высокого уровня. Они делают энергетически невыгодным рост вдоль поверхности зародышевых наноостровков при превышении некоторой критической величины их диаметра. В случае осаждения чередующихся пар слоев La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃/MgO сверхрешетки на кристалле (100) MgO для наноостровков из La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ критический диаметр, как отмечалось, оказался равным 40 нм. Слои из MgO создавались сплошными, поскольку специально для этого при осаждении их толщину обеспечивали на порядок большей величины по сравнению с эффективной толщиной магнитного материала. Очевидно, что, если внутренние напряжения настолько большие, что останавливали дальнейший рост наноостровков La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃, то они должны распро-

страняться на значительные расстояния в подложке и слоях MgO за пределами наноостровков, как в плоскости межфазных границ, так и в перпендикулярном им направлении. Оба материала характеризуются кубической структурой, но упругость материала как свойство даже для таких высокосимметричных кристаллов отличается высокой анизотропией. Из этого следует, что поля внутренних напряжений вокруг наноостровков должны не только соответствовать кубической симметрии, но и состоять из периодически сменяющих друг друга областей растягивающих и сжимающих напряжений в радиальных направлениях. На рис. 4а представлено схематическое изображение полей упругих напряжений сжатия (черные лепестки) и растяжения (серые лепестки) в плоскости межфазной границы. Кружок в центре данной схемы отображает наноостровок. Если сближать две такие картинки, то становится очевидным, что существуют такие конфигурации их взаимного расположения, при которых области растягивающих напряжений одного наноостровка совмещаются с областями сжимающих напряжений второго, как это представлено на рис. 4б. В этом случае поля упругих напряжений разного знака должны в той или иной степени гасить друг друга и этим обусловливать энергетическую выгоду именно такого взаимного расположения наноостровков по сравнению с другими вариантами. При этом чем ближе друг к другу приближаются наноостровки, тем в большей степени их поля напряжений разного знака совмещаются и, соответственно, гасят друг друга. Это обусловливает возникновение движущей силы, направленной на сближение данных островков. В то же время, как это изображено на рис. 4в, при чрезмерном уменьшении расстояния между островками возникает конфигурация, при которой области упругих напряжений одного знака одного островка проникают через области противоположного знака второго островка и внедряются в области упругих напряжений одноименного знака. В силу энергетических положений это должно приводить к возникновению силы отталкивания островков друг от друга. Из описанной модели взаимодействия следует, что наноостровки должны приблизиться друг к другу только на вполне определенное, оптимальное расстояние и на этом зафиксировать свое взаимное расположение. Если в окрестности одного наноостровка, т.е. в поле его упругих напряжений, возникли и стали разрастаться не один, а несколько зародышей, то в результате описанного взаимодействия их полей друг с другом данные островки должны образовать двумерную упорядоченную периодическую структуру, подобную схематически представленной на рис. 4г.

Рассмотренная модель, во-видимому, схематически объясняет механизм образования класте-



Рис. 4. Схематичное изображение полей упругих напряжений сжатия и растяжения: а – вокруг индивидуального островка; б – вокруг двух островков, расположенных оптимально по конфигурации; в – вокруг двух островков, расположенных оптимально по конфигурации, но чрезмерно близко; г – вокруг четырех самоорганизованных островков, образующих элементарную ячейку двумерной периодической решетки.

ров, которые состоят из нескольких (от двух до семи) наноостровков, самоорганизованных в элементы упорядоченной двумерной решетки, как это представлено на рис. 16. Причина, по которой на поверхности рассматриваемого образца присутствует большое количество наноостровков, не выстроившихся в упорядоченную периодическую структуру, вероятно, состоит в том, что расстояние до их ближайших соседей превышает протяженность действия их полей упругих напряжений. Не очень частые случаи, когда данное расстояние достаточно мало, но, несмотря на это, самоорганизации не произошло, можно объяснить тем, что наноостровок на стадии своего зародышеобразования попал на какой-либо вышедший на поверхность структурный дефект, например дислокацию. Закрепившись на нем, данный зародыш утратил подвижность и, как следствие, возможность участия в какой-либо самоорганизации. Как отмечалось в методической части, кристаллы MgO, на которых осаждались рассматриваемые пленки, выращивались гарнисажным способом, который не позволял получать кристаллы MgO с низкой, менее 10^6 см⁻², плотностью дислокаций. Данная величина являлась усредненным значением по всей площади поверхности подложек. Вероятно, что локально в них присутствовали небольшие участки со значительно более низкой плотностью дислокаций, и именно там реализовывались возможности для самоорганизации наноостровков. Помимо этого, процессу самоорганизации препятствовало то, что осаждение слоев пленки происходило при относительно высоком давлении остаточного газа кислорода, а именно при 0.1 мбар, что в значительной степени ограничивало атомную подвижность осаждаемых материалов по поверхности. Понизить величину этого давления не представлялось возможным, поскольку при использовании метода лазерного импульсного осаждения стехиометрический состав пленки обеспечивается при проведении процесса только в очень узком диапазоне давления газа.

Тем не менее полученные результаты демонстрируют принципиальную возможность синтеза самоорганизующихся в виде упорядоченной двумерной решетки КТ из неполупроводниковых материалов, а именно из материала с колоссальным магнитосопротивлением – La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃. По-видимому, при использовании для создания малодислокационных полложек кристаллов MgO, по крайней мере с плотностью дислокаций не выше 10^4 см⁻², а также при осаждении слоев пленки при более низких давлениях, например методом молекулярно-лучевой эпитаксии, можно ожидать включения в процесс самоорганизациии практически всех КТ и получения из них сплошной двумерной решетки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что на поверхности кристаллов MgO кристаллографической ориентации (100) возможно выращивание сверхрешеток из парных слоев типа $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3/MgO$ с образованием квантовых точек материала с колоссальным магнитосопротивлением, $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$. Установлено, что данные точки представляют собой наноостровки диаметром 40 нм. Материал наноостровков имеет монокристаллическое строение, а их кристаллическая решетка по кристаллографической ориентации однозначно связана с кристаллической решеткой подложки из MgO. Показано, что ~15% наноостровков самоорганизованы в элементы двумерной периодической квадратной решетки с параметром элементарной

ячейки 70 нм и сгруппированы в кластеры размером от двух до семи штук.

Автор выражает благодарность главному научному сотруднику Физико-технологического института РАН А.А. Ломову за предоставление возможности проводить эксперименты на его оборудовании по осаждению тонких пленок и атомносиловой микроскопии их поверхности.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Chang L.L., Esaki L., Howard W.E., Ludeke R. // J. Vac. Sci. Technol. 1973. V. 10. P. 11. https://doi.org/10.1116/1.1317919
- 2. Esaki L., Tsu R. // IBM J. Res. Dev. 1970. V. 14. P. 61.
- Von Ortenberg M. // Phys. Rev. Lett. 1982. V. 49. P. 1041. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.49.1041
- 4. *Prinz G.A.* // Science. 1998. V. 282. P. 1660. https://doi.org/10.1126/science.282.5394.1660
- Madhukar A., Xie Q., Chen P., Konkar A. // Appl. Phys. Lett. 1994. V. 64. P. 2727. https://doi.org/10.1063/1.111456
- Mo Y.-W., Savage D.E., Swartzentruber B.S., Lagally M.G. // Phys. Rev. Lett. 1990. V. 65. P. 1020. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.65.1020
- Moison J.M., Houzay F, Barthe F. et al. // Appl. Phys. Lett. 1994. V. 64. P. 196. https://doi.org/10.1063/1.111502
- Grundmann M., Ledentsov N.N., Heitz R. et al. // Phys. Status Solidi. B. 1995. V. 188. P. 249. https://doi.org/10.1002/pssb.2221880122
- 9. Brorsson G., Olsson E., Ivanov Z.G. et al. // J. Appl. Phys. 1994. V. 75. № 12. P. 7958. https://doi.org/10.1063/1.356557
- Степанцов Е.А., Казаков С.М., Беликов В.В. и др. // Кристаллография. 2013. Т. 58. № 5. С. 735. https://doi.org/10.7868/S0023476113050159
- 11. Степанцов Е.А., Казаков С.М., Беликов В.В. и др. // Кристаллография. 2014. Т. 59. № 5. С. 809. https://doi.org/10.7868/S002347611405018X

ПОВЕРХНОСТЬ, ТОНКИЕ ПЛЕНКИ

УДК 539.23

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ SZO-ПЛЕНОК, ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВЫМ ИСПАРЕНИЕМ

© 2021 г. В. В. Привезенцев^{1,*}, А. П. Сергеев¹, А. А. Фирсов¹, Е. Е. Якимов², Д. В. Иржак²

¹ ФНЦ "НИИ системных исследований РАН", Москва, Россия

² Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН, Черноголовка, Россия

**E-mail: v.privezentsev@mail.ru* Поступила в редакцию 05.12.2020 г. После доработки 05.02.2021 г. Принята к публикации 05.02.2021 г.

Исследованы состав, структура, свойства и вольт-амперные характеристики (BAX) слоистой структуры, состоящей из двух напыленных методом электронно-лучевого испарения пленок SiO₂ толщиной 50 нм, между которыми напылялась пленка Zn толщиной 10–50 нм. Эти структуры отжигались на воздухе при температурах от 300 до 400°C с шагом 50°C в течение 30 мин. Использовалась сэндвич-система расположения электродов (золотых и платиновых). Установлено, что после напыления на поверхности образца сформировались зерна из SiO₂ размером 50–100 нм. По мере отжига в образце формируется кристаллическая кубическая фаза ZnO с ориентацией (111). После отжига при 400°C в образце зафиксированы кластеры ZnO с характерным экситонным излучением на длине волны 384 нм, при этом на поверхности образцов размер зерен увеличивается до 100–200 нм. Для SZO-пленок, отожженных при 400°C, получены BAX с гистерезисом.

DOI: 10.31857/S0023476121060278

введение

В настоящее время резистивное переключение, индуцированное электрическим полем, изучается во многих материалах [1–3]. Оперативная память (ReRAM) на основе металлооксидных материалов наряду с простой геометрией и широким выбором таких материалов (NiO, TiO_x, HfO₂) показала высокое быстродействие, в том числе высокую скорость переключения в несколько наносекунд, низкий рабочий ток порядка наноампер, масштабируемость в нанометровом диапазоне и потенциальную память в несколько бит [4–6]. В частности, было показано, что тонкие пленки из аморфного SiO_x, легированного Zn (так называемые SZO-пленки), являются перспективными материалами благоларя совместимости их технологии с КМОП-технологией [7]. Обнаружено, что такие пленки могут иметь различные вольт-амперные характеристики (ВАХ) от диодной до мемристорной в зависимости от концентрации нанокластеров (**HK**) Zn или ZnO_x и изменения постоянного напряжения, приложенного K устройству. В качестве причины такого поведения было предложено наличие в оксиде кремния НК Zn или ZnO_x, т.е. скоплений дефектов, содержащих Zn [8]. В связи с изложенным выше возникает необходимость исследования тонких пленок SiO_x, легированных Zn, их свойств и BAX с эффектом запоминания. Отметим, что оксид кремния является широко используемым материалом в микроэлектронике, а оксид цинка — это материал с широкой запрещенной зоной, равной 3.37 эВ, что может обеспечить более высокое сопротивление для повышения стабильности устройств. Устройства ReRAM на основе SZOпленок уже были продемонстрированы, и отмечен возможный прыжковый механизм проводимости в состоянии с низким сопротивлением [9].

В настоящей работе исследованы пленки из оксида кремния с примесью цинка, полученные электронно-лучевым испарением и последующим отжигом в окислительной атмосфере при повышенных температурах.

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследованы состав, структура, свойства и ВАХ слоистой структуры, состоящей из двух напыленных методом электронно-лучевого испарения аморфных пленок SiO₂ толщиной 50 нм, между которыми напылялась пленка Zn толщиной, которая варьировалась от 10 до 50 нм. Затем эти структуры отжигали в окислительной атмосфере (на воздухе) в диапазоне температур от 300 до 400°C с шагом 50°C в течение 30 мин. Для исследования BAX полученных пленок создавали



Рис. 1. РЭМ-ВЭ (а) и РЭМ-ОРЭ (б) изображения пленок SiO₂ с примесью цинка после напыления.

сэндвич-электроды из напыленного золота или платины.

Структура поверхности была исследована с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) СОХЕМ в режимах вторичной электронной эмиссии (ВЭ) и обратно рассеянных электронов (ОРЭ). Для идентификации полученных фаз использовали рентгенофазовый анализ (РФА), исследования проводили на дифрактометре Bruker D8 DISCOVER с вращающимся медным анодом. Рентгеновское излучение коллимировалось зеркалом Гебеля и последовательно расположенными вертикальной и горизонтальной щелями Солера. Визуализация и характеризация полученных в пленке оксида кремния НК проводились методом катодолюминесценции (КЛ). Исследования проводили с помощью РЭМ JSM 6490 с использованием системы MonoCL3 с решеткой 300-850 нм и разрешением не хуже 2 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования поверхности на растровом электронном микроскопе. На рис. 1 представлены РЭМ-ВЭ (а) и РЭМ-ОРЭ (б) изображения пленок SiO₂ после напыления. На рис. 1а показан топологический контраст, где яркие пятна соответствуют выступам, а темные области углублениям. На этом изображении на поверхности пленки SiO_2 видны яркие пятна размером в пределах 50— 200 нм, т.е. это частицы на поверхности оксида кремния (выступы). На рис. 16 приведено РЭМ-**ОРЭ-изображение** так называемого *Z*-контраста (по массе элемента), когда более яркие места соответствуют элементу с большим атомным весом (более сильной эмиссии электронов). На этом изображении на поверхности пленки SiO₂ контраст слабый, т.е. зернистая структура поверхности образца состоит из частиц основной матрицы SiO₂, однако возможно, что они содержат некоторое количество цинка.

На рис. 2 приведены РЭМ-ВЭ (а) и РЭМ-ОРЭ (б) изображения поверхности пленки SiO₂ с приме-

сью цинка после отжига на воздухе при 400°С в течение 30 мин. Согласно рис. 2а характер изображения в данном режиме исследования практически не изменился по сравнению с рис. 1а, однако размер кластеров стал несколько больше и составляет 100—200 нм. Характер изображения на рис. 26 тоже не изменился по сравнению с рис. 16, однако контраст стал несколько слабее. По-видимому, зерна на поверхности образца состоят из элементов основной матрицы, т.е. SiO₂. Уменьшение контраста на рис. 26 по сравнению с рис. 16 может означать уменьшение содержания цинка в зернах на поверхности образца после отжига.

Катодолюминесценция. Исследование поверхности образца методом РЭМ-ВЭ показало, что его поверхность достаточно однородна и лишена ярко выраженных особенностей. На образцах $SiO_2-Zn-SiO_2$, исследованных после отжига при 400°С в течение 30 мин, была проведена съемка в режиме совмещения сигнала ВЭ и КЛ в панхроматическом режиме, когда регистрируется суммарная интенсивность видимого света, испускаемого каждой точкой образца [10]. При этом были обнаружены особенности (светящиеся объекты) в виде областей с характерным размером в несколько микрон, расположение которых не коррелирует с электронно-микроскопическим изображением поверхности на рис. За.

Из рис. За видно, что поверхность образца гладкая и без выраженных особенностей. Следовательно, светящиеся кластеры на рис. Зб находятся внутри образца в приповерхностном слое. Учитывая, что ускоряющее напряжение в РЭМ составляет 15 кэВ, можно заключить, что эти светящиеся кластеры находятся на глубине не более 2 мкм. Из-за особенностей образца и специфики экспериментальной установки измерить спектр свечения КЛ конкретного кластера не представилось возможным. Однако были получены нормированные спектры КЛ области площадью 100 × × 100 мкм², которая изображена на рис. 3 в виде квадрата.

Спектр *A* (рис. 4) снят для пленки ZnO, полученной описанным выше методом электронно-



Рис. 2. РЭМ-ВЭ (а) и РЭМ-ОРЭ (б) изображения пленок SiO₂ с примесью цинка после напыления и отжига на воздухе при 400°С.

лучевого испарения мишени из ZnO. На нем выделяется пик КЛ на длине волны 384 нм, отвечающий за экситонную рекомбинацию в оксиде цинка [11], а широкий пик на этом спектре с максимумом около длины волны 520 нм связан с наличием дефектов, обычно связанных с вакансиями кислорода [12].

Спектр *В* (рис. 4), относящийся к пленке SiO₂, демонстрирует люминесценцию в области образца, в которой при КЛ отсутствуют обнаруженные выше кластеры свечения, и показывает люминесценцию чистого SiO₂, полученного используемым методом.

Спектр *C* (рис. 4) отожженной структуры $SiO_2-Zn-SiO_2$ получен с достаточно большой площади образца ($100 \times 100 \text{ мкm}^2$) (рис. 3). Из него следует, что ранее обнаруженные кластеры свечения в панхроматическом режиме действительно состоят из оксида цинка, о чем свидетельствует характерная линия экситонного свечения на длине волны 384 нм. Образование фазы оксида цинка происходит, вероятно, из-за того, что при отжиге полученной структуры $SiO_2-Zn-SiO_2$ связи Si-O в оксиде кремния могут разрываться, и освобожденный в результате кислород может продиффундировать к пленке Zn и провзаимо-



Рис. 3. РЭМ-ВЭ-изображение поверхности образца (а) и соответствующее ему изображение КЛ (б) в панхроматическом режиме.

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 66 № 6 2021

действовать с ней с образованием оксида цинка ZnO. Возможно участие в реакции образования оксида цинка кислорода, проникшего в образец из окружающей атмосферы при отжиге. Отсутствие дефектного свечения на рассматриваемом спектре KЛ можно объяснить либо суперпозицией свечения от фаз SiO₂ и ZnO, либо тем, что в процессе получения новых слоев SZO-композита происходит температурный отжиг, влияющий как на внутренние, так и на поверхностные дефекты.

Рентгенофазовый анализ. На рис. 5 представлены рентгеновские дифрактограммы. Видно, что по мере увеличения температуры отжига на рентгенодифракционных кривых при угле $2\theta = 36.3^{\circ}$ появляется дифракционный пик. Отсутствие других дифракционных пиков в исследованном угловом диапазоне свидетельствует о наличии высоко ориентированной кристаллической фазы. Это означает, что кристаллиты исследованного





Рис. 4. Спектры катодолюминесценции: A – пленка ZnO, B – пленка SiO₂, C – структура SiO₂–Zn–SiO₂ после отжига при 400°С.



Рис. 5. Дифрактограммы пленок SiO₂, легированных Zn: 1 – после напыления; после отжига при температуре *t*: 2 - 300, 3 - 350, $4 - 400^{\circ}$ C.

материала ориентированы таким образом, что условие Брэгга на всем угловом диапазоне измерений выполняется только для одной системы кристаллографических плоскостей. Такое может быть только в том случае, если эти плоскости сориентированы в кристаллитах в одном направлении. Следовательно, кристаллическая фаза является высоко ориентированной. Наиболее близкими по значению угла Брэгга к наблюдаемому пику являются отражения от Zn (002) и от фазы ZnO (101) со структурой вюрцита [13]. Также данный пик можно приписать отражению ZnO (111) с кубической структурой цинковой обманки [14]. Отсутствие иных дифракционных пиков, кроме наблюдаемого, затрудняет идентификацию синтезированной кристаллической фазы по данным рентгеноструктурного анализа. Размер области когерентного рассеяния, рассчитанный по формуле Дебая-Шеррера [15, 16], составляет 50 нм для всех образцов, в результате отжига в которых появляется дифракционный пик при $2\theta = 36.3^{\circ}$.

Вольт-амперные характеристики. На отожженных SZO-пленках с кластерами ZnO были получены BAX с петлей гистерезиса. Одна из таких характеристик представлена на рис. 6. На ри-



Рис. 6. ВАХ образца после отжига при 400°С.

сунке видно, что ВАХ имеет гистерезис как при прямой полярности (+ на верхнем электроде), так и при обратной полярности напряжения. Поскольку ВАХ снимали при комнатной температуре, то возможными механизмами переноса заряда в данном случае могут быть токи, ограниченные объемным зарядом, прыжковая проводимость и механизм Пула–Френкеля [17]. Однако точное установление механизма переноса заряда в настоящее время затруднительно и требует дополнительных исследований, в частности установления структуры уровней захвата и прилипания в полученных SZO-пленках и их роли в формировании формы ВАХ полученных пленок с эффектом гистерезиса.

выводы

Методом электронно-лучевого испарения с последующим отжигом в окислительной атмосфере получены SZO-пленки толщиной 100— 150 нм.

После создания структуры SiO₂–Zn–SiO₂ на поверхности образцов зафиксированы частицы оксида кремния размером 50–100 нм, содержащие некоторое количество цинка.

После отжига структуры в окислительной среде при температуре 400°С в течение 30 мин размер кластеров на поверхности образцов увеличился до 100—200 нм. Зерна на поверхности образца состоят из SiO_x , в них отмечено уменьшенное содержание цинка по сравнению с состоянием после напыления и до отжига.

Методом катодолюминесценции проведены визуализация и характеризация кластеров ZnO размером ~10 мкм в отожженных SZO-пленках.

Рентгенодифракционные исследования позволили установить, что при изменении температуры отжига от 300 до 450°С в образцах появляется высоко ориентированная монокристаллическая фаза, которую можно идентифицировать как металлический цинк или оксид цинка со структурой вюрцита либо цинковой обманки, размер кластеров составляет 50 нм.

Для SZO-пленок, отожженных при 400°С, получены BAX с эффектом гистерезиса.

Работа выполнена в рамках госзадания ФГУ "ФНЦ НИИСИ РАН" № 0065-2019-0003 (АААА-А19-119011590090-2) и госзадания ФГБУН ИПТМ РАН № 075-00920-20-00.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Yang J.J., Strukov D.B., Stewart D.R. // Memristive devices for computing. Nature Nanotechnology, Supplementary Information, 2013. www.nature.com/naturenanotechnology.
- Tripathi S.K., Kaur R., Rani M. // Solid State Phenomena. 2015. V. 222. P. 67. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.222.67
- Advances in Memristors, Memristive Devices and Systems / Ed. Vaidyanathan S., Volos C. // Studies in Computational Intelligence. Springer series. 2017. V. 701. 511 p.

https://doi.org/10.1007/978-3-319-51724-7

- Russo U., Ielmini D., Cagli C., Lacaita A. // IEEE Trans. on Electron Devices. 2009. V. 56. P. 186. https://doi.org/10.1063/1.3081401
- Lee M.H., Kim K.M., Kim G.H. et al. // Appl. Phys. Lett. 2010. V. 96. P. 152909. https://doi.org/10.1063/1.3488810

- He W., Sun H., Zhou Y. et al. // Sci. Rep. 2017. V. 7. Art. 10070. https://doi.org/10.1038/s41598-017-09413-9
- Litton C.W., Collins T.C., Reynolds D.S. // Zinc Oxide Material for Electronic and Optoelectronic Device Application. Wiley. Chichester. 2011. 386 p.
- Chang K.-C., Tsai T.-M., Zhang R. et al. // Appl. Phys. Lett. 2013. V. 103. P. 083509. https://doi.org/10.1063/1.4819162
- Huang J.-S., Yen W.-C., Lin S.-M. et al. // J. Mater. Chem. C. 2014. V. 2. P. 4401. https://doi.org/10.1039/C3TC32166E
- 10. Спивак Г.В., Петров В.И., Антошин М.К. // Успехи физ. наук. 1986. Т. 148. С. 689.
- Morkoc H., Ozgur U. // Zinc oxide: fundamentals, materials and device technology. John Wiley & Sons. 2000. 488 p.
- Vanheusden K., Seager C.H., Warre W.L. et al. // Appl. Phys. Lett. 1996. V. 68 (3). P. 403. https://doi.org/10.1063/1.116699
- 13. *Rusu D.I., Rusu G.G., Luca D. //* Acta Physica Polonica. 2011. V. 119. P. 6.
- Snedeker L.P., Risbud A.S., Masala O. et al. // Solid State Sci. 2005. V. 7. P. 1500. https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2005.08.020
- Scherrer P. // Göttinger Nachrichten Gesell. 1918. V. 2. P. 98. http://www.digizeitschriften.de/dms/resolveppn/?PID=GDZPPN002505045
- Patterso A. // Phys. Rev. 1939. V. 56 (10). P. 978. https://doi.org/10.1103/PhysRev.56.978
- 17. Ламперт М., Марк П. // Инжекционные токи в твердых телах / Пер. с англ. М.: Мир, 1973. 416 с.

_____ НАНОМАТЕРИАЛЫ, __ КЕРАМИКА

УДК 548.31

МОРФОЛОГИЯ, ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ НА ОСНОВЕ ФЕРРИТА ГАЛЛИЯ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО СГОРАНИЯ

© 2021 г. Н. И. Снегирёв^{1,*}, С. С. Старчиков¹, И. С. Любутин¹, Ю. Л. Огаркова¹, М. В. Любутина¹, Ч.-Р. Линь²

¹ Институт кристаллографии им А.В. Шубникова ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, Москва, Россия ² Факультет прикладной физики Национального университета Пиндуна, Пиндун, Тайвань

> **E-mail: niksnegir@yandex.ru* Поступила в редакцию 03.06.2020 г. После доработки 03.06.2020 г. Принята к публикации 11.06.2020 г.

Наночастицы феррита галлия синтезированы методом химического сгорания. Методами электронной микроскопии, рентгеновского анализа и мессбауэровской спектроскопии изучены морфология частиц, их фазовый состав и магнитные свойства. Установлено, что частицы имеют железосодержащие фазы Fe_3O_4 , $FeGa_2O_4$, $FeGaO_3$ и α -Fe. Для основной фазы $FeGa_2O_4$ установлено катионное распределение по тетраэдрическим и октаэдрическим кристаллографическим позициям в виде $(Fe_{0.78}^{2+}Ga_{0.24}^{3+})$ и $[Fe_{0.28}^{2+}Ga_{1.78}^{3+}]$ соответственно. Материалы на основе ферритов галлия (Fe,Ga)₃O₄ могут быть использованы в современных биомедицинских технологиях.

DOI: 10.31857/S0023476121060357

ВВЕДЕНИЕ

Наноразмерные частицы (**HY**), обладающие выраженными магнитными свойствами, представляют значительный интерес в качестве функционального материала для их применения в различных отраслях науки и техники [1]. Такие частицы могут быть использованы для адресной доставки лекарственных средств как контрастные вещества в магниторезонансной томографии, а также для локальной лечебной гипертермии [1, 2].

Особый интерес для исследователей представляют наноматериалы на основе магнетита Fe_3O_4 . что связано с особенностями его кристаллической и магнитной структуры [3, 4]. Магнетит принадлежит к семейству ферритов со структурой так называемой обращенной шпинели (пр. гр. $Fd\overline{3}m$) [5]. В кубической решетке, которая формируется анионами кислорода О²⁻, в междоузлиях размещаются катионы железа Fe³⁺ и Fe²⁺. При этом катионы железа могут быть окружены либо четырьмя анионами кислорода, образуя тетраэдрическую позицию (А), либо шестью анионами кислорода, образуя октаэдрическую позицию [B]. В обращенной шпинели позиции (А) заселяются лишь катионами Fe³⁺, тогда как в позициях [B] размещаются катионы Fe³⁺ и Fe²⁺.

С точки зрения магнитной структуры Fe_3O_4 является ферримагнетиком с высоким значением температуры Нееля $T_N \approx 850$ К [6, 7]. Магнитные моменты ионов железа в (*A*)- и [*B*]-подрешетках магнетита упорядочены антиферромагнитно, и результирующая намагниченность возникает изза того, что позиции [*B*] содержат в 2 раза больше ионов железа, чем позиции (*A*). Таким образом, формируется некомпенсированный магнитный момент.

Уникальной особенностью магнетита Fe_3O_4 является так называемое превращение Вервея, которое связано с фазовым переходом при температуре $T_V \approx 125$ К. Ниже T_V симметрия кристаллической структуры магнетита понижается до моноклинной и описывается пр. гр. *Сс.* При этом число неэквивалентных кристаллографических позиций увеличивается до 16 для ионов Fe^{3+} и до 8 для ионов Fe^{2+} [8]. Это сопровождается значительным изменением электронных свойств магнетита [7–9].

Важное прикладное значение имеют материалы, которые могут быть получены на основе магнетита путем замещения части ионов железа другими катионами. Большой интерес представляет исследование ферритов состава (Fe,Ga) $_3O_4$ с высокой концентрацией парамагнитных ионов же-



Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма образца наночастиц феррита галлия.

леза [10]. За счет обменного взаимодействия между ионами железа частицы системы (Fe,Ga)₃O₄ могут обладать большим значением намагниченности и сравнительно высокой точкой магнитного перехода [11]. Установлено, что феррит FeGa₂O₄ имеет кристаллическую структуру обращенной шпинели, при этом ионы Fe²⁺ и Ga³⁺ могут занимать как тетраэдрические (А), так и октаэдрические [В]-позиции [12]. Изменение катионного распределения по позициям (A) и [B] позволяет в широком диапазоне варьировать магнитные, магнитооптические, резонансные, люминесцентные и другие свойства галлиевого феррита FeGa₂O₄ [9-12]. Недавние исследования НЧ этого феррита показали перспективность их практического применения [9, 10].

В настоящей работе синтезированы НЧ феррита галлия стехиометрического состава Fe_{1.5}Ga_{1.5}O₄. Для этой цели использован состав кристаллобразующих компонент с увеличенным содержанием ок-

Таблица 1. Элементный состав наночастиц в образце по данным энергодисперсионного анализа для различных областей поверхности, указанных на рис. 2a

Область сканирования	О, мас. %	Fe, мас. %	Ga, мас. %	
1	15.20	47.32	37.48	
2	17.74	40.14	42.12	
3	16.05	48.97	34.98	
4	15.63	42.73	41.64	
5	20.69	41.03	38.28	
6	17.19	45.26	37.55	
Среднее	17.08 ± 2.01	44.24 ± 3.53	38.67 ± 2.73	
значение				
			•	

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 66 № 6 2021

сида железа по сравнению с составами, применявшимися при синтезе FeGa₂O₄ [10]. Исследованы фазовый состав, морфология поверхности и магнитные свойства полученных НЧ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Наночастицы на основе феррита галлия синтезированы методом химического сгорания по технологии, развитой в [9, 10]. Соотношение кристаллобразующих компонент при синтезе было выбрано для получения стехиометрического состава Fe₁₅Ga₁₅O₄. Морфологию поверхности образца исследовали путем ее сканирования растровым и просвечивающим электронными микроскопами (РЭМ и ПЭМ). Фактическое соотношение химических элементов определено методом энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС). Рентгенофазовый анализ (РФА) выполнен методом порошков на дифрактометре Rigaku Multiflex MF2100 (Cu K_{α}). Мессбауэровские спектры получены в геометрии поглощения при температурах 298 и 90 К на спектрометре MS-1104Em с использованием радиоактивного источника Co⁵⁷(Rh). Источник находился при комнатной температуре. В качестве калибровочного образца использовался стандартный поглотитель из тонкой фольги α-Fe.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Все рефлексы на рентгеновской дифрактограмме (рис. 1) хорошо описываются отражениями от плоскостей, характерными для кристаллической структуры обращенной шпинели. Наблюдается незначительное отклонение дифракционных максимумов от положений, приведенных в [13] для магнетита Fe_3O_4 . Очевидно, что это связано с искажением решетки при замещении части ионов железа ионами галлия. Средний размер частиц, вычисленный по формуле Шеррера, составляет 44 нм.

На рис. 2 приведены РЭМ-изображения полученного образца НЧ феррита галлия. Его поверхность представляет собой сложную неоднородную структуру, состоящую из отдельных пористых включений с характерными размерами порядка 10 мкм. Для различных областей сканирования, показанных на рис. 2а, проведен ЭДСанализ элементного состава НЧ.

По результатам ЭДС-анализа (табл. 1) установлено, что реальный состав образца отклоняется от расчетных значений, которые для ожидаемой стехиометрии $Fe_{1.5}Ga_{1.5}O_4$ должны быть следующими: 33.18 мас. % Fe, 41.46 мас. % Ga и 25.37 мас. % О. Вероятно, это связано с наличием нескольких фаз в образце.

Изображения НЧ, полученные с помощью ПЭМ, показаны на рис. 3. Частицы имеют не-

СНЕГИРЁВ и др.



Рис. 2. РЭМ-изображения наночастиц на основе феррита галлия в различном масштабе; номерами обозначены области образца, с которых получены данные ЭДС-анализа.

правильную форму, но сравнимый между собой размер.

Данные мессбауэровской спектроскопии подтвердили наличие нескольких фаз оксидов железа в этом образце. Как видно на рис. 4, мессбауэровские спектры НЧ при температурах 297 и 90 К состоят из сложной композиции нескольких компонент, принадлежащих ионам железа в магнитно упорядоченном и в парамагнитном состояниях. Компьютерная обработка показывает, что с достаточной точностью ($\chi^2 = 1.82$) мессбауэровские спектры могут быть описаны суперпозицией трех секстетов (S1, S2, S3) от магнитно упорядоченных атомов железа и трех дублетов (D1, D2, D3), от атомов железа в парамагнитном состоянии. Параметры сверхтонкой структуры спектров приведены в табл. 2.

При комнатной температуре параметры магнитных компонент S1 и S2 характерны для ионов железа в фазе магнетита Fe₃O₄ [14]. Компонента S1 связана с ионами Fe³⁺ в тетраэдрических позициях (A) магнетита, а компонента S2 – с ионами Fe²⁺ и Fe³⁺ в октаэдрических [B]-позициях. При комнатной температуре между ионами Fe²⁺ и Fe³⁺ в позициях [B] происходит быстрый электронный обмен, и усредненная валентность железа в этих узлах может быть представлена как Fe^{2.5+}. Поэтому мессбауэровские спектры, как правило, не



Рис. 3. ПЭМ-изображения наночастиц на основе феррита галлия в различном масштабе.

различают отдельных валентных состояний Fe^{2+} и Fe^{3+} в [*B*]-узлах магнетита.

Ниже T_v симметрия кристаллической структуры магнетита понижается [8] и мессбауэровский спектр содержит 24 магнитных секстета с близкими параметрами сверхтонкого взаимодействия [15]. На экспериментальном спектре (рис. 4) ли-



Рис. 4. Мессбауэровские спектры наночастиц на основе феррита галлия, полученные при 297 и 90 К. Точками показаны экспериментальные значения, сплошная линия – результат аппроксимации.

<i>Т</i> , К	Компоненты спектра			δ, мм/с (±0.005)	ε, мм/с (±0.01)	<i>H_{hf}</i> , кЭ (±1)	Г, мм/с (±0.01)
297	<i>S</i> 1	Fe ₃ O ₄	${\rm Fe}^{3+}(A)$	0.256	0.02	488	0.31
	<i>S</i> 2		$Fe^{3+} + Fe^{2+} [B]$	0.669	0.01	456	0.44
	<i>S</i> 3	α-Fe	1	0.000	0.00	329	0.34
	<i>D</i> 1	FeGa ₂ O ₄	$Fe^{2+}[B]$	1.02	2.73		0.52
	D2		${\rm Fe}^{2+}(A)$	0.929	1.16		0.83
	<i>D</i> 3	FeGaO ₃	Fe ³⁺	0.30	0.64		0.49
90	<i>S</i> 1	Fe ₃ O ₄	$Fe^{3+} + Fe^{2+}$	0.399	0.01	507	0.52
	<i>S</i> 2			0.760	-0.16	457	2.21
	<i>S</i> 3	α-Fe	1	0.120	0.00	337	0.31
	D 1	FeGa ₂ O ₄	${\rm Fe}^{2+}$ [<i>B</i>]	1.155	2.92		0.48
	D2		${\rm Fe}^{2+}(A)$	1.06	2.19		0.99
	<i>D</i> 3	FeGaO ₃	Fe ³⁺	0.450	0.60		0.69

Таблица 2. Параметры сверхтонкой структуры мессбауэровских спектров наночастиц на основе феррита галлия

Примечание. δ – изомерные сдвиги, ε – квадрупольные сдвиги/расщепления, *H*_{hf} – величины эффективных магнитных полей на ядрах, Γ – ширины резонансных линий.

нии от фазы магнетита имеют небольшую интенсивность, для которой становится существенным статистический разброс экспериментальных точек. В этой связи для аппроксимации спектра Fe₃O₄ при 90 К было достаточно двух магнитных секстетов S1 и S2. Их параметры представлены в табл. 2. Каждый из этих секстетов отвечает одновременно группе различных неэквивалентных позиций железа в Fe_3O_4 как в (*A*), так и в [*B*]-подрешетках. Значения изомерных и квадрупольных сдвигов, а также сверхтонких магнитных полей в этом случае носят усредненный характер по группе позиций [15]. По интенсивности линий мессбауэровских спектров было установлено, что относительный объем фазы магнетита Fe₃O₄ в исследованном образце составляет 5.1 мас. %.

Как следует из табл. 2, параметры сверхтонкого взаимодействия для магнитной компоненты S3 мессбауэровского спектра при температурах 297 и 90 К характерны для фазы металлического железа α -Fe (пр. гр. Im3m). Установлено, что относительный объем этой фазы составляет 7.6 мас. %. Вероятно, появление α -Fe в составе образца может быть связано с отжигом частиц в потоке H_2/Ar в процессе синтеза.

Парамагнитные компоненты D1 и D2 по своим параметрам (табл. 2) характерны для двухвалентных ионов железа и схожи со спектрами HЧ состава FeGa₂O₄ [9, 10]. Это дает возможность связать дублеты D1 и D2 с ионами Fe²⁺ в октаэдрическом [*B*] и тетраэдрическом (*A*) кислородном окружении соответственно в фазе FeGa₂O₄. По мессбауэровским спектрам установлено, что эта фаза является основной, и ее относительная концентрация в образце составляет 80.0 мас. %. Относительные интенсивности линий дублетов *D*1 и *D*2 при комнатной температуре равны 39.8 и 15.5%. Это дает возможность установить катионное распределение по (*A*) и [*B*]-позициям в фазе FeGa₂O₄ в следующем виде: (Fe²⁺_{0.72}Ga³⁺_{0.28}) [Fe²⁺_{0.28}Ga³⁺_{1.72}]O₄.

Параметры мессбауэровского спектра для дублета *D*3 соответствуют ионам трехвалентного железа Fe³⁺ и характерны для фазы FeGaO₃ с кубической кристаллической структурой (пр. гр. $Fd\overline{3}m$), исследованной в [9, 10]. Относительный объем фазы FeGaO₃ в образце установлен равным 7.3 мас. %.

Отметим, что при понижении температуры с 297 до 90 К наблюдается почти двукратное увеличение параметра квадрупольного расщепления ε для дублета *D*2 (рис. 4, табл. 2). Величина параметра ε зависит от энергии взаимодействия квадрупольного момента ядра с градиентом электрического поля (ГЭП) [16]. Источником ГЭП может служить как несферическое распределение в пространстве валентных электронов атома, так и заряды ионов, окружающих мессбауэровское ядро [16]. В рассматриваемом случае изменение ε для компоненты *D*2 при понижении температуры может быть связано с эффектом Яна—Теллера, который вносит дополнительный вклад в несферическое распределение в по

 $3d^6$ -электроны, находящиеся на верхнем энергетическом уровне ионов Fe²⁺ в тетраэдрических позициях в структуре FeGa₂O₄, являются ян-теллеровскими [17], и они распределены по e_g^3 и t_{2g}^3 орбиталям [10]. Согласно эффекту Яна–Теллера из-за тенденции к спонтанному искажению кислородного тетраэдра локальная симметрия вблизи ионов железа понижается [17]. Это приводит к расщеплению e_g^3 -уровня. В этом случае электронам энергетически выгодно занимать d_z^2 -орбиталь при искажениях типа c/a < 1 и $d_{x^2-y^2}$ -орбиталь при искажениях типа c/a > 1 (*с* и *a* – параметры искаженной решетки) [17]. Такая электронная конфигурация ведет к несферическому распределению в пространстве валентных электронов атома и, соответственно, к изменению величины ГЭП на ядре Fe²⁺ по сравнению с первоначальным состоянием.

Отметим, что по данным рентгеновского анализа в синтезированных НЧ содержатся только шпинельные фазы. Из данных мессбауэровской спектроскопии следует, что такими фазами являются Fe_3O_4 , $FeGa_2O_4$ и $FeGaO_3$. Фаза α -Fe не была обнаружена РФА, вероятно, из-за большого количества запрещенных отражений для кубической структуры Im3m [18].

выводы

Установлено, что наночастицы феррита галлия, синтезированные при соотношении исходных компонент Fe_{1.5}Ga_{1.5}O₄, содержат ряд железосодержащих фаз: Fe_3O_4 , $FeGa_2O_4$, $FeGaO_3$ и α -Fe. Все фазы оксидов железа имеют кристаллическую структуру типа шпинели. Доминирующей (около 80 мас. %) является фаза FeGa₂O₄. Для этой фазы установлено распределение катионов железа и галлия по тетраэдрическим и октаэдрическим кислородным позициям ($Fe_{0.72}^{2+}Ga_{0.28}^{3+}$) [Fe²⁺_{0.28}Ga³⁺_{1.72}]О₄. Обнаружено, что при понижении температуры ян-теллеровские ионы Fe²⁺ в фазе FeGa₂O₄ вызывают искажения тетраэдрических полиэдров, что приводит к понижению их локальной симметрии. Наноматериалы на основе феррита галлия могут иметь важное применение в новых высокотехнологичных областях.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Guo T., Lin M., Huang J. et al. // J. Nanomater. 2018. V. 2018. P. 7805147. https://doi.org/10.1155/2018/7805147
- 2. *Huang C.C., Yeh C.S., Ho C.J.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2009. V. 11. № 30. P. 6331. https://doi.org/10.1021/jp037427n
- 3. *Stephen Z.R., Kievit F.M., Zhang M.* // Mater. Today. 2011. V. 14. № 7–8. P. 330. https://doi.org/10.1016/\$1369-7021(11)70163-8
- 4. *Guo S., Li D., Zhang L. et al.* // Biomaterials. 2009. V. 30. № 10. P. 1881.
- https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2008.12.042
- 5. *Fleet M.E.* // Acta Cryst. B. 1981. V. 37. № 4. P. 917. https://doi.org/10.1107/S0567740881004597
- Goya G.F., Berquó T.S., Fonseca F.C. // J. Appl. Phys. 2003. V. 94. № 5. P. 3520. https://doi.org/10.1063/1.1599959
- 7. *Белов К.П.* // Успехи физ. наук. 1993. Т. 163. № 5. С. 53. https://doi.org/ UFNr.0163.199305c.0053
- Senn M.S., Wright J.P., Attfield J.P. // Nature. 2012. V. 481. № 7380. P. 173. https://doi.org/10.1038/nature10704
- 9. Lyubutin I.S., Starchikov S.S., Gervits N.E. et al. // J. Phys. Chem. C. 2016. V. 120. № 44. P. 25596. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b07928
- 10. *Lyubutin I.S., Starchikov S.S., Gervits N.E. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2016. V. 18. № 32. P. 22276. https://doi.org/10.1039/C6CP03009B
- 11. *Ghose J.* // J. Solid State Chem. 1989. V. 79. № 2. P. 189.

https://doi.org/10.1016/0022-4596(89)90265-X
12. *Ghose J., Hallam G.C., Read D.A.* // J. Phys. C: Solid State Phys. 1977. V. 10. № 7. P. 1051.

- https://doi.org/10.1088/0022-3719/10/7/014
- Khollam Y.B., Dhage S.R., Potdar H.S. et al. // Mater. Lett. 2002. T. 56. № 4. P. 571. https://doi.org/10.1016/S0167-577X(02)00554-2
- 14. Lyubutin I.S., Lin C.R., Korzhetskiy Y.V. et al. // J. Appl. Phys. 2009. V. 106. № 3. P. 034311. https://doi.org/10.1063/1.3194316
- Kezníček R., Chlan V., Štěpánková H. et al. // Phys. Rev. B: Condens. Matter. 2017. V. 96. № 19. P. 195124. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.96.195124
- 16. *Wertheim G.K.* Mössbauer effect: principles and applications. N.Y.: Academic Press, 2013. 116 p.
- 17. *Krupička S.* Physik der Ferrite und der verwandten magnetischen Oxide. Prag.: Springer-Verlag, 2013. 780 p.
- Swanson H.E. Standard X-ray diffraction powder patterns. Wash.: US Department of Commerce, National Bureau of Standards, 1953. 90 p.
_____ НАНОМАТЕРИАЛЫ, ____ Керамика

УДК 616-073.756.8; 666.3

ВЛИЯНИЕ СПЕКТРА РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА РЕЗУЛЬТАТ ТОМОГРАФИЧЕСКОЙ РЕКОНСТРУКЦИИ ПОРИСТЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МЕМБРАН

© 2021 г. М. В. Григорьев¹, Ю. С. Кривоносов^{2,*}, А. В. Бузмаков², М. В. Чукалина^{2,4}, В. Е. Асадчиков², В. И. Уваров³

¹ Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН, Черноголовка, Россия ² Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, Москва, Россия ³ Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, Черноголовка, Россия ⁴ Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет),

Долгопрудный, Россия

**E-mail: Yuri.S.Krivonosov@yandex.ru* Поступила в редакцию 22.12.2020 г. После доработки 29.04.2021 г. Принята к публикации 29.04.2021 г.

Метод рентгеновской микротомографии применяется для реконструкции внутренней морфологической структуры объектов без их разрушения. Изучено влияние условий томографического эксперимента и предобработки проекционных данных на результаты расчета морфологических параметров пористой керамической мембраны SiC. Проанализированы такие параметры, как пористость, удельная поверхность, средний размер зерен матрикса и пор. Продемонстрирована взаимосвязь между степенью фильтрации полихроматического излучения и значениями морфологических параметров, рассчитываемых по бинаризованному изображению. Показано, что использование процедуры автоматической γ-коррекции синограмм позволяет повысить качество реконструкции и точность расчетных значений морфологических параметров. Продемонстрировано соответствие рассчитанных значений пористости и размеров зерен с результатами измерений альтернативными методами.

DOI: 10.31857/S0023476121060126

введение

С начала 80-х годов метод компьютерной микротомографии начал применяться для исследования внутреннего строения пористых структур [1]. Изучение морфологического строения объектов по цифровым 3D-изображениям представляет большой интерес для понимания процессов, происходящих, например, в пористых геологических породах [2, 3] или пластах снега [4]. Томографические исследования керамики [5] и полимеров [6] служат основой для разработки и синтеза перспективных пористых материалов с заданными свойствами. Например, керамические пористые структуры используют в промышленности в качестве фильтров [7]. В медицинских технологиях создания искусственных тканеинженерных конструкций пористые полимеры используют в виде постоянных или биорезорбируемых имплантов, которые являются матриксом для прорастания костной или сосудистой ткани [8, 9].

Полученное с помощью компьютерной микротомографии 3D-изображение пористого объекта используется как для вычисления его размерно-геометрических и гидродинамических характеристик (пористость, удельная поверхность, проницаемость) [10, 11], так и для моделирования поведения флюидов в пористых структурах [12]. Для вычисления упомянутых выше параметров необходимо бинарное изображение изучаемой пористой структуры, т.е. изображение, где есть только две градации яркости. Качество и вид такого изображения напрямую зависят от точности томографической реконструкции. Реконструированным (или восстановленным) является 3Dизображение в градациях серого, где уровень яркости каждого вокселя соответствует величине поглощения рентгеновского излучения материалом в данной точке образца. На структуру и особенности такого реконструированного изображения влияет множество факторов, связанных как с параметрами томографического эксперимента, так и с методами, используемыми для обработки полученных данных. К числу первых можно отнести интенсивность и спектр источника излучения, а ко вторым – предобработку проекционных изображений и синограмм, а также особенности выбранного алгоритма реконструкции. Большая часть используемых алгоритмов реконструкции основана на предположении, что имеем дело с монохроматическим источником рентгеновского излучения. В этом случае не меняется спектральный состав пучка по мере прохождения через образец, и проекционные данные зависят только от коэффициента поглощения энергии зонда материалом образца. Однако использование монохроматоров значительно снижает интенсивность излучения, что приводит к уменьшению соотношения сигнал/шум на регистрируемых проекционных изображениях и многократному увеличению времени томографического эксперимента. Также использование монохроматоров невозможно в конической схеме томографии с микрофокусными источниками, поэтому в коммерчески доступных лабораторных и медицинских томографах используется полихроматическое излучение источника. В качестве компромисса вместо монохроматора применяют поглощающие фильтры, с помощью которых обрезается длинноволновая часть спектра. При этом сохраняется достаточно высокий уровень интенсивности и сужается энергетический диапазон зондирующего излучения. Тот факт, что на вход алгоритмов реконструкции подаются данные, полученные в полихроматическом излучении, приводит к появлению артефактов на реконструированном изображении, например к появлению "эффекта чаши", выражающемуся в неверном вычислении значений коэффициента поглощения материала, а именно, более низком его уровне в толщине материала и более высоком на краях. Наличие таких искажений значительно усложняет дальнейшую обработку полученных данных, например для бинаризации приходится использовать более сложные и трудоемкие методы, а зачастую бинаризация становится невозможна. Для коррекции "эффекта чаши" используется автоматический алгоритм предобработки синограмм [13, 14].

В данной работе описаны результаты экспериментальных исследований влияния фильтрации полихроматического излучения и автоматической коррекции проекционных данных на численное определение характеристик пористого керамического образца.

МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЙ И СХЕМА ЭКСПЕРИМЕНТА

Проведено исследование образца пористой керамической мембраны на основе порошка SiC, изготовленного в Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения (ИСМАН РАН) методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [15]. Мембраны по-

добного типа используются как каталитические конверторы для процессов гидрирования и дегидрирования углеводородов [16], например для получения стирола из этилбензола. Размер зерен исходного порошка SiC по данным производителя варьировался от 1 до 350 мкм. Основную долю частиц порошка SiC, отобранных для изготовления мембраны, составляли частицы размером 300-350 мкм. Их отбор проводили просеиванием через сито с ячейками соответствующего размера. В процессе синтеза пористой структуры в исходный порошок SiC вводили ультрадисперсные добавки эвтектического состава оксида магния и карбида кремния, которые в процессе спекания при температурах от 1100 до 1450°C образуют жидкую фазу в виде клиноэнстатита MgSiO₃, смачивающую крупные частицы SiC, тем самым образуя прочный каркас мембраны (матрикс). Полученный образец представлял собой цилиндр диаметром 9 мм и высотой 23 мм. Оценка величины пористости, проведенная методом гидростатического взвешивания, показала среднюю пористость в партии изготовленных образцов 35-40%. Фотография исследуемого образца представлена на рис. 1. Его поверхность неоднородна по вертикали: в верхней части образца наблюдаются многочисленные пористые образования, а упаковка зерен SiC в нижней части более плотная и однородная. Эта особенность учитывалась при оценке качества результирующего изображения. Важно подчеркнуть, что зерна SiC, составляющие образец, одинаковы по своему химическому составу и плотности, а значит, с точки зрения коэффициента поглощения образец приближенно можно считать гомогенным.

Микротомографические измерения проведены в ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН на лабораторном томографе "ТОМАС" [17]. В качестве источника использовали рентгеновскую трубку с молибденовым анодом. Размер проекции фокусного пятна трубки в направлении распространения пучка составлял 1.2 × 0.4 мм. Сканирование проводили в полихроматическом пучке при ускоряющем напряжении 50 кВ. Ток трубки и время экспозиции в экспериментах подбирали таким образом, чтобы обеспечить одинаковую статистику счета регистрируемых квантов. Расстояние от источника до образца составило 1440 мм, от образца до детектора 15 мм. Для регистрации проекций использовался ССД-детектор XIMEA xiRAY11 с размером пикселя 9×9 мкм. В каждом томографическом эксперименте регистрировали 1000 проекций в угловом диапазоне 200° с шагом 0.2°. На расстоянии 140 мм от источника был расположен узел Al-фильтра. Было проведено три идентичных эксперимента, из которых первый проводился без Al-фильтра, а во втором и третьем использовался Al-фильтр толщиной 1.8 и 3.24 мм соответственно. На рис. 2



Рис. 1. Образец керамической мембраны на основе порошка SiC.

представлены спектры рентгеновского излучения, измеренные как без использования фильтра, так и с Al-фильтрами разной толщины. Измерения рентгеновских спектров проведены с помощью энергодисперсионного детектора Amptek X-123SDD. Спектры рентгеновского излучения, нормированные на интегральную интенсивность, представлены на рис. 2. Использование Al-фильтров позволило "ужесточить" зондирующий пучок, что наблюдается на рис. 2 как уменьшение интенсивности излучения в диапазоне энергий 10— 25 кэВ и увеличение в диапазоне энергий 25— 50 кэВ. Таким образом, в результате проведенных томографических экспериментов получены три набора проекционных данных одного и того же образца, измеренного с одной и той же пространственной и угловой точностью, но с разным спектром зондирующего излучения.

АЛГОРИТМЫ И МЕТОДЫ РАСЧЕТА

Реконструкцию изображения проводили алгебраическим методом для параллельной схемы сканирования [18, 19]. При выполнении реконструкции получали 3D-изображение в градациях серого, где каждый воксель имел численное значение, соответствующее коэффициенту поглощения соответствующего локального объема объекта. Известно, что при зондировании образца полихроматическим пучком по мере прохождения через образец происходит постепенное изменение спектрального состава излучения. Вдали от скачков поглошения сильнее поглошаются фотоны низкой энергии, и таким образом увеличивается средняя энергия прошедшего излучения. Поскольку коэффициент поглощения зависит от энергии излучения, то одни и те же участки образца будут давать различный вклад в ослабление на разных угловых проекциях при томографиче-



Рис. 2. Спектры рентгеновского излучения, нормированные на интегральную интенсивность, измеренные без фильтра и с Al-фильтрами толщиной 1.8 и 3.24 мм. Материал анода трубки – молибден, ускоряющее напряжение – 50 кВ.

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 66 № 6 2021



Рис. 3. Горизонтальное сечение 3D-изображения образца, восстановленное без автоматической γ-коррекции (а) и после процедуры автоматической γ-коррекции проекционных данных (в); б, г – соответствующие профили восстановленных значений коэффициента поглощения, построенные вдоль пунктирных линей. (Для измерения с ускоряющим напряжением 50 кB, без Al-фильтра).

ском сканировании. Это приводит к несоблюдению инварианта интеграла Радона [18] и появлению на реконструированном изображении артефактов, особенно сильно выраженных на краях объекта. На рис. За представлено поперечное томографическое сечение 3D-изображения образца, восстановленное по нескорректированным проекционным данным, измеренным в полихроматическом пучке без применения Al-фильтра. На рис. Зб показан профиль значений коэффициента поглощения вдоль пунктирной линии, изображенной на рис. За. Можно наблюдать выраженное пространственное распределение восстановленного коэффициента поглощения с максимумом на краях и минимумом в центре объекта. Данный артефакт, как сказано выше, называется "эффектом чаши". Степень выраженности "эффекта чаши" оказалась одинаковой в трех произвольно взятых частях исследуемого образца.

Компенсация этого искажения может применяться на разных этапах обработки экспериментальных данных. Например, в [20, 21] предлагается использовать априорные знания о спектре излучения и о компонентах объекта для подавления артефактов прямо в итеративной процедуре томографической реконструкции. Принципиально другой подход к подавлению чашевидных артефактов – итеративная коррекция зарегистрированных экспериментальных данных. Основная идея метода, описанного в [22–25], заключается в итеративной коррекции набора трансмиссионных изображений с использованием функции, параметры которой подбираются на каждой итерации. В [26] предложено подбирать параметры корректирующей функции по заданному пользователем участку восстановленного изображения. Если в составе исследуемого объекта присутствует несколько материалов, то единой оптимальной коррекции не существует. Эти итеративные методы требуют априорных данных о структуре исследуемого объекта и/или спектре излучения.

В данном случае использовали подход автоматической оптимальной коррекции, описанный в [13, 14]. Метод основан на том, что для корректной работы классических томографических алгоритмов реконструкции должен соблюдаться инвариант интеграла Радона – неизменность суммарного значения лучевых сумм при вращении объекта. Для компенсации этого искажения использовали процедуру автоматической однопараметрической у-коррекции логарифмированных нормированных проекционных данных (синограмм) $p_{\alpha}(x, y)$ (где x, y – координаты пикселя детектора, α – угол поворота образца), заключающуюся в том, что все значения синограммы возводятся в такую (одинаковую для всех точек) степень γ, чтобы стандартное отклонение (STD) инварианта интеграла Радона по всем углам поворота α было минимальным, т.е. $\operatorname{STD}_{\alpha}\left(\sum_{x,y} (p_{\alpha}(x,y))^{\gamma}\right) \xrightarrow{\gamma} \min$. Отметим, что такая процедура сохраняет геометрическую структуру

восстановленного цифрового изображения, но абсолютные значения коэффициента поглощения могут изменяться.

На рис. Зв и Зг представлены поперечное сечение 3D-изображения образца, реконструированного после процедуры автоматической γ-коррекции проекционных данных, и профиль восстановленных значений коэффициента поглощения вдоль пунктирной линии соответственно. Как видно, при использовании предложенной автоматической γ-коррекции изображение стало более равномерным по интенсивности, что соответствует физической модели, согласно которой все элементы матрикса имеют одинаковый линейный коэффициент поглощения.

Чтобы исключить предположения о возможных различиях коэффициента поглощения между поверхностью и центром образца, обусловленных технологией изготовления (запрессовка зерен, отжиг при высокой температуре), были проведены следующие предварительные исследования. Один образец из партии разрезали перпендикулярно оси цилиндра, и брали пробы зерен с поверхности и из центральной части. После этого

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 66 № 6 2021

проводили томографию обеих проб с использованием Al-фильтра 1.8 мм при автоматической γ-коррекции проекций. По полученным 3D-изображениям рассчитывали средний коэффициент поглощения зерен в каждой пробе. По результатам такой проверки значимых различий коэффициента поглощения в обеих пробах обнаружено не было: усредненный коэффициент поглощения частиц с поверхности образца составил 0.59 мм⁻¹ и для частиц, взятых из центра образца, 0.58 мм⁻¹. Это дополнительно подтверждает, что чашевидный профиль коэффициента поглощения (рис. 36) обусловлен именно эффектом ужесточения пучка.

Для расчета пористости, удельной поверхности, а также для определения среднего размера зерен необходимо провести бинаризацию 3D-изображения. В качестве метода бинаризации выбран метод Оцу [27, 28] с глобальным порогом для неравновесных классов. На вход этого алгоритма подается гистограмма изображения, а на выходе получаются значения порога разделения и величина критерия Оцу. Гистограмма представляет собой распределение количества вокселей реконструированного изображения по уровням значений коэффициента поглощения. Величина критерия Оцу характеризует разделимость классов (множеств вокселей пор и вокселей матрикса каркаса пористой структуры, в котором находятся поры): чем выше значение критерия, тем больше межклассовая дисперсия. Порог разделения указывает на оптимальный уровень интенсивности вокселей изображения, по которому следует проводить границу между классами. Пример полученного бинарного изображения керамической мембраны для томографического эксперимента в полихроматическом пучке с Al-фильтром 1.8 мм приведен на рис. 4. Белые воксели соответствуют материалу пористой структуры, черные – порам. На продольных сечениях (рис. 4б, 4в) плотность упаковки зерен в мембране неоднородна по вертикали, что соответствует внешнему виду поверхности образца (рис. 1).

Далее по полученному бинарному изображению проводили расчет усредненной пористости по всему объему образца. Кроме этого, для оценки изменения пористости вдоль мембраны расчет проводили в последовательно расположенных неперекрывающихся частях объема. Для этого весь объем мембраны был виртуально поделен по вертикали на одинаковые части толщиной по 100 слоев (0.9 мм). Пористость рассчитывали для каждой такой части как отношение количества вокселей пор к общему количеству вокселей. Для исследованного образца также считали величину удельной поверхности и средний размер гранул матрикса и пор. Удельную поверхность определяли как отношение площади поверхности матрикса мембраны к исследуемому объему образца. Для

250 250 200-500 500 Пиксели детектора 750 750 400 1000 1000 1250 1250 600 1500 1500 800-1750 1750 2000 2000 1000 -800 200 400 600 1000 0 Пиксели детектора

Рис. 4. Бинарное изображение образца: а – поперечное сечение, б, в – взаимно перпендикулярные продольные сечения (для томографии с Al-фильтром 1.8 мм).

расчета площади поверхности использовали алгоритм "marching cubes" [29], а средние размеры гранул и пор вычисляли с помощью алгоритма "local thickness" [30].

Оценку средней пористости в объеме образца также проверяли альтернативным расчетом с использованием гистограммы. Поскольку матрикс

Количество вокселей, отн. ед. 2.5 2.01.5 1.0 0.5 Contraction of the second 0 -0.2 0.2 0.4 0.6 0 Восстановленный коэффициент поглощения, мм⁻¹

Рис. 5. Гистограмма распределения восстановленного коэффициента поглощения для измерений в полихроматическом пучке с АІ-фильтром толщиной 3.24 мм (1); 2, 3 – кривые аппроксимации гистограммы функциями Гаусса.

пористой мембраны является гомогенным с точки зрения коэффициента поглошения, то гистограмма восстановленного изображения оказывается двумодальной. Пример гистограммы, построенной для томографического измерения с Alфильтром толщиной 3.24 мм, представлен на рис. 5 (кривая 1). Исходя из предположения, что распределения коэффициентов поглощения вокселей матрикса мембраны и пор являются нормальными, провели аппроксимацию гистограммы двумя функциями Гаусса (рис. 5, кривые 2, 3). Отношение площади под кривой 2 на рис. 5 (соответствует порам) к площади под гистограммой (рис. 5, кривая 1) и дает значение пористости мембраны. Такой наглядный способ расчета пористости удобен тем, что не требует предварительной бинаризации.

Один из возможных способов сравнительной оценки качества восстановленных изображений образца, полученных без фильтрации рентгеновского пучка и с использованием Al-фильтров различной толщины, также может опираться на анализ их гистограмм. Поскольку речь идет о пористой структуре, где поглощение в порах условно можно считать равным нулю, то "моды" на гистограмме должны быть хорошо разделены. Однако в случае матрикса с большим коэффициентом поглощения и разветвленной структурой тонких внутренних перегородок это не всегда так. Плохое разделение "мод" на гистограмме сильно затрудняет бинаризацию с помощью глобального порога и искажает последующий расчет параметров. Для сравнительной оценки степени разделения "мод" на гистограмме был введен коэффици-

> КРИСТАЛЛОГРАФИЯ Nº 6 2021 том 66

0





Параматр	Без фильтра		Al-фильтр			
параметр			1.8 мм		3.24 мм	
γ (коэффициент автоматической γ-коррекции)	1	2.57	1	1.76	1	1.51
$K, X_1 - X_2 / (STD_1 + STD_2)$	0.963	1.010	1.188	1.214	1.217	1.248
Критерий Оцу	-3.65	-3.30	-3.02	-2.83	-2.83	-2.71
Пористость, %*	47.4	41.1	33.9	36.4	37.0	35.5
Пористость, %**	12.9	31.3	33.9	36.2	35.8	35.9
Удельная поверхность, мм ⁻¹	52.3	47.1	29.6	30.4	28.9	27.5
Средний размер зерен матрикса, мкм	90	50	130	106	120	135
Средний размер пор, мкм	81	62	92	96	107	105

Таблица 1. Расчетные параметры керамической мембраны на основе SiC

Примечание. Измерения в полихроматическом пучке (материал анода – молибден, ускоряющее напряжение – 50 кВ).

* Расчет по бинарному изображению.

** Расчет с помощью аппроксимации гистограммы функциями Гаусса.

ент $K = |X_1 - X_2|/(STD_1 + STD_2)$, где X_1, X_2 – центры кривых аппроксимации 2, 3 на рис. 5, а STD₁, STD₂ – значения стандартных отклонений. При сравнительном анализе данных эксперимента наиболее достоверными считались реконструкции, для которых коэффициент *K* был больше.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Было проведено три томографических эксперимента с пористой керамической мембраной на основе порошка SiC. Первый эксперимент — без фильтрации полихроматического пучка, и два последующих эксперимента — с использованием Al-фильтров толщиной 1.8 и 3.24 мм соответственно. На основе полученных проекционных данных для каждого эксперимента восстанавливали по два 3D-изображения образца, а именно, с применением алгоритма автоматической γ-коррекции и без него. В результате получены шесть 3D-изображений образца, которые сравнивались между собой.

В табл. 1 приведены значения коэффициента автоматической у-коррекции, величины критерия Оцу, значения коэффициента К (степень разделения мод на гистограммах), а также полученные морфологические параметры образца. Динамика изменения коэффициента К в проведенных экспериментах показывает, что его значение увеличивается как при введении в схему эксперимента Al-фильтра и увеличении его толшины, так и в случае использования алгоритма автоматической ү-коррекции. Такую же динамику демонстрирует и величина критерия Оцу. Таким образом, при увеличении обоих коэффициентов достоверность разделения реконструкции на гранулы и поры возрастает. С учетом этого наименее достоверные параметры пористости,

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 66 № 6 2021

удельной поверхности и средних размеров зерен и пустот соответствуют измерениям без фильтра. В этом случае проведенная автоматическая γ-коррекция не внесла существенных улучшений.

Величины пористости образца, рассчитанные по бинарным изображениям и с помощью аппроксимации гистограмм функциями Гаусса, хорошо согласуются друг с другом в экспериментах с использованием Al-фильтров. Считая наиболее достоверными данные третьего эксперимента с Al-фильтром 3.24 мм и автоматической γ-коррекцией, получаем среднюю пористость образца 36%, что согласуется с результатами измерений пористости, полученными методом гидростатического взвешивания. Кроме этого, было проведено альтернативное измерение пористости исследуемого образца SiC с помощью измерения его объема и массы. Пористость вычислялась со-

гласно соотношению $P = 100 \times \left(1 - \frac{m}{\rho V_S}\right)$, где $V_S -$ объем образца, m -масса образца, $\rho -$ табличное значение плотности SiC (3.21 г/см³). Величина V_S рассчитывалась по томографическому 3D-изображению с использованием процедуры "замыкание". Масса образца определялась с помощью взвешивания на электронных лабораторных весах Ohaus AP110. Полученное таким образом значение средней пористости образца составило 35%, что хорошо согласуется с результатом томографического измерения.

На рис. 6а представлена гистограмма распределения размеров зерен матрикса образца для третьего эксперимента с Al-фильтром 3.24 мм и проведенной автоматической γ-коррекцией. Вычисление размеров проводили методом "local thickness". Рассчитанное значение среднего размера зерна составило 135 мкм, что отличается от



Рис. 6. Гистограммы распределения размеров зерен матрикса (а) и пор (б) исследуемого образца, построенные по 3D-изображению в случае измерения с Al-фильтром 3.24 мм и проведенной автоматической γ-коррекцией ($\gamma = 1.51$).

гранулометрических данных об исходном составе порошка SiC (300-350 мкм). Однако отметим. что, во-первых, наличие максимума в распределении (рис. 6а) на уровне размеров зерен 40-60 мкм смещает значение среднего в область мелких размеров. При этом для зерен размером 70-400 мкм наблюдается выраженный максимум на уровне 200 мкм. Во-вторых, для объектов несферической формы алгоритм "local thickness" будет давать заниженное значение относительного максимального линейного размера объекта, так как в этом методе определение размеров происходит путем вписывания сфер внутрь объектов и вычисления их диаметров. Вопрос согласования результатов измерений размеров зерен, полученных с помощью алгоритма "local thickness" и методом просеивания через сито, требует дополнительного отдельного рассмотрения. Гистограмма распределения размеров пор исследуемого образца представлена на рис. 6б. Средний размер пор составил 105 мкм.

На рис. 7 представлены зависимости величины пористости в сечении от положения сечения по высоте для каждого из шести 3D-изображений. Очевидно, что первый эксперимент, в котором не использовалась фильтрация излучения и не проводилась автоматическая у-коррекция, дает неправдоподобный результат. В этом случае пористость слабо меняется вдоль образца. В остальных экспериментах наблюдается заметное изменение пористости, что соответствует действительности. Чтобы численно сравнить характер изменения пористости по высоте образца, зависимости на рис. 7 аппроксимировали линейной функцией и рассчитывали коэффициент ее наклона. Для эксперимента с использованием Alфильтра 3.24 мм и автоматической у-коррекции

(рис. 7е) угол наклона аппроксимирующей прямой наибольший. Это косвенно может свидетельствовать о том, что данные условия проведения эксперимента оказались наиболее оптимальными. В этом случае было установлено изменение пористости вдоль образца в диапазоне 27–43%.

Таким образом, получены следующие числовые параметры, характеризующие образец пористой керамической мембраны SiC: средняя пористость образца 36%, удельная поверхность 27.5 мм⁻¹, средний размер зерен матрикса 135 мкм, средний размер пор 105 мкм. Данные о пористости образца и среднем размере зерен достаточно хорошо соответствуют предварительным данным об образце, полученным при применении "стандартных" методов исследования пористых объектов (гидростатическое взвешивание для пористости и просеивание через "сито" для размеров частиц). Также использование томографического метода позволило определить градиент пористости по вертикальной оси образца от 27 до 43%, что невозможно сделать любым другим методом без разделения (разрушения) образца на части.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представлены результаты исследования влияния условий томографического эксперимента и метода предобработки проекционных данных на качество реконструкции пористой керамической мембраны SiC. Продемонстрирована зависимость между степенью фильтрации полихроматического излучения и значениями морфологических параметров, рассчитываемых по бинаризованному восстановленному изображению. Показано, что использование автоматической γ-коррекции синограмм позволяет повысить качество рекон-





Рис. 7. Зависимость изменения величины пористости вдоль образца керамической мембраны на основе SiC для шести обработанных изображений: а, в, $д - 6 \epsilon_3 \gamma$ -коррекции синограмм ($\gamma = 1.0$); б, г, $e - c \gamma$ -коррекцией синограмм.

струкции, уменьшая выраженность "эффекта чаши", и увеличить точность расчета морфологических параметров изображения. При использовании самого толстого фильтра получаемые значения оказываются наиболее близкими к значениям, полученным альтернативными методами, но это приводит к увеличению времени экспозиции одной проекции, а следовательно, и общего времени эксперимента. Толщину фильтра следует выбирать исходя из требований к длительности эксперимента, так как совместное использование фильтра и автоматической γ-коррекции позволяет получить достоверные данные при любой толщине фильтра. Также продемонстрирована воз-

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 66 № 6 2021

можность вычисления локальных характеристик (например, градиента пористости) пористых образцов при томографическом исследовании. Это является значительным преимуществом метода, так как для получения аналогичных результатов любыми другими методиками необходимо разрушение образца.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН в части проведения томографических измерений, Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-29-26019 мк, 18-29-26028 мк) в части томографической реконструкции, расчета и интерпретации результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Cromwell V., Kortum D.J., Bradley D.J. // Society of Petroleum Engineers of AIME, SPE 13098, 59 Annual Technical Conf., 1984. https://doi.org/10.2118/13098-MS
- Wang S.Y., Huang Y.B., Pereira V. et al. // Appl. Opt. 1985. V. 24 (23). P. 4021. https://doi.org/10.1364/ AO.24.004021
- Degruyter W., Burgisser A., Bachmann O. et al. // Geosphere. 2010. V. 6 (5). P. 470. https://doi.org/10.1130/GES00555.1
- Coléou C., Lesaffre B., Brzoska J.-B. et al. // Ann. Glaciol. 2001. V. 32. P. 75. https://doi.org/10.3189/172756401781819418
- Maira E., Colombo P., Adrien J. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2007. V. 27 (4). P. 1973. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.05.097
- Egorov A.A., Fedotov A.Y., Mironov A.V. et al. // Beilstein J. Nanotechnol. 2016. V. 7 (1). P. 1794. https://doi.org/10.3762/bjnano.7.172
- Seong H., Choi S., Matusik K.E. et al. // J. Mater. Sci. 2019. V. 54 (8). P. 6053. https://doi.org/10.1007/s10853-018-03310-w
- Jones C., Arns C.H., Sheppard A.P. et al. // Biomaterials. 2007. V. 28 (15). P. 2491. https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2007.01.046
- 9. Sevastianov V.I. // Russian J. Transplantology Artificial Organs. 2014. V. XVI. № 3. P. 93.
- Григорьев М.В., Дьячкова И.Г., Бузмаков А.В. и др. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтр. исследования. 2020. № 12. С. 54. https://doi.org/10.31857/S1028096020120134
- Nickerson S., Shu Y., Zhong D. et al. // Acta Mater. 2019. V. 172. P. 121. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.04.053
- Sukop M.C., Huang H., Lin C.L. et al. // Phys. Rev. E. 2008. V. 77(2). P. 1. https://doi.org/10.1103/PhysRevE.77.026710
- Ingacheva A.S., Chukalina M.V. // Mathematical Problems in Engineering. 2019. V. 2019. P. 1. https://doi.org/10.1155/2019/1405365
- 14. *Chukalina M., Ingacheva A., Buzmakov A. et al.* // In Proceedings-31st European Conference on Modelling and Simulation. 2017. P. 270.

- 15. Уваров В.И., Алымов М.И., Лорян В.Э. и др. // Новые огнеупоры. 2019. № 8. С. 59. https://doi.org/10.17073/1683-4518-2019-8-59-626
- Fedotov A.S., Antonov D.O., Uvarov V.I. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2018. V. 2. P. 60. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.02.060
- 17. *Buzmakov A.V., Asadchikov V.E., Zolotov D.A. et al.* // Crystallography Reports. 2018. V. 63. № 6. P. 1057. https://doi.org/10.1134/S106377451806007X
- Buzmakov A.V., Asadchikov V.E., Zolotov D.A. A. V. et al. // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. 2019. V. 83. № 2. P. 146. https://doi.org/10.3103/S1062873819020060
- Aarle W., Palenstijn W.J., Cant J. et al. // Opt. Express. 2016. V. 24 (22). P. 25129. https://doi.org/10.1364/OE.24.025129
- 20. Zhao Y., Li M. // PIOS One. 2015. V. 10 (12). P. e0144607. https://doi.org/10.1371/journal.pone.0144607
- Прун В.Е., Николаев Д.П., Чукалина М.В. и др. // Сборник трудов 39-й междисциплинарной школы-конференции ИППИ РАН. Информационные технологии и системы 2015. С. 536.
- 22. Hsieh J., Molthen R.C., Dawson C.A., Johnson R.H. // Med. Phys. 2000. V. 27 (1). P. 23. https://doi.org/10.1118/1.598853
- Jin P., Bouman C.A., Sauer K.D. // IEEE Trans. Computational Imaging. 2015. V. 1 (3). P. 200. https://doi.org/10.1109/TCI.2015.2461492
- Krumm M., Kasperl S., Franz M. // Ndt & E International. 2008. V. 41(4). P. 242. https://doi.org/10.1016/j.ndteint.2007.12.001
- Brabant L., Pauwels E., Dierick M. et al. // Ndt & E International. 2012. V. 51. P. 68. https://doi.org/10.1016/j.ndteint.2012.07.002
- Ketcham R.A., Hanna R.D. // Computers & Geosciences. 2014. V. 67. P. 49. https://doi.org/10.1016/j.cageo.2014.03.003
- Otsu N. // IEEE Trans. Sys., Man., Cyber: journal. 1979. V. 9. P. 62. https://doi.org/10.1109/TSMC.1979.4310076
- Kurita T., Otsu N., Abdelmalek N. // Pattern Recognition. 1992. V. 25 (10). P. 1231. https://doi.org/10.1016/0031-3203(92)90024-d
- 29. *Lorensen W.E., Cline H.E.* // ACM SIGGRAPH Computer Graphics. 1987. V. 21 (4). P. 163. https://doi.org/10.1145/37401.37422
- Hildebrand T., Ruegsegger P. // J. Micros. 1997. V. 185. P. 67. https://doi.org/10.1046/j.1365-2818.1997.1340694.x

_____ НАНОМАТЕРИАЛЫ, __ Керамика

УДК 53.539.23, 53.539.25

СТРУКТУРА НАНОПРОВОЛОК Fe-Co, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ МАТРИЧНОГО СИНТЕЗА

© 2021 г. О. М. Жигалина^{1,2,*}, Д. Н. Хмеленин¹, И. М. Иванов², И. М. Долуденко¹, Д. Л. Загорский¹

¹ Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, Москва, Россия ² Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия

**E-mail: zhigal@crys.ras.ru* Поступила в редакцию 09.06.2020 г. После доработки 27.07.2020 г. Принята к публикации 29.07.2020 г.

Методом темплатного синтеза в порах трековых мембран диаметром 70 нм получены нанопроволоки (НП) из сплава Fe–Co с соотношением компонент Fe : Co = 15 : 85; 52 : 48; 65 : 35. Методами просвечивающей и растровой электронной микроскопии, электронной дифракции и энергодисперсионного анализа исследован процесс электрохимического осаждения НП, проанализированы фазовый состав и особенности структуры НП при изменении соотношения железа и кобальта. Установлено, что сформированные НП кристаллизуются, как правило, с образованием твердого раствора Fe–Co, а в случае соотношения Fe : Co = 65 : 35 – сплава с преимущественной ориентировкой плоскостей {100} вдоль оси НП. Показано, что на поверхности НП растут пластинчатые кристаллы в основном оксидов железа со стехиометрией Fe₃O₄. Их количество и размеры увеличиваются от нескольких до 40 нм при увеличении содержания железа.

DOI: 10.31857/S002347612104024X

ВВЕДЕНИЕ

Среди объектов микромира большое внимание привлекают одномерные структуры – нанопроволоки (НП). Особый интерес как с научной точки зрения, так и для практических применений представляют массивы НП из магнитных материалов. Для их получения часто используется так называемый матричный синтез, когда массивы НП создаются путем гальванического (электрохимического) заполнения пор специальной матрицы (темплата) [1].

Такой подход имеет две ключевые стадии: подготовка матрицы и электроосаждение. В качестве ростовых матриц могут использоваться различные диэлектрические пористые среды. В настоящее время чаще всего используется пористый оксид алюминия (ПОА), матрицы на его основе обладают высокой плотностью и регулярным расположением пор [2]. Преимуществом матрицы является высокая термостойкость, позволяющая при необходимости проводить термообработку. Однако эти матрицы обладают рядом недостатков – хрупкость, высокая стоимость, наличие ветвящихся пор. Этим объясняется тот факт, что определенная часть работ проводится с другим типом матриц – полимерными трековыми мембранами. Отметим, что такие мембраны

были первыми, использовавшимися в матричном синтезе. Идея использования трековых технологий для получения ростовых матриц была предложена еще в 70-е голы прошлого века. В основе подхода лежит возможность создания узких каналов поврежденного материала при прохождении множества высокоэнергетических микрочастиц. Впервые идея была реализована в США, где использовалось облучение осколками деления в реакторе [3]. Однако более удачным оказался подход, предложенный в СССР (Г.Н. Флёров, ОИЯИ, Дубна), заключающийся в облучении пленки ионами на ускорителе. Этот подход является в настоящее время основным. Электроосаждение позволяет заполнить поры требуемым материалом. Основу электролита составляют водорастворимые соли требуемого металла. Чаше всего процесс проводится с использованием программируемых источников тока. Все этапы обоих процессов регулируются в широких пределах и характеризуются высокой воспроизводимостью [4, 5].

Метод позволяет получать различные (по элементному составу и распределению металлов) типы НП. Можно выделить однокомпонентные НП (из одного металла) и многокомпонентные (из двух или нескольких металлов). Во втором случае возможно получение однородных (гомогенных) НП из сплавов, а также структур с периодическим (слоевых) или плавным (градиентных) изменением состава по длине НП. Нанопроволоки различных типов имеют многообещающие перспективы применения, например для магнитной записи, сенсоров, элементов спинтроники [6, 7].

Получение и исследование НП из сплавов представляет особый интерес в том числе потому, что сплавы являются компонентами слоевых НП. Огромное значение имеет тот факт, что состав сплава и его свойства можно варьировать в широких пределах, изменяя условия роста – состав электролита и режим электроосаждения. Синтез НП из сплавов Fe–Co позволяет получать магнитожесткие слои. Исследованию этих НП посвящен ряд работ. В [8] показано, что с увеличением содержания Со возрастают анизотропия, следовательно, коэрцитивная сила и остаточная намагниченность, а взаимодействие между отдельными НП зависит от их магнитного момента и расстояния между ними.

В [9] НП диаметром 35 нм из сплава Fe—Со вырастили в матрице ПОА методом импульсного осаждения при постоянном составе электролита. Установлено, что структура и свойства зависят от длины НП в массиве: коэрцитивная сила и прямоугольность петли гистерезиса уменьшались с увеличением длины НП при среднем размере зерен 16—18 нм.

В [10] проведено сравнительное изучение двух типов НП – из сплавов Fe-Ni и Fe-Co, выращенных в порах ПОА диаметром 70 нм. Были обнаружены принципиальные различия во влиянии размеров НП, условий осаждения и режимов термообработки на состав и свойства НП этих систем. В отличие от никелевых в кобальтовых НП состав не меняется по длине, а коэрцитивная сила уменьшается с увеличением длины, как и в [9]. При отжиге коэрцитивная сила кобальтовых НП значительно увеличивается, а никелевых – падает. При изучении влияния условий получения (соотношения металлов в электролите и ростового напряжения) показано, что для Fe–Co-пленок оба фактора оказывают незначительное влияние на элементный состав НП. В случае Fe-Ni-пленок содержание Fe увеличивается при уменьшении ростового напряжения, что объясняется эффектом аномального соосаждения железа [11, 12].

Анализ опубликованных работ позволяет утверждать, что их количество невелико, а структура и свойства НП из сплавов исследованы недостаточно. Многие вопросы, в частности связь условий получения со структурой и составом НП, требуют дальнейших исследований. В [13] была продемонстрирована высокая эффективность методов просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и растровой электронной микроскопии (РЭМ) в исследовании особенностей структуры слоевых НП. Настоящая работа посвящена исследованию структуры и фазового состава образцов НП из сплавов Fe—Co. Представлены результаты исследования трех типов НП: с приблизительно равным соотношением металлов (для объемного материала этот состав имеет наибольшую коэрцитивную силу), а также с большим и меньшим относительным содержанием железа.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Матрицы. В качестве матриц использовали трековые мембраны (ядерные фильтры) со сквозными порами цилиндрического сечения. Применяли "промышленные" трековые мембраны производства ОИЯИ (Дубна) со следующими параметрами: толщина пленки – 12 мкм, диаметр пор – 70 нм, плотность пор – 1.2×10^9 см⁻². Отметим, что диаметр пор был выбран, исходя из условий оптимизации наблюдения отдельных проволок методами ПЭМ. Для проведения электроосаждения одну сторону мембраны закрывали сплошным проводящим слоем меди толщиной 10 мкм.

Электроосаждение. Для получения НП с различным составом использовали электролиты с разной концентрацией ионов металлов. Разного соотношения элементов достигали изменением концентрации ионов железа Fe⁺² от образца к образцу. Общий состав электролитов был следующим: $CoSO_4 \cdot 7H_2O - 16$, $CoCl_2 \cdot 6H_2O - 40$, $H_3BO_3 - 6H_2O - 40$, $H_3O_3 - 6H_2O$ 25 г/л. Добавки лаурилсульфата натрия (1 г/л) и аскорбиновой кислоты (1 г/л) применяли для vвеличения смачиваемости пор матрицы и для предотвращения перехода двухвалентных ионов железа в трехвалентное состояние. Концентрация FeSO₄ · 7H₂O в трех синтезированных образцах составляла 8, 48, 88 г/л. Таким образом, для первого, второго и третьего образцов было достигнуто соотношение ионов железа и кобальта 11:89; 44:56 и 58:42 соответственно.

Электроосаждение проводили в специальной ячейке, изготовленной в СКБ ИК РАН. Ячейка обеспечивала вертикальную фиксацию подготовленной матрицы с подложкой на контактной пластине и подведение токоведущих контактов. В емкость для электролита вертикально погружали железный анод. Осаждение проходило по двухэлектродной схеме. Площадь образца, на которую проводили осаждение, составляла 2.5 см². В качестве источника тока применяли потенциостат-гальваностат Elins P-2X. Процесс проводили в гальваностатическом режиме при постоянном потенциале 1.5. В ходе электроосаждения вели запись зависимости тока от времени, позволявшую контролировать процесс.

Структурные исследования и пробоподготовка. Растровая электронная микроскопия с энергодисперсионным анализом выполнена с помощью микроскопа JEOL JSM 6000+ в режиме вторичных электронов при ускоряющем напряжении 15 кВ. Рентгенофазовый анализ проводили с использованием дифрактометра RIGAKU MiniFlex 600 (излучение CuK_{α} , диапазон углов $2\theta = 40^{\circ} - 80^{\circ}$ с шагом сканирования 0.01° и скоростью 1 град/мин.

Структурные исследования отдельных НП выполнены методами ПЭМ, высокоразрешающей электронной микроскопии (ВРЭМ), просвечивающей растровой электронной микроскопии (ПРЭМ), электронной дифракции и энергодисперсионного (ЭД) анализа с помощью микроскопа FEI TecnaiOsiris с ускоряющим напряжением 200 кВ. Элементный анализ и карты распределения химических элементов получены с помощью специальной системы SuperX EDS. включающей в себя четыре Si-детектора. Конструкция системы позволяет снимать большие по площади карты распределения химических элементов за несколько минут. Для обработки и анализа изображений и электронограмм, полученных в электронном микроскопе, использовали программы DigitalMicrograph, Esprit, TIA, JEMS.

Пробоподготовку для различных видов структурных исследований проводили следующим образом. Перед получением рентгеновских дифрактограмм медную подложку удаляли в растворе NH₄OH (200 г/л) и CuSO₄ · 5H₂O при комнатной температуре в течение 72 ч. Полимерная матрица с НП при этом сохранялась. Для проведения РЭМ-исследований полное вытравливание полимерной матрицы проводили в растворе NaOH (240 г/л) при 60°С в течение 2 ч, а медная подложка сохранялась в качестве основы-держателя для массива НП. Для проведения ПЭМ-исследований также проводили удаление полимерной матрицы. После этого НП срезали скальпелем с медной подложки и помещали в пробирку с ацетоном и диспергировали в ультразвуковой ванне в течение нескольких минут, затем раствор с НП наносили на специальные медные сетки с дырчатой аморфной углеродной подложкой.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Процесс электроосаждения. Получены зависимости силы тока от времени в ходе гальванического процесса. Для всех трех составов они имели одинаковый вид, сходный с графиками осаждения чистых металлов. Для определения скорости электроосаждения для трех составов изучали так называемые "тестовые" образцы: процесс был достаточно длительным и продолжался после полного заполнения пор. Пример зависимости представлен на рис. 1 (график соответствует образцу с концентрацией FeSO₄ · 7H₂O 8 г/л).

Значительное увеличение силы тока свидетельствовало о полном заполнении пор, далее



Рис. 1. График зависимости силы тока от времени при осаждении "тестового" образца с концентрацией $FeSO_4 \cdot 7H_2O \ 8 \ r/л.$

осаждение происходило вне матрицы. Образующиеся "шляпки" сливались в сплошной слой на поверхности мембраны, площадь контактной поверхности не увеличивалась и сила тока практически не возрастала. Полученное время полного заполнения позволяло контролировать в образцах процесс и останавливать его при заполнении пор на 90% их длины. Время осаждения составляло 280, 200, 140 с для первого, второго и третьего образцов соответственно. Данные об изменении времени в различных образцах свидетельствуют также о том, что повышение количества ионов в электролите приводит (в потенциостатическом режиме) к увеличению средней силы тока и, как следствие, ускорению роста во время осаждения.

Рентгенофазовый анализ. Проведены оценочные рентгенофазовые исследования полученных образцов. Анализ рентгенограмм первого образца позволяет предположить, что НП являются в основном однофазными и состоят из твердого раствора на основе железа. На рентгенограммах присутствует пик полимера, соответствующий матрице. Для двух других образцов были сняты аналогичные рентгенограммы. Отметим, что на полученных рентгенограммах малые количества других фаз, например оксидных, не могли быть выявлены из-за невысокой чувствительности прибора, поэтому более подробный фазовый анализ был проведен методом электронной дифракции.

Растровая электронная микроскопия. Как отмечено выше, для исследования были подготовлены массивы НП, расположенные на проводящей медной подложке. РЭМ-изображения полученных массивов сходны для всех типов образцов (рис. 2).

Анализ изображений свидетельствует о том, что образующиеся в массивах НП в основном одинаковы по длине, ориентированы перпендикулярно медной подложке, их диаметр несколько превосходит диаметр пор мембраны. Результаты



Рис. 2. РЭМ-изображения массивов НП для сплава с соотношением элементов в электролите Fe : Co = 44 : 56: а – общий вид массива сверху; б – массив с "торца".

исследования элементного состава массивов НП представлены на рис. 3, где видно, что элементный состав НП несколько отличается от элементного состава электролита: содержание железа в НП выше на 5–10% по сравнению с его концентрацией в электролите для всех образцов и составляет 15:85,52:48 и 65:35%. В [12] было показано, что составы ростового электролита и полученных из него НП различаются и в случае сплавов Fe–Ni (причем в большей степени).

Просвечивающая электронная микроскопия. Лиаметр исследованных образцов НП составлял 70-90 нм, что в целом несколько отличается от заявленного размера. Контраст на светлопольных ПЭМ-изображениях образца НП с соотношением элементов Fe: Co = 15: 85, а также приведенная микроэлектронограмма (рис. 4) свидетельствуют о поликристалличности синтезированных НП, при этом отдельные крупные зерна достигают размеров 50-80 нм. В целом визуализация зеренной структуры при таком способе приготовления образцов для исследования методом ПЭМ затруднена из-за образования оксидного слоя на периферии, в котором, как показано в работе по исследованию структуры слоевых НП [13], наблюдались мелкие кристаллиты оксидов металлов. Образованием оксидной пленки на поверх-



Рис. 3. Соотношение концентрации железа в нанопроволоках и ростовом электролите для различных образцов.

ности НП на воздухе, по-видимому, можно объяснить наблюдаемое увеличение диаметров некоторых НП по сравнению с размерами пор мембраны.

Карты распределения химических элементов (рис. 5а–5в) показали довольно однородное распределение Fe и Co в образце по всей длине HП. При этом, как показывает соответствующий ЭДспектр (рис. 5г), можно согласиться с заявленным процентным содержанием Fe и Co в HП (пик интенсивности Co почти в 4 раза выше пика Fe). Процентное соотношение Fe и Co подтверждается также концентрационными профилями, измеренными вдоль оси НП (рис. 6). Среднее содержание Fe составило около 15%, а Co – около 70%, остальное – кислород. Видно, что распределение



Рис. 4. Светлопольное ПЭМ-изображение нанопроволоки с соотношением элементов Fe : Co = 15:85: а – общий вид, б – изображение отдельных зерен при большем увеличении, в – микроэлектронограмма.



Рис. 5. Распределение химических элементов в образце НП с соотношением элементов Fe : Co = 15 : 85: а – ПРЭМ-изображение с *z*-контрастом; б, в – карты распределения химических элементов, г – ЭД-спектр.

Fe по всей длине НП достаточно равномерное, в то время как у кривых распределения Со и О есть заметные скачки концентрации, причем изменения происходят зеркально-симметрично, т.е. в противофазе. Отсюда следует, что окислению в основном подвержено железо, а мелкие кристаллы оксидных фаз расположены на поверхности НП в виде тонкого слоя.

Расчет и анализ электронограмм показали, что основной фазой является твердый раствор Fe–Co с ОЦК-решеткой, а также небольшое количество α-кобальта с гексагональной решеткой (пр. гр. Р63*mmc*), что согласуется с диаграммой состояния Fe–Co [14] для массивных материалов.

При увеличении содержания Fe до 52% внешний вид НП несколько изменяется. На светлопольных ПЭМ-изображениях видны мелкие



Рис. 6. Концентрационные профили Fe, Co и O по длине $H\Pi$ для образца с соотношением элементов Fe : Co = 15 : 85.

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 66 № 6 2021

(размером 10–15 нм), в основном пластинчатые кристаллы, растущие перпендикулярно поверхности НП (рис. 7). Кристаллы распределены равномерно по всей поверхности НП. На микро-электронограммах появляются дополнительные кольца, расположенные ближе к центральному рефлексу и соответствующие бо́льшим межплоскостным расстояниям $d_{hkl} = 2.96$ и 2.56 Å. Расчет и анализ электронограмм показали, что в этом случае основными фазами являются фаза Fe–Со и оксид железа со стехиометрией Fe₃O₄. Карты рас-



Рис. 7. Светлопольное ПЭМ-изображение НП с соотношением элементов Fe : Co = 52 : 48: а – общий вид, б – микроэлектронограмма, в – фрагмент НП при большем увеличении, г – кристаллы пластинчатой формы, д – кристаллы произвольной формы.



Рис. 8. Распределение химических элементов в образце НП с соотношением элементов Fe : Co = 52 : 48: а – ПРЭМ-изображение с *z*-контрастом, б, в – карты распределения химических элементов, д – ЭД-спектр.

пределения химических элементов образца (рис. 8) также подтвердили, что Fe и Co равномерно распределены по всей длине HП, так что HП, как и в предыдущем случае, представляют собой сплав этих элементов. На ЭД-спектре пик интенсивности Fe чуть больше пика интенсивности Co, что соответствует процентному соотношению элементов 52 : 48 (рис. 8г).

На рис. 9 приведен концентрационный профиль для случая, когда химический состав вдоль оси НП с соотношением элементов Fe : Co = = 52 : 48 несколько неоднороден: в основании и нижней части проволоки преобладает Co, а в верхней части – Fe. При этом диаметр НП снижается от 80 нм у основания до 65 нм в вершине. Отметим, что такая неоднородность химического состава наблюдается только для некоторых НП. Сопоставление концентрационных профилей Fe, Co и O, измеренных вдоль оси НП, как в предыдущем образце, также позволяет сделать вывод о том, что окисляется в основном Fe, хотя нельзя



Рис. 9. Концентрационные профили Fe, Co и O по длине образца $H\Pi$ с соотношением элементов Fe : Co = = 52:48.

полностью исключить вероятность присутствия фазы CoO.

На рис. 10 представлены ПЭМ-изображения фрагмента НП с соотношением элементов Fe : Co = = 65 : 35. Темнопольное изображение в общих чертах иллюстрирует зеренную структуру НП, которая характеризуется крупными кристаллитами или блоками кристаллитов с близкой ориентацией и размером до 200 нм. Судя по микроэлектронограмме (рис. 10в), блоки/кристаллиты имеют явную преимущественную ориентацию вдоль оси НП, а максимальный угол отклонения от оси составляет $\pm 7^{\circ}$ -8°. В целом микроэлектронограммы, полученные от двух последних образцов, очень схожи и основные фазовые составы не различаются. Ориентация кристаллитов, определен-



Рис. 10. Структура НП в образце с соотношением элементов Fe : Co = 65:35:a - светлопольное ПЭМизображение, б - темнопольное ПЭМ-изображениев рефлексе*g*= 110, в - микроэлектронограмма.



Рис. 11. Структура пластинчатых кристаллов в образце Fe : Co = 65 : 35: а – участок НП, стрелкой обозначен кристалл, показанный на ВРЭМ-изображении, 6 – ВРЭМ-изображение отдельного кристалла.

ная по микроэлектронограмме на рис. 11в: плоскости {100} параллельны оси НП, следовательно, направления (100) перпендикулярны оси НП. Известно [15], что ось легкого намагничивания монокристалла железа обычно совпадает с главными кристаллографическими осями типа [100], а у кобальта с гексагональной решеткой — с направлением [0001]. При наложении на ферромагнитный монокристалл внешних напряжений направления оси легкого намагничивания могут измениться, а в поликристаллическом образце даже образоваться вновь.

Увеличенные ПЭМ- и ВРЭМ-изображения фрагментов поверхности НП (рис. 11) свидетельствуют о том, что в образце с соотношением элементов Fe : Co = 65 : 35 пластинчатые кристаллы увеличились в размерах до 40 нм. Как и в предыдущем случае, они равномерно распределены по всей длине НП. На поверхности некоторых кристаллов видны ступеньки-террасы. ВРЭМ-изображение кристалла (рис. 11б), отмеченного стрелкой на рис. 12а, позволяет вычислить межплоскостные расстояния $d_{hkl} = 4.80$ Å, что достаточно хорошо соответствует фазе Fe₃O₄ [16]. Эти измерения согласуются с приведенным выше предположением о преимущественном окислении железа.

Элементный анализ третьего образца (рис. 12) также подтвердил равномерное распределение Fe и Co по длине HП. Пик интенсивности Fe на ЭДспектре (рис. 12д) заметно больше пика Co на периферийной части HП. Карты распределения элементов, полученные от областей с пластинчатыми кристаллами на поверхности, показали присутствие в них не только Fe, но и некоторого количества Co (рис. 12а–12г).

На рис. 13 представлены концентрационные профили, снятые перпендикулярно оси НП и проходящие через пластинчатые кристаллы, расположенные по обе стороны от оси НП. Максимум Fe и Co, как и ожидалось, наблюдается в центральной части НП, так как там наибольшая толщина при исследовании на просвет. Ha периферии с обеих сторон, где располагаются пластинчатые кристаллы, видны явное увеличение концентрации О и некоторое повышение содержания Fe при снижении количества Co. Принимая во внимание данные об элементном составе периферийных областей НП, наряду с оксидом Fe там могут присутствовать кобальтсодержащие оксиды либо тройные соединения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами просвечивающей и просвечивающей растровой электронной микроскопии, электронной дифракции, энергодисперсионного и рентгенофазового анализа исследованы структу-



Рис. 12. Распределение элементов в кристаллах на поверхности образца Fe : Co = 35 : 65: а – ПРЭМ-изображение с *z*-контрастом, б–г – карты распределения химических элементов.

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 66 № 6 2021



Рис. 13. Концентрационные профили Fe, Co и O перпендикулярно оси НП для образца с соотношением элементов Fe : Co = 65 : 35.

ра и фазовый состав нанопроволок сплавов Fe-Со при изменении соотношения элементов 15:85,52:48,65:35, синтезированных в каналах трековых мембран диаметром 70 нм методом электроосаждения.

Установлено, что для составов с 52 и 65 ат. % Fe образуется сплав элементов — твердый раствор Со–Fe в соответствии с равновесной диаграммой состояния, а для случая 15 ат. % Fe – кроме основной фазы вероятно присутствие небольшого количества α-Со с гексагональной решеткой.

Показано, что НП имеют поликристаллическую структуру с преимущественной ориентацией плоскостей {100} вдоль оси НП в случае соотношения элементов Fe : Co = 65 : 35. В случае минимального содержания Fe кристаллиты основной фазы не имеют преимущественной ориентации.

Установлено, что на поверхности НП формируются пластинчатые кристаллы оксидов в основном со стехиометрией Fe_3O_4 . Их размеры увеличиваются до 40 нм при увеличении содержания Fe.

Исследована неоднородность элементного состава по длине отдельных НП. Показано, что в некоторых случаях в нижней части НП может наблюдаться избыток Со, а в вершине – избыток Fe. Показано, что состав НП несколько отличается от состава электролита в сторону увеличения содержания Fe из-за аномального соосаждения последнего. Это различие увеличивается с увеличением концентрации Fe, но не превышает 10%.

Электронно-микроскопические исследования проведены с использованием оборудования ЦКП ИК РАН (проект RFMEFI62119X0035). Работа выполнена в рамках государственного задания ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ. Работы по синтезу нанопроволок выполнены при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-32-01066).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

 Charles R., Martin. // Science. 1994. V. 266. № 5193. P. 1961.

https://doi.org/10.1126/science.266.5193.1961

2. *Masuda H., Fukuda K.* // Science.1995. V. 268. № 5216. P. 1466. https://doi.org/10.1126/science.268.5216.1466

3. *Fleischer R.L., Price P.B., Walker R.M.* // Nuclear Tracks in Solids. Los Angeles: University of California

- Press, 1975. 626 p.
 4. *Vazquez M*. Magnetic Nano- and Microwires: Design, Synthesis, Properties and Applications. Cambridge. Woodhead Publishing. 2005. 997 p.
- Nicoleta Lupu. Electrodeposited Nanowires and Their Applications. Vukovar. Intech. 2010. 236 p. https://doi.org/10.5772/2799
- 6. Анищик В.М., Борисенко В.Е., Жданок С.А. и др. Наноматериалы и Нанотехнологии. Минск: Изд-во БГУ, 2008. 375 с.
- Спинтроника: учебное пособие / Под ред. В.Е. Борисенко и др. М.: Лаборатория знаний, 2017. 229 с.
- Yijiao Jia, Huanwen Wang, Youhui Gao et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2015. V. 374. P. 417. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.08.048
- Laura Elbaile, Rosario D. Crespo, Víctor Vega, José A. García // J. Nanomaterials. 2012. V. 2012. P. 198453. https://doi.org/10.1155/2012/198453
- Mansouri N., Benbrahim-Cherief N., Chainet E. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2020. V. 493. P. 165746. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.165746
- Kalska-Szostko B., Klekotka U., Olszewski W., Satuła D. // J. Magn. Magn. Mater. 2019. V. 484. P. 67. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.03.016
- Frolov K.V., Chuev M.A., Lyubutin I.S. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2019. V. 489. P. 165415. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.165415
- Жигалина О.М., Долуденко И.М., Хмеленин Д.Н. и др. // Кристаллография. 2018. Т. 63. № 3. С. 455. https://doi.org/10.7868/S0023476118030165
- 14. Диаграммы состояния двойных металлических систем / Под ред. Лякишева Н.П. Справочник в 3-х т. М.: Машиностроение, 1996. 872 с.
- 15. Вонсовский С.В. Магнетизм. Магнитные свойства диа-, пара-, ферро-, антиферро и ферромагнети-ков. М.: Наука, 1971. 1032 с.
- 16. https://materialsproject.org/citing

РОСТ КРИСТАЛЛОВ

УДК 532.6:532.78:544.2/7:54-14/-16:548.3/5

РОСТ ИЗ РАСТВОРОВ, СТРУКТУРА И СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК ДИ-*H*-ГЕКСИЛ-*ПАРА*-КВАТЕРФЕНИЛА

© 2021 г. В. А. Постников^{1,*}, Г. А. Юрасик¹, А. А. Кулишов¹, М. С. Лясникова¹, О. В. Борщев², Е. А. Свидченко², Н. М. Сурин²

¹ Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, Москва, Россия ² Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, Россия

> **E-mail: postva@yandex.ru* Поступила в редакцию 15.02.2021 г. После доработки 15.03.2021 г. Принята к публикации 21.04.2021 г.

Впервые представлены результаты, полученные при исследовании роста и структуры кристаллических пленок производного *пара*-кватерфенила с концевыми *н*-гексильными заместителями – ди-*н*гексил-*пара*-кватерфенила. Структура кристаллических пленок исследована методом рентгеновской дифракции. Установлено, что кристаллические пленки ди-*н*-гексил-*пара*-кватерфенила, как и кристаллы незамещенного *пара*-кватерфенила, склонны к разрастанию на межфазной границе жидкость-воздух в виде стопки параллельных мономолекулярных слоев толщиной $d_{001} = 3.05$ нм. Исследованы спектры оптического поглощения и фотолюминесценции растворов в *н*-гексане, толуоле, тетрагидрофуране и кристаллических образцов.

DOI: 10.31857/S0023476121060266

ВВЕДЕНИЕ

Получение методами роста из растворов кристаллических пленок на основе органических π-сопряженных линейных олигомеров представляет большой интерес для развития органической электроники и фотоники [1-3]. С точки зрения полупроводниковых свойств наибольший интерес для электроники представляют линейные молекулы с количеством π -сопряженных групп $n \ge 4$. Однако из-за стремительного падения растворимости вещества по мере увеличения в структуре молекулы количества π-сопряженных групп уже для n = 4 выращивание крупных кристаллических пленок из растворов является непростой задачей, а при $n \ge 5$ и вовсе крайне затруднительно [4-6]. Например, в [4] были представлены результаты по росту из растворов монокристаллических пленок *пара*-кватерфенила (**4P**), структура которого состоит из четырех сопряженных групп фенила. Ростовой цикл выращивания тонких монокристаллов 4Р толщиной ~5 мкм и длиной до 5 мм на границе раздела фаз в условиях медленной диффузии паров осадителя при комнатной температуре составил 20 сут [4]. В [7] показано, что в усло-

виях медленного изотермического испарения высококипящего растворителя из капель раствора на подложках кристаллические пленки 4Р длиной в несколько миллиметров могут сформироваться в течение нескольких часов. Увеличение растворимости олигомера за счет добавления в структуру молекулы групп концевых заместителей может привести к улучшению эффективности роста кристаллов из растворов. Данный подход оказался справедливым для производного пара-кватерфенила с концевыми триметилсилильными группами [8]. В ряде работ отмечен положительный эффект наличия длинных алкильных концевых заместителей в структуре сопряженных линейных олигомеров на формирование монокристаллических пленок на границе раздела фаз жидкость-воздух [9-12]. Данная работа посвящена исследованию роста из растворов, структуры и спектрально-люминесцентных свойств кристаллических пленок производного пара-кватерфенила с концевыми н-гексильными заместителями — ди-н-дигексил-пара-кватерфенила (Hex-4P-Hex).



Оптические свойства растворов данного соединения в 2-метилтетрагидрофуране были представлены в [13]. Результаты исследований роста и структуры кристаллических пленок Hex-4P-Hex в настоящей работе представлены впервые.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы. Карбонат натрия, 4,4'-дибром-1,1'-бифенил, тетракис(трифенилфосфин) палладия (0) Pd(PPh3)4 производства компании Merck. 2-(4-гексил-фенил)-4,4,5,5-тетраметил-[1,3,2]диоксоборолан был синтезирован по методике [14]. В качестве растворителей использовали *н*-гексан (ОСЧ), толуол (ОСЧ), тетрагидрофуран (ОСЧ), 1,2,4-трихлорбензол (ХЧ), изопропанол (ЧДА) и бутанол-1 (ОСЧ).

Синтез. В работе использовали Hex-4P-Hex, синтезированный по схеме:



Для этого 4,4'-дибром-1,1'-бифенил и 2-(4-гексил-фенил)-4,4,5,5-тетраметил- [1, 3, 2]диоксоборолан вводили в реакцию металлоорганического синтеза в условиях Сузуки. После 28 ч кипячения осадок, образовавшийся в реакционной колбе, отфильтровали и перекристаллизовали из толуола. В результате получили белые кристаллы Hex-4P-Hex с выходом 85%.

Синтезированные кристаллы исследовали методом спектроскопии ЯМР на ядрах ¹Н (эталон — хлороформ CHCl₃). Химический сдвиг δ : 0.86 м.д. (триплет, 6H, J = 6.7), 1.28 м.д. (мультиплет, 12H), 1.58 м.д. (мультиплет, 4H), 2.60 м.д. (триплет, 4H, J = 7.3), 7.26 м.д. (мультиплет 4H), 7.56 м.д. (мультиплет 4H), 7.66 м.д. (мультиплет 4H), 7.62–7.74 м.д. (перекрывающиеся сигналы 8H). Для С₃₆H₄₂ определена концентрация химических элементов: С — 91.78, H — 9.03 мас. %. Вычисленные значения составили 91.08 и 8.92 мас. % соответственно.

Рост кристаллических пленок. Выращивание кристаллических пленок из раствора толуола осу-

ществляли при комнатной температуре (20°С) в условиях медленного изотермического испарения растворителя и методом "растворитель-осадитель" [3, 4, 6, 8, 12]. В качестве осадителя (сольватофобная жидкость) использовали бутанол-1. Раствор с начальной концентрацией 0.45 г/л в стеклянном флаконе объемом 20 мл обрабатывали в ультразвуковой ванне ПСБ-2835-05 (Россия) до полного исчезновения осадка. Затем обработанный раствор в течение нескольких суток отстаивался при комнатной температуре, в результате чего наблюдалось выпадение небольшого количества кристаллического осадка. Полученный таким образом насыщенный раствор Hex-4P-Hex фильтровали с помошью одноразового ПТФЭфильтра (ПТФЭ – политетрафторэтилен) с диаметром пор 0.45 мкм и заливали в стеклянный мерный стакан объемом 50 мл, который размещали в термостате внутри герметичной стеклянной ростовой камеры с предварительно налитым на ее дно осадителем – бутанолом-1. По истечении 14 сут преимущественно на поверхности раствора

968



(ട്ര)

Рис. 1. Кристаллическая пленка Hex-4P-Hex, выращенная на межфазной границе раствор–воздух (а); люминесцентное изображение кристаллической пленки Hex-4P-Hex, сформированной при высыхании капли раствора 3XБ (на вставке в верхнем правом углу – увеличенное изображение области, выделенной штрих-пунктиром) (б).

2 мм

обнаруживали несколько крупных кристаллических пленок, размер которых достигал 20 мм в длину (рис. 1а). Для выращивания кристаллов методом медленного изотермического испарения растворителя отфильтрованный раствор наливали в чистый стеклянный флакон объемом 20 мл и располагали в термостате с неплотно закрытой крышкой. По истечении 28 сут преимущественно на поверхности раствора наблюдали несколько крупных кристаллических пленок Hex-4P-Hex.

(a)

Кристаллические пленки Hex-4P-Hex выращивали и на стеклянных подложках при медленном изотермическом высыхании капли раствора (метод сидячей капли [7]). Для обеспечения условия медленного высыхания капли раствора был использован высококипящий растворитель -1,2,4-трихлорбензол (ЗХБ). Подготовка раствора Нех-4Р-Нех в 3ХБ с начальной концентрацией 0.45 г/л была проведена аналогично описанной выше методике для раствора толуола. Для роста кристаллических пленок на стеклянных подложках использовали насыщенный раствор, разбавленный в 4 раза чистым ЗХБ. Формирование кристаллических пленок Hex-4P-Hex осуществляли следующим образом: на предварительно очишенные изопропанолом предметные стекла ("Стеклоприбор", Россия) наносили по одной капле раствора объемом 15 мкл и высушивали под стеклянным колпаком в термостате при 45°С.

Оптическая и атомно-силовая микроскопия. Анализ осушенной поверхности подложек проведен на люминесцентном микроскопе Olympus IX81 (Япония) и оптическом длиннофокусном микроскопе МБС-10 (Россия) в поляризованном свете при скрещенных поляризаторах. Морфологию поверхности и толщину выращенных на стеклянных подложках кристаллических пленок Hex-4P-Hex исследовали с помощью атомно-силового микроскопа (ACM) Solver BIO (NT-MDT, Россия) в режиме полуконтактного метода (зонд NSG01, NT-MDT, жесткость 5.1 Н/м, радиус закругления иглы не более 10 нм).

1 мм

Рентгеновская дифракция. Структурный анализ выращенной из раствора толуола кристаллической пленки Hex-4P-Hex, приклеенной к кварцевой пластине, при комнатной температуре был проведен на порошковом рентгеновском дифрактометре Miniflex 600 (Rigaku, Япония). Излучение CuK_{α} , $\lambda = 1.54178$ Å, скорость записи 2 град/мин.

Спектры поглощения и фотолюминесценции (ФЛ). Спектры поглощения молекулярных растворов Hex-4P-Hex в *н*-гексане, толуоле и тетрагидрофуране (**ТГ** Φ) измеряли на спектрофотометре Shimadzu UV-2501PC (Япония). Спектры ФЛ измеряли на спектрофлуориметре АЛС-1М (разработка ИСПМ РАН) в режиме счета фотонов на последовательных интервалах времени. При измерении спектров люминесценции растворов использовали стандартные кварцевые кюветы 10 × × 10 мм. Измерения спектров ФЛ кристаллических пленок Hex-4P-Нех проводили в интегрирующей сфере, изготовленной из тефлона. Квантовый выход ФЛ растворов определяли путем сравквантовым нения с известным выхолом стандартов по методу измерения флуоресценции оптически разбавленных растворов [15]. В качестве стандарта при измерении квантового выхода Нех-4Р-Нех (ф) использовали раствор *пара*-терфенила в циклогексане ($\phi = 0.91$) [16].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рост кристаллических пленок и их морфология. На рис. 1а представлен один из наиболее крупных образцов кристаллических пленок Hex-4P-Hex. При извлечении с поверхности раствора и даль-



Рис. 2. Оптические поляризованные изображения кристаллической пленки Hex-4P-Hex, сформированной из капли раствора в 3XБ на подложке, в различных положениях относительно скрещенных поляризаторов. На центральной вставке вверху и внизу — увеличенные области, выделенные белым пунктиром на изображениях пленки слева и справа.

нейшем высыхании пленки скукоживаются. Как видно на рис. la, полученные таким образом пленки бесформенные и имеют неоднородную поверхность.

На рис. 16 представлено люминесцентное изображение кристаллической пленки Hex-4P-Нех, сформированной в результате медленного высыхания капли раствора в ЗХБ в термостате при 45°С. Ранее на примере незамещенного napaкватерфенила было показано, что данная температура оптимальна для формирования наиболее крупных кристаллических пленок из капель раствора ЗХБ [7]. Как видно на рис. 16, кристаллическая пленка Hex-4P-Hex на стеклянной подложке сформировалась практически как единое целое, но с неоднородной толщиной, уменьшающейся к центру пленки. Как и для незамещенного 4Р, по мере стягивания капли раствора в центральную область в процессе испарения ЗХБ не наблюдается образования структур типа "кофейных колец", состоящих из мелкокристаллического осадка, что указывает на низкую скорость образования центров роста в данных условиях [7]. На изображениях пленок, полученных в поляризованном свете при скрещенных поляризаторах, наблюдается поликристалл (рис. 2), состоящий из кристаллитов длиной до 1 мм (центральная вставка на рис. 2). На отдельных кристаллитах можно наблюдать трещины и, судя по неравномерному цветовому тону, небольшую неоднородность по толщине.

На рис. За представлено топографическое изображение поверхности в центральной области пленки, отмеченной стрелкой с индексом 1 на рис. 16. На представленном участке поверхности наблюдаются ступени роста. Согласно приведенному справа профилю сечения поверхности вдоль белого отрезка на топографическом изображении высота ступени составляет 2.9 ± 0.3 нм. Оценка длины молекулы Hex-4P-Hex как суммы проек-

ций длин связей на ось сопряженного ядра дает значение $l_0 \approx 3.3$ нм, следовательно, наблюдаемые ступени роста могут быть элементарными. Между ступенями роста на террасах наблюдается множество ямок, глубина которых совпадает с высотой ступени, судя по профилю сечения поверхности. На рис. Зб приведено топографическое изображение поверхности краевого участка кристаллической пленки, отмеченного индексом 2 на рис. 1б. Как видно на изображении, край пленки рыхлый и покрыт наслоением микрокристаллов. Судя по представленному справа профилю сечения вдоль белого отрезка на топографическом изображении, высота кристаллической пленки над поверхностью подложки составляет 280 нм.

Рентгеноструктурный анализ. На рис. 4а приведена рентгеновская дифрактограмма выращенной из раствора толуола кристаллической пленки Hex-4P-Hex. Дифрактограмма представляет собой набор узких пиков. Поскольку съемка проводилась не с нулевой точки отсчета (от 3°), положение первого максимума полностью не разрешилось, однако остальные пики расположены кратно углу 2.90° ± 0.05°. Наблюдаемая дифракционная картина есть результат отражения от семейства параллельных монослоев с наиболее плотной упаковкой молекул. Как и в случае кристаллов 4P [4, 6], будем считать, что данное семейство плоскостей характеризуется индексами (001). Согласно расчету межплоскостного расстояния по уравнению Вульфа-Брэгга для первого максимума при $2\theta_{001} = 2.90^{\circ}$ значение толщины мономолекулярного слоя $d_{001} = 3.05$ нм. Таким образом, определенное методом АСМ значение высоты элементарной ступени роста кристаллической пленки Hex-4P-Hex (рис. 3a) согласуется с толщиной монослоя d_{001} .

На рис. 46 приведена дифрактограмма перетертого кристаллического порошка Hex-4P-Hex.



Рис. 3. Топографические изображения поверхности кристаллической пленки Hex-4P-Hex, выращенной из капли раствора 3XБ на подложке, с соответствующими профилями сечения (вдоль белого отрезка на изображениях): центральный (а) и краевой (б) участки поверхности пленки.

Положения наиболее интенсивных максимумов, отмеченных стрелками, соответствуют положениям максимумов на дифрактограмме кристаллической пленки на рис. 4а. Наблюдаемая текстура указывает на строение кристаллического порошка преимущественно в виде чешуек, ориентированных параллельно плоскости (001).

Следовательно, в кристалле молекулы ориентированы относительно плоскости монослоя (001) с наклоном приблизительно под углом 68°, как показано на схематическом модельном изображении на рис. 5. Таким образом, кристалл Нех-4Р-Нех представляет собой сэндвичевую структуру чередующихся "мягких" (рыхлых) и "жестких" (с наибольшей плотностью упаковки) слоев, сформированных группами алкильных концевых заместителей и центральным сопряженным ядром молекул соответственно. Данная особенность кристаллического строения, по-ви-

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 66 № 6 2021

димому, объясняет факт наиболее вероятного скола кристаллов вдоль плоскости скольжения (001) при механическом перетирании.

Абсорбционно-люминесцентные свойства растворов и кристаллических пленок. Спектральные распределения коэффициентов экстинкции растворов Hex-4P-Hex в *н*-гексане, толуоле и ТГФ приведены на рис. 6. Свойства исследуемого соединения в данных растворителях представлены в табл. 1. Положения максимумов длинноволновой полосы спектра поглощения для растворов толуола и $T\Gamma \Phi$ совпадают, а для раствора *н*-гексана максимум слегка смещен в коротковолновую область. Коротковолновая полоса поглощения просматривается только в *н*-гексане – 204 нм. В таблице приведены величины коэффициента экстинкции 3 в соответствующем максимуме длинноволновой полосы поглощения. Коэффициент экстинкции коротковолновой полосы в



Рис. 4. Рентгеновские дифрактограммы кристаллической пленки Hex-4P-Hex, выращенной из раствора толуола (а) и перетертого кристаллического порошка (б).

н-гексане $\varepsilon_{204_{HM}} = 99000$ л моль⁻¹ см⁻¹, что в 1.9 раза больше, чем длинноволновой. Во всех трех растворителях контур длинноволновой полосы по-

глощения имеет форму функции Гаусса. Спектр поглощения тонкой кристаллической пленки приведен на рис. 7. Он имеет существенные отличия от спектров поглощения растворов Hex-4P-Hex, приведенных на этом же рисунке. Полоса поглощения кристаллической пленки в интервале 200-400 нм содержит слабо выраженные максимумы, соответствующие длинам волн 202, 232, 278, 307 и 346 нм (рис. 7). Истинная интенсивность поглошения, соответствующая этим длинам волн, отличается от наблюдаемой, поскольку исследованная пленка Hex-4P-Hex была значительно неоднородной по толшине и шероховатой. Поэтому приведенный на рис. 7 контур поглощения следует рассматривать как "технический" (искаженный) спектр кристаллической пленки.

Сравним спектры люминесценции растворов и кристаллической пленки Hex-4P-Hex (рис. 7). В спектрах люминесценции растворов наблюдается достаточно четко выраженная колебательная структура. Частота 0-0 перехода в ТГФ и толуоле одинакова и на 400 см⁻¹ ниже, чем в *н*-гексане. Частота 0-0 перехода в кристаллической пленке смещена в "красную" сторону по сравнению с 0-0 переходом в растворах на 2500-2900 см⁻¹. Величина сдвига Стокса в растворах 6100-6350 см⁻¹ незначительно возрастает с уменьшением полярности растворителя. Если сравнивать с раствором незамещенного *пара*-кватерфенила в ТГФ, то в Hex-4P-Hex наблюдается батохромный сдвиг спектра люминесценции с сохранением его формы, при этом увеличивается Стоксов сдвиг (5040 см⁻¹ для 4Р) и немного уменьшается частота 0-0 перехода (29850 см⁻¹ для 4Р) [4].

При переходе к кристаллической пленке величина сдвига Стокса зависит от выбора методики его вычисления. Если отсчитывать величину смещения от максимума самой длинноволновой полосы в спектре поглощения пленки (346 нм), то величина сдвига Стокса составит 3800 см⁻¹. Квантовый выход люминесценции ф растворов Нех-4P-Нех в *н*-гексане и толуоле одинаков и несколь-

Таблица 1. Свойства Нех-4Р-Нех в растворителях и тонкой поликристаллической пленке

Среда	Поглощение		Люминесценция	0_0 перехол	Слвиг	(0
	λ _{abs/max} , HM	ε, л моль ^{−1} см ^{−1}	$\lambda_{lum/max}$, нм	см ⁻¹	Стокса, см ⁻¹	φ, %
н-гексан	299	53000 ± 1300	369	29700	6350	92 ± 5
Толуол	304	48000 ± 1200	375	29300	6230	92 ± 5
τγφ	304	55000 ± 1400	373	29300	6090	88 ± 5
Кристалл	346*		398	26800	3800	95 ± 5

Примечание. ε – коэффициент экстинкции в максимуме длинноволновой полосы поглощения $\lambda_{abs/max}$, ϕ – квантовый выход люминесценции.

* Наибольший длинноволновый максимум поглощения.



Рис. 5. Схематическое модельное изображение фрагмента кристаллической структуры Hex-4P-Hex.

ко выше, чем в растворе ТГФ (табл. 1). В пределах погрешности измерения в данных растворителях его можно считать одинаковым и равным 90 \pm 2%, что немного ниже, чем для незамещенного *пара*-кватерфенила в ТГФ – 94% [4]. Квантовый выход люминесценции кристаллической пленки равен 95 \pm 5%. Он незначительно превосходит квантовый выход люминесценции растворов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что по сравнению с незамещенным *пара*-кватерфенилом наличие концевых *н*-гексильных заместите-



Рис. 6. Спектры коэффициента экстинкции Hex-4P-Hex в растворителях.

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 66 № 6 2021

римости. Судя по полученным рентгеноструктурным данным, кристаллы Hex-4P-Hex, так же как и кристаллы незамещенного 4P [4], формируются в виде стопки плоскопараллельных монослоев. Наличие концевых *н*-гексильных заместителей в составе молекулы приводит к особенности строения кристаллов, заключающейся в формировании сэндвичевой регулярной структуры чередую-

лей в составе молекулы Hex-4P-Hex заметно по-

вышает скорость разрастания кристаллических

пленок из раствора на межфазной границе жид-

кость-воздух при незначительном росте раство-



Рис. 7. Нормированные на интенсивности в максимумах спектры поглощения и люминесценции Hex-4P-Hex в *н*-гексане ($\lambda_{exc} = 300$ нм), в толуоле и ТГФ ($\lambda_{exc} = 304$ нм) и тонкой кристаллической пленки ($\lambda_{exc} = 310$ нм).

щихся "мягких" (сформированных алкильными группами – С₆Н₁₃) и "жестких" (сформированных сопряженными ядрами –4Р–) слоев. Однако подобная слоистая кристаллическая структура у Hex-4P-Hex, по-видимому, отрицательно сказывается на дальнем упорядочении молекул в кристалле, что обусловливает невысокое структурное совершенство полученных кристаллических образцов. Сформированные на границе раздела фаз кристаллические пленки представляют собой поликристаллические агрегаты, состоящие из разориентированных в плоскости пленки кристаллитов длиной до 1 мм (рис. 2). Качество поверхностной морфологии кристаллических пленок Нех-4P-Hex, формирующихся на подложке из капли раствора при медленном испарении растворителя, выше, чем у отдельно стоящих кристаллических пленок, выращенных из большого объема раствора. В сравнении со спектрально-люминесцентными свойствами незамешенного *пара*-кватерфенила в растворе ТГФ наличие концевых н-гексильных заместителей приводит к батохромному сдвигу спектра люминесценции, увеличению величины Стоксового сдвига и небольшому уменьшению частоты 0-0 перехода с сохранением формы спектра. Квантовый выход люминесценции в растворах Hex-4P-Hex на несколько процентов ниже, чем у незамещенного 4Р.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН с использованием научного оборудования ЦКП "Структурная диагностика материалов" ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН (проект RFMEF162119X0035). Синтез, наработка материала и регистрация спектров поглощения и люминесценции выполнены при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № 0086-2019-0006) с использованием научного оборудования ЦКП "Центр исследования полимеров" ИСПМ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

 Yamao T., Miki T., Akagami H. et al. // Chem. Mater. 2007. V. 19. P. 3748. https://doi.org/10.1021/cm071051z

- Inada Y., Yamao T., Inada M. et al. // Synthetic Metals. 2011. V. 161. P. 1869. https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2011.06.026
- Postnikov V.A., Odarchenko Y.I., Iovlev A.V. et al. // Cryst. Growth Design. 2014. V. 14. P. 1726. https://doi.org/10.1021/cg401876a
- Постников В.А., Сорокина Н.И., Алексеева О.А. и др. // Кристаллография. 2018. Т. 63. № 1. С. 152. https://doi.org/10.7868/S0023476118010150
- Postnikov V.A., Sorokina N.I., Lyasnikova M.S. et al. // Crystals. 2020. V. 10. P. 363. https://doi.org/10.3390/cryst10050363
- Postnikov V.A., Kulishov A.A., Lyasnikova M.S. et al. Crystals of Linear Oligophenyls: Surface Properties, Nucleation and Growth. Материалыконференции "The 2nd International Online Conference on Crystals (IOCC 2020), November, 2020". https://doi.org/10.3390/IOCC 2020-07316
- Юрасик Г.А., Кулишов А.А., Лебедев-Степанов П.В. и др. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтр. исследования. 2021. № 2. С. 78. https://doi.org/10.31857/S1028096021020163
- Постников В.А., Лясникова М.С., Кулишов А.А. и др. // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 9. С. 1362. https://doi.org/10.1134/S0044453719090188
- Hirase R., Ishihara M., Katagiri T. et al. // Org. Electron. 2014. V. 15 (7). P. 1481. https://doi.org/10.1016/j.orgel.2014.04.010
- Xu C., He P., Liu J. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2016. V. 55. P. 1. https://doi.org/10.1002/anie.201602781
- Kazantsev M.S., Konstantinov V.G., Dominskiy D.I. et al. // Synth. Met. 2017. V. 232. P. 60. https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2017.07.019
- 12. Постников В.А., Кулишов А.А., Лясникова М.С. и др. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтр. исследования. 2020. № 6. С. 10. https://doi.org/10.31857/S1028096020060187
- Cipolloni M., Kaleta J., Mašt M. et al. // J. Phys. Chem. C. 2015. V. 119. P. 8805. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b01960
- 14. Sonntag M., Strohriegl P. // Tetrahedron Lett. 2006. V. 47. P. 8313. https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2006.09.089
- Crosby G.A., Demas J.N. // J. Phys. Chem. 1971. V. 75 (8). P. 991. https://doi.org/10.1021/j100678a001
- 16. *Berlman I.B.* Handbook of fluorescence spectra of aromatic molecules. N.Y.: Academic Press, 1971. 488 p.

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ, 2021, том 66, № 6, с. 975–979

РОСТ КРИСТАЛЛОВ

УДК 546.161+661.865+548.55+544.344.015.3

ВЫРАЩИВАНИЕ СОЕДИНЕНИЙ К_{R3}F₁₀ (*R* = Tb-Er) МЕТОДОМ ВЕРТИКАЛЬНОЙ НАПРАВЛЕННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ. II. УТОЧНЕНИЕ ХАРАКТЕРА ПЛАВЛЕНИЯ, ВЫРАЩИВАНИЕ И НЕКОТОРЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ КDy₃F₁₀

© 2021 г. Д. Н. Каримов¹, И. И. Бучинская^{1,*}, П. А. Попов², А. В. Кошелев¹, Н. В. Самсонова¹

¹ Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, Москва, Россия ² Брянский государственный университет им. И.Г. Петровского, Брянск, Россия

ударственный университет им. И.Т. Петровского *E-mail: buchinskayaii@gmail.com Поступила в редакцию 25.02.2021 г. После доработки 25.02.2021 г.

Принята к публикации 20.04.2021 г.

Кристаллы KDy₃F₁₀ выращены из расплава методом Бриджмена. Подтвержден инконгруэнтный характер плавления этого соединения. Экспериментально определен оптимальный состав расплава для выращивания кристаллов KDy₃F₁₀ – 27.0 ± 0.5 мол. % KF. KDy₃F₁₀, так же как и KTb₃F₁₀, является фазой переменного состава и характеризуется наличием небольшой области гомогенности, параметр кубической (пр. гр. *Fm*3*m*) решетки которой ограничен значениями от 11.6276(2) до 11.6118(2) Å. Впервые изучена температурная зависимость теплопроводности кристаллов KDy₃F₁₀ и DyF₃ и исследованы их некоторые оптические характеристики.

DOI: 10.31857/S0023476121060175

ВВЕДЕНИЕ

В первой части работы были рассмотрены особенности получения кубических кристаллов KTb_3F_{10} (**KTF**) [1]. Кроме Tb-содержащих кристаллов интерес представляют материалы, содержащие другие редкоземельные ионы (такие, как Er^{3+} , Ho³⁺, Dy³⁺). Они перспективны в качестве сред для лазеров среднего ИК-диапазона, которые находят широкое практическое применение в медицинских технологиях, биологии, для различных лидарных систем [2]. Кристаллы семейства К R_3 F₁₀ содержат большое количество ионов R^{3+} в изотропной матрице и могут использоваться как активные и пассивные элементы в оптике и фотонике [3, 4]. Кристаллы KDy₃F₁₀ (**KDF**) благодаря высокой величине магнитного момента ионов Dv³⁺ являются перспективным материалом для магнитооптики и исследования магнетизма [4, 5].

Имеются немногочисленные данные о синтезе КDF в виде дисперсных наночастиц сольвотермальным методом [6], мелких кристаллов в процессе гидротермального синтеза [7, 8], информация о получении этого соединения в виде крупных кристаллов весьма ограничена. В работах, посвященных исследованию магнитных свойств этих кристаллов, лишь вскользь приведена информация о получении исследуемого объекта [4, 5]. В [5] кристаллы KDF были выращены из расплава в герметичном Ni-контейнере методом Бриджмена, параметр кубической решетки полученного кристалла a = 11.634 Å, что согласуется со структурными данными, приведенными в [9] (пр. гр. $Fm\overline{3}m$, a = 11.616 Å, Z = 8).

Настоящая работа посвящена изучению процесса выращивания кристаллов KDy_3F_{10} из расплава и предварительной оценке некоторых их физических свойств.

ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ

Характер плавления KDF. Диаграмма состояния системы KF–DyF₃ изучена в [9, 10]. Как и для системы KF–TbF₃, приведенные данные противоречивы. На рис. 1 показана диаграмма состояния этой системы по [9], KDF образует перитектику с DyF₃, область гомогенности не указана. По данным [10] KDF имеет конгруэнтный характер плавления, присутствует полиморфизм DyF₃. Это, так же как в случае с KTF, является результатом кислородного загрязнения. Основная технологическая проблема при работе с KF связана с его пирогидролизом, как указывалось в [1]. Обобщенная диаграмма состояния системы KF–DyF₃, где подтверждено наличие пяти соединений, скорректированы температуры ликвидуса и по-



Рис. 1. Фазовая диаграмма системы КF–DyF₃ по данным [9].

лиморфных переходов, но показан конгруэнтный характер плавления KDF, представлена в [11].

Для выращивания качественных кристаллов, в первую очередь, важно понимание их характера плавления, поэтому была проведена проверка опубликованных данных о характере плавления KDF путем прямой кристаллизации из расплава разных соотношений компонентов с последующим изучением состава полученных образцов.

Кристаллизацию проводили по методике, подробно описанной в [1]. По аналогии с экспериментами по кристаллизации КТГ для выращивания КDГ взяты составы шихты с 25 и 27 мол. % КГ и получены кристаллические були диаметром 12 мм и длиной до 50 мм. В качестве исходных реактивов использовали порошок DyF₃ (99.99 мас. %, LANHIT) и гидрофторид KHF₂, полученный взаимодействием карбоната K_2CO_3 (99.995 мас. %, Sigma-Aldrich) с концентрированным раствором HF. Потери на испарение расплава составляли не более 0.5 мас. %. Для сравнения свойств были выращены ромбические кристаллы DyF₃ по методике, приведенной в [12].

Рентгенофазовый анализ образцов проводили на порошковом рентгеновском дифрактометре MiniFlex 600 (Rigaku, Япония) на излучении Cu K_{α} в диапазоне углов 2 θ = 10°–120°. Идентификацию фаз осуществляли с помощью электронной базы данных ICDD PDF-2 (2014). Для расчета параметров элементарных ячеек наблюдаемых фаз использовали пакет программ Jana2006, позволяю-



Рис. 2. Внешний вид були (диаметр 12 мм), полученной направленной кристаллизацией расплава стехиометрического состава KDy₃F₁₀ (25 мол. % KF по шихте).

щий проводить полнопрофильный анализ порошковых дифрактограмм методом Le Bail для известного типа структур.

Из расплава стехиометрического состава (KF/DyF₃ = 25/75) получается буля с распределением фаз, характерным для варианта с инконгруэнтным характером кристаллизации (рис. 2), точно так же, как в случае выращивания кристаллов КТF. На начальном этапе формируется двухфазная область, представляющая собой смесь KDy₃F₁₀ и DyF₃ (рис. 3, дифрактограмма 2), которая затем переходит в визуально прозрачный однородный кристалл. Исследование прозрачных участков выращенных буль (рис. 3, дифрактограмма 3) показало, что они являются однофазными (пр. гр. $Fm\overline{3}m$) и соответствуют соединению KDy₃F₁₀ (PDF № 039-0729).

Результаты направленной кристаллизации подтверждают первичное образование из расплава DyF_3 , т.е. перитектический характер плавления-кристаллизации KDF по схеме: $L + DyF_3 \rightarrow KDy_3F_{10}$, что соответствует данным [9].

В верхней непрозрачной части були KDy_3F_{10} (рис. 3, дифрактограмма 4) обнаруживается присутствие тетрагональной $KDyF_4$ и моноклинной KDy_2F_7 (PDF № 039-0730) фаз [9, 13]. Дифрактограмма номинально чистых кристаллов DyF₃, кристаллизующихся в ромбической сингонии (пр. гр. *Pnma*, a = 6.4406(2), b = 6.8880(1), c = 4.3671(1) Å), приведена на рис. 3 (дифрактограмма I) для сравнения.

При использовании шихты, содержащей 27 мол. % КF, был выращен однородный про-

 $I/I_0, \%$ 60 40 20 KDy₃F₁₀ П T 1 Ш DyF₃ II I 0 T 20 30 40 50 60 20, град

Рис. 3. Дифрактограммы кристалла DyF₃ (1) и образцов, вырезанных из нижней (2), средней (3) и верхней (4) частей були, полученной направленной кристаллизацией из шихты состава 25 мол. % КF. Показаны положения рефлексов Брэгга для соединений DyF₃ (пр. гр. *Pnma*, PDF № 084-0179) и KDF (пр. гр. *Fm* $\overline{3}m$, PDF № 039-0729).

зрачный кристалл, не имеющий в нижней части двухфазной области. Таким образом, для выращивания KDF направленной кристаллизацией может быть использован доперитектический состав шихты $KF/DyF_3 = 27/73$ (мол. %).

Кристаллы KDF, так же как KTF [1], являются нестехиометрической фазой, параметр решетки которой изменяется от значения a = 11.6276(2) в начале до 11.6118(2) Å в конце слитка (рис. 4). Заметное уменьшение параметра решетки в процессе кристаллизации указывает на обогащение состава этого твердого раствора фторидом калия.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Плотность кристаллов KDF, определенная методом гидростатического взвешивания в дистиллированной воде при комнатной температуре, составила 6.021(5) г/см³. Рентгеновская плотность этих кристаллов выше и составляет 6.054 и 6.066 г/см³ для нижней и верхней частей кристалла соответственно. Причиной пониженного экспериментального значения плотности может быть наличие дефектов.

Образцы кристаллов KDF для исследования физических характеристик вырезали из центральных участков и полировали (вставка на рис. 5).

Показатель преломления n_D (длина волны $\lambda = 0.589$ мкм), измеренный рефрактометрическим методом (иммерсионная жидкость α -бромнафталин) при комнатной температуре при помощи ре-

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 66 № 6 2021

 $I/I_0, \%$ *I.* отн. ел. 60 226 444 40 52 53 54 55 56 20, град 20 214 1 0 F I I 1 11 11 11 20 40 60 80 100 20, град

Рис. 4. Дифрактограммы образцов KDF, вырезанных из нижней (*I*) и верхней (*2*) частей прозрачного участка були, полученной направленной кристаллизацией из шихты состава 27 мол. % KF. Показаны положения рефлексов Брэгга для KDF (пр. гр. *Fm*3*m*, a = 11.6276(2) Å). На вставке показан участок дифрактограммы для образцов *I* и *2* в окрестности брэгговских рефлексов 226 и 444.

фрактометра ИРФ-454, составил $n_D = 1.514(1)$. Эта величина близка к показателям преломления других нестехиометрических фторидов $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ (M – щелочноземельные, R – редкоземельные катионы) [14]. С использованием метода аддитивности молекулярных рефракций [15] и данных для KF [16] получено расчетное значение показателя преломления KDF n = 1.508, которое удовле-

Рис. 5. Спектр пропускания кристалла KDF (толщина образца h = 5 мм).





Рис. 6. Температурные зависимости теплопроводности кристаллов KY₃F₁₀, DyF₃, KDF и KTF.

творительно согласуется с экспериментальным. Это демонстрирует применимость методики [15] для оценки показателя преломления кристаллических материалов сложного химического состава.

Спектры пропускания исследуемых кристаллов регистрировали при комнатной температуре с помощью спектрофотометра Cary 5000 (Agilent Technologies) в диапазоне длин волн $\lambda = 0.19-3.30$ мкм.

Спектр пропускания кристалла KDF представлен на рис. 5. Наблюдаемые полосы характерны для кристаллов, содержащих ионы Dy^{3+} , которые определяются электро-дипольными переходами внутри $4f^8$ -конфигурации этого иона [17]. Кристаллы KDF имеют окна прозрачности в диапазонах 1.5—1.6 и 1.9—2.5 мкм. В видимом диапазоне спектра присутствуют дополнительные полосы, связанные с неконтролируемым содержанием ионов Ho³⁺.

Теплофизические измерения. Теплопроводность кристалла k(T) измеряли методом абсолютного стационарного осевого теплового потока в интервале температур T = 50-300 К. Подробно процедура измерения описана в [18]. Образец представлял собой неориентированный параллелепипед размером $6 \times 6 \times 20$ мм³. Погрешность определения абсолютного значения k не превышала $\pm 5\%$.

Результаты измерения теплопроводности KDy_3F_{10} в сравнении с k(T) DyF₃, KY_3F_{10} [19] и KTb_3F_{10} [20] представлены на рис. 6.

По абсолютной величине теплопроводности кристалл KDF превосходит KTF, но уступает иттриевому изоструктурному аналогу KY_3F_{10} . Значение коэффициента теплопроводности KDF составляет k = 2.1 Вт/(мК) при T = 300 К. Температурная зависимость k(T) слабая, что позволяет методом экстраполяции достаточно уверенно оценивать теплопроводность при повышенных температурах. Вид полученного графика k(T)можно считать промежуточным между характерным для монокристаллов с совершенной структурой (например, KY₃F₁₀) и типичным для стекол. При понижении температуры от $T \approx 170$ К наблюдается явное стремление k(T) в точку (0, 0). Вместе с понижением зависимости k(T) это свидетельствует о кристаллическом состоянии материала. А малость величины теплопроводности и слабость ее температурной зависимости однозначно указывает на интенсивное фононное рассеяние, причем в широкой температурной области. Причиной рассеяния могут быть структурные дефекты, однако явных признаков их наличия не обнаружено. Гомогенность исследованного образца также не дает оснований для предположений о фонон-дефектном рассеянии. Рассеяние тепловых фононов может быть обусловлено сильной магнитоактивностью ионов Dv³⁺. В пользу этого предположения свидетельствуют и похожие результаты исследования температурной зависимости теплопроводности кристалла DyF₃.

Предварительные эксперименты по кристаллизации образцов в системе $KF-HoF_3$ также свидетельствуют об инконгруэнтном характере плавления кристаллов KHo_3F_{10} . Поэтому переход от перитектики к эвтектике для KR_3F_{10} в ряду систем $KF-RF_3$ соединения происходит не ранее, чем в системе $KF-ErF_3$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Подтвержден перитектический характер плавления кристаллов KDF. Экспериментально определены условия для его выращивания методом Бриджмена. Оптимальным составом расплава для выращивания этих кристаллов можно считать величину 27.0 \pm 0.5 мол. % KF. У соединения обнаружено наличие существенной области гомогенности, что требует детального структурного исследования природы его нестехиометрии.

Авторы выражают благодарность Н.А. Ивановской, Т.Б. Косовой и Б.В. Набатову за помощь в получении экспериментальных данных.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-02-00877) в части отработки методики выращивания кристаллических образцов и Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках выполнения работ по Государственному заданию Федерального научно-исследовательского центра "Кристаллография и фотоника" РАН в части характеризации

979

свойств кристаллов с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Каримов Д.Н., Бучинская И.И. // Кристаллография. 2021. Т. 66. № 3. С. 497. https://doi.org/10.31857/S0023476121030085
- Majewski M.R., Woodward R.I., Jackson S.D. // Laser Photonics Rev. 2020. V. 14. P. 1900195. https://doi.org/10.1002/lpor.201900195
- 3. Vojna D., Slezák O., Lucianetti A., Mocek T. // Appl. Sci. 2019. V. 9. № 15. P. 3160. https://doi.org/10.3390/app9153160
- Винокуров А.В., Малкин Б.З., Столов А.Л. // ФТТ. 1996. Т. 38. № 3. С. 751.
- Chamberlain S.L., Luo G., Corruccini L.R. // Phys. Rev. B. 2003. V. 67. P. 134414. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.67.134414
- Li C., Yang D., Cheng Z. et al. // Cryst. Eng. Commun. 2012. V. 14. P. 670. https://doi.org/10.1039/c1ce06087b
- Fangtian Y., Shihua H., Qiufeng S. // J. Rare Earth. 2010. V. 28. № 5. P. 676. https://doi.org/10.1016/S1002-0721(09)60177-0
- Хайдуков Н.М., Филатова Т.Г., Икрами М.Б., Федоров П.П. // Неорган. материалы. 1993. Т. 29. № 7. С. 992.

- De Kozak A., Almai M. // Rev. Chim. Miner. 1978. V. 15. P. 139.
- 10. *Ардашникова Е.И., Борзенкова М.П., Новоселова А.В. //* Журн. неорган. химии 1980. Т. 25. № 6. С. 1501.
- 11. *Федоров П.П.* // Журн. неорган. химии. 1999. Т. 44. № 11. С. 1791.
- Valiev U.V., Karimov D.N., Burdick G.W. et al. // J. Appl. Phys. 2017. 121. P. 243105. https://doi.org/10.1063/1.4989839
- 13. Хайдуков Н.М., Федоров П.П., Абрамов Н.А. // Неорган. материалы. 1991. Т. 27. № 12. С. 992.
- 14. *Глушкова Т.М., Каримов Д.Н., Кривандина Е.А. и др. //* Кристаллография. 2009. Т. 54. № 4. С. 642.
- Константинова А.Ф., Кривандина Е.А., Каримов Д.Н., Соболев Б.П. // Кристаллография. 2010. Т. 55. № 6. С. 1050.
- 16. Бацанов С.С. Структурная рефрактометрия. М.: Высш. шк., 1976. 304 с.
- 17. Vasyliev V., Villora E.G., Nakamura M. et al. // Opt. Express. 2012. V. 20. № 13. P. 14460. https://doi.org/10.1364/OE.20.014460
- Popov P.A., Sidorov A.A., Kul'chenkov E.A. et al. // Ionics. 2017. V. 23. № 1. P. 233. https://doi.org/10.1007/s11581-016-1802-2
- 19. Попов П.А., Федоров П.П., Семашко В.В. и др. // Докл. РАН. 2009. Т. 426. № 1. С. 32.
- Karimov D.N., Buchinskaya I.I., Arkharova N.A. et al. // Crystals. 2021. V. 11. P. 285. https://doi.org/10.3390/cryst11030285

РОСТ КРИСТАЛЛОВ

УДК 548.55 + 546.161

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСЕВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ КРИСТАЛЛОВ ТВЕРДОГО РАСТВОРА Sr_{1-x}Tb_xF_{2+x} ПРИ ЕГО НАПРАВЛЕННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ИЗ РАСПЛАВА

© 2021 г. Н. И. Сорокин^{1,*}, Д. Н. Каримов¹, Н. А. Ивановская¹

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

**E-mail: nsorokin1@yandex.ru* Поступила в редакцию 30.06.2020 г. После доработки 30.06.2020 г. Принята к публикации 21.07.2020 г.

Кристаллы флюоритового твердого раствора $Sr_{1-x}Tb_xF_{2+x}$ выращены методом Бриджмена из расплавов исходного состава $x_0 = 0.05$, 0.12 u 0.15. Методами денситометрии и рентгенофазового анализа изучено распределение x(L) компонентов по длине кристаллов. В рамках модели Пфанна для случая конвективного механизма массопереноса в расплаве рассчитаны эффективные коэффициенты распределения примеси k_{eff} в этих кристаллах. Уточнено положение состава температурного максимума на кривых плавкости твердого раствора $Sr_{1-x}Tb_xF_{2+x}$. Показана применимость разработанной методики для неразрушающего контроля состава кристаллов твердых растворов, имеющих инкогруэнтный характер плавления.

DOI: 10.31857/S0023476121060394

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время поиск новых функциональных фторидных материалов связан с переходом к многокомпонентным системам и синтезом кристаллов сложного химического состава. Варьируя состав многокомпонентных материалов, можно изменять их дефектную структуру и физические свойства. Однако усложнение состава кристаллов часто приводит к инконгруэнтному характеру их плавления, поэтому выращенные из многокомпонентных расплавов фторидные кристаллы, как правило, характеризуются неоднородным распределением компонентов, как осевым, так и радиальным [1-6]. Однородное распределение компонентов при выращивании многокомпонентных кристаллов наблюдается только в особых случаях – для составов, отвечающих температурным экстремумам на кривых плавкости [7-11].

Необходимым признаком появления максимумов на кривых плавкости является образование гетеровалентных твердых растворов (**TP**) [12]. В большинстве бинарных систем MF_2-RF_3 (M – щелочноземельные элементы Ca, Sr, Ba, Cd, Pb; R – редкоземельные элементы La–Lu, Y, Sc) образуются широкие (вплоть до $x \approx 0.5$) области гетеровалентных **TP** $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ со структурой типа флюорита [10], которые можно получать в виде объемных кристаллов из расплава методами направленной кристаллизации в вакууме или с использованием фторирующей атмосферы.

С ростом содержания примесного компонента дефектная структура и физические свойства кристаллов $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ существенно изменяются. Например, ионная проводимость ТР $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ увеличивается с ростом х на 8 порядков [13, 14]. Кристаллы концентрированных ТР $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ (x > > 0.01) обладают ценным сочетанием физических и химических характеристик и являются уникальными модельными объектами (в методическом, теоретическом и практическом плане) для изучения гетеровалентного изоморфизма, условий образования ТР, взаимодействия структурных дефектов и их влияния на термическую стабильность и структурно-чувствительные физические свойства, связанные с сильным разупорядочением анионной (фторной) подрешетки [13, 14]. В практическом плане кристаллы $M_{1-x}R_{x}F_{2+x}$ являются перспективными материалами для ионики твердого тела (твердые электролиты, сенсоры, химические источники тока), конструкционной оптики и фотоники (пассивные и активные оптические элементы, сцинтилляторы, лазерные среды) [14-18].

Для исследований используют образцы, полученные из различных частей выращенных из расплава кристаллов $M_{1-x}R_xF_{2+x}$, состав которых может значительно отличаться от состава исходной



Рис. 1. Участок фазовой диаграммы системы SrF_2 — TbF_3 в области существования флюоритового твердого раствора $Sr_{1-x}Tb_xF_{2+x}$ (по данным [31]).

шихты. Физические свойства (например, ионная проводимость, твердость, теплопроводность) ТР $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ в сильной степени определяются их химическим составом. С учетом сложностей прямого контроля химического состава фторидных материалов особенно важными являются исследование реального, зависящего от ростовых условий, распределения компонентов в кристаллических заготовках $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ и сопоставление его с теоретическим распределением.

Большинство работ по изучению распределения редкоземельного компонента проводилось на слаболегированных (х < 0.01) кристаллах $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ [1, 19–21]. Работ по экспериментальному исследованию распределения редкоземельного компонента в сильно нестехиометрических кристаллах $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ (x > 0.01) немного. Такие исследования проводились для монокристаллов TP $Ca_{1-x}Gd_xF_{2+x}$ (x = 0.01–0.1) [22], $Ca_{1-x}Ho_xF_{2+x}$ (x = 0.1) [23] и Sr_{l-x}Gd_xF_{2+x} (x = 0.05-0.15) [20, 24] с использованием трудоемких, технически сложных, требующих специального оборудования методов локального рентгеноспектрального микроанализа [23, 24], рентгенофлюоресцентного анализа [22], масс-спектрометрии высокого разрешения [25], радиоактивных индикаторов [20].

В настоящее время основным методом уточнения химического состава ТР $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ является рентгенофазовый анализ (РФА), позволяющий определять параметры кристаллической решетки ТР *a* и его состав *x* по известной аналитической зависимости вида a = f(x). Так, в [26] сравнением параметров решетки различных частей кристаллов флюоритовой фазы Pb_{1-x}Cd_xF₂ был уточнен ее конгруэнтно плавящийся состав. Однако для многих флюоритовых фаз $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ наблюдается слабая зависимость параметров решетки от состава (например, для TP Sr_{1-x}Nd_xF_{2+x} эта зависимость вообще отсутствует, a(x) = const [27]), поэтому рентгенографический метод неприменим. Кроме того, он является разрушающим.

Альтернативным, технически несложным методом неразрушающего контроля состава является денситометрия. В [28] сравнением плотностей различных частей кристаллов, выращенных из расплава методом Бриджмена, были уточнены конгруэнтные составы для кристаллов R_{1-y} Sr_yF_{3-y} (R = La, Ce, Pr, Nd) со структурой тисонита.

Практика выращивания кристаллов TP $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ требует изучения особенностей и закономерностей реального макрораспределения компонентов в процессе их направленной кристаллизации. В настоящей работе объектом исследований выбраны кристаллы Sr_{1-x}Tb_xF_{2+x}, которые являются среднетемпературными суперионными проводниками и перспективными магнитооптическими материалами [29, 30].

Цель работы заключается в исследовании распределения компонентов по длине кристаллов гетеровалентных TP $Sr_{1-x}Tb_xF_{2+x}$, полученных направленной кристаллизацией расплава разного исходного состава, с использованием методов денситометрии и РФА.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Выращивание кристаллов. Фазовая диаграмма системы SrF_2 — TbF_3 была изучена в [31]. Область гомогенности флюоритового $TPSr_{1-x}Tb_xF_{2+x}$ простирается до $x = 0.43 \pm 0.02$ (рис. 1). Конгруэнтный состав раствора, соответствующий температурному максимуму на кривой плавкости, определяется при $x_{max} = 0.13 \pm 0.02$ по данным дифференциально-термического анализа (ДТА). Для ростового эксперимента выбраны три исходных состава шихты с содержанием $TbF_3 x_0 = 0.05$, 0.12 и 0.15, которые удовлетворяют условиям $x_0 < x_{max}$, $x_0 \approx x_{max}$ и $x_0 > x_{max}$ соответственно.

Кристаллы $Sr_{1-x}Tb_xF_{2+x}$ выращены методом Бриджмена в графитовом тигле. В качестве исходных компонентов использовали коммерческие порошки SrF_2 и TbF_3 (99.99%, LANHIT). Расплав компонентов фторировали и гомогенизировали в течение 1 ч при 1500°С. Фторирующую атмосферу создавали продуктами пиролиза политетрафторэтилена. Направленную кристаллизацию осуществляли со скоростью 3×10^{-4} см/с (скорость опускания тигля). Температурный градиент в зоне роста составлял ~70 град/см. Потери на испарение не превышали 1 мас. %. Были получены кристаллические були $Sr_{1-x}Tb_xF_{2+x}$ диамет-



Рис. 2. Зависимости плотности и параметра решетки для нижней (1, 3) и верхней (2, 4) частей кристаллов $Sr_{1-x}Tb_xF_{2+x}$ от исходного состава расплава x_0 .

ром 6 мм и длиной ~30 мм, которые разрезали для дальнейших экспериментов перпендикулярно оси роста на диски толщиной ~2 мм.

Измерение плотности $\rho(x)$ образцов выполняли гидростатическим методом в дистиллированной воде при комнатной температуре. Погрешность измерения плотности составила $\Delta \rho = \pm 10^{-2} \text{ г/см}^3$.

РФА проводили на порошковом рентгеновском дифрактометре Rigaku MiniFlex 600 (излучение Cu K_{α}) в диапазоне углов дифракции 2 $\theta = 10^{\circ}$ – 120°. Параметры элементарных ячеек определяли методом полнопрофильного анализа Ритвельда в рамках пр. гр. *Fm* $\overline{3}$ m с использованием программного обеспечения X'Pert HighScore Plus (PANanalytical, Нидерланды).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Точность метода ДТА часто бывает недостаточной для точного определения состава максимума на кривых плавкости флюоритовых ТР $M_{1-x}R_xF_{2+x}$. Это осложняется и наблюдаемым пологим (тангенциальным) характером максимумов на кривых плавкости флюоритовых ТР $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ [28]. В [26, 28, 32] для определения конгруэнтно плавящегося состава изо- и гетеровалентных ТР в таких случаях предложено использовать метод направленной кристаллизации расплава.

На рис. 2 приведены концентрационные зависимости $\rho(x_0)$ и $a(x_0)$ для верхней и нижней частей выращенных кристаллических буль $\mathrm{Sr}_{1-x}\mathrm{Tb}_x\mathrm{F}_{2+x}$. Из рисунка видно, что конгруэнтный состав для



Рис. 3. Распределение компонентов по длине кристаллов Sr_{1-x}Tb_xF_{2+x} для состава исходного расплава: $x_0 = 0.05$ (*I*), 0.12 (*2*), 0.15 (*3*). 0 – расчет из зависимости $\rho(x)$, Δ – расчет из зависимости a(x), линии – математическая обработка по формуле (3).

флюоритового TP в системе SrF_2 -TbF₃ (точка пересечения кривых) находится при $x_{max} = 0.132 \pm 0.005$ и хорошо согласуется со значением, полученным для него из данных ДTA этой системы (рис. 1).

Осевое распределение компонентов в кристаллах $Sr_{1-x}Tb_xF_{2+x}$ определяли двумя способами. В первом состав TP *x* в каждом срезе кристалла определяли по аналитической концентрационной зависимости плотности [33]:

$$\rho(x) = 4.28 + 3.539x \tag{1}$$

с погрешностью определения состава $\Delta x = 0.003$. Во втором способе использовали аналитическую зависимость параметра решетки TP от состава [34]:

$$a(x) = 5.800 - 0.1669x. \tag{2}$$

Погрешность определения $\Delta x = 0.006$.

На рис. 3 показано распределение компонентов x(L) по длине кристаллов Sr_{1-x}Tb_xF_{2+x}, выращенных из расплавов с исходным содержанием $x_0 = 0.05, 0.12$ и 0.15. Данные для x(L), полученные из измерений плотности и параметра решетки, хорошо совпадают. Зависимость x(L) имеет убывающий при $x_0 = 0.05$, слабо убывающий при $x_0 =$ = 0.12 и возрастающий характер при $x_0 = 0.15$.

Экспериментальные распределения x(L) обрабатывали в рамках модели Пфанна для случая полного выравнивания концентрации примеси в расплаве и отсутствия выравнивания в твердой

982

Таблица 1. Коэффициенты распределения примеси в кристаллах $Sr_{I-x}Tb_xF_{2+x}$ при направленной кристаллизации из расплава

Исходный состав расплава	Коэффициент распределения			
	k _{eff} , направленная кристаллизация	k _{eq} , метод криоскопии		
$x_0 \rightarrow 0$	1.36 ± 0.16* [5]	1.46 ± 0.11 [3]		
$x_0 = 0.05$	1.22 ± 0.03	1.2 [4]		
$x_0 = 0.12$	1.00 ± 0.03	1 [4]		
$x_0 = 0.15$	0.93 ± 0.03	0.9 [4]		

Примечание. Метод радионуклидов, концентрация $x_0 = 0.005$, скорость кристаллизации 2.5—25 мм/ч.

фазе [35]. Распределение примесного компонента в кристалле имеет вид

$$x(g) = k_{eff} x_0 (1 - g)^{k_{eff} - 1},$$
(3)

где k_{eff} — эффективный коэффициент распределения примеси (предполагается $k_{eff}(g) = const$), x_0 — исходная концентрация примеси в расплаве, g — объемная часть закристаллизовавшегося расплава. Факторами, влияющими на эффективный коэффициент распределения примеси k_{eff} , являются скорость кристаллизации, степень перемешивания расплава, неустойчивость фронта кристаллизации.

В табл. 1 приведены значения коэффициента распределения примеси, рассчитанные в соответ-



Рис. 4. Концентрационные зависимости эффективного k_{eff} и равновесного k_{eq} коэффициентов распределения TbF₃ в кристаллах Sr_{I-x}Tb_xF_{2+x}: $l - k_{eq} (x_0 \rightarrow 0$ [3], $0.05 \le x_0 \le 0.15$ [4]), $2 - k_{eff} (0.05 \le x_0 \le 0.15$, наши данные), $3 - k_{eff} (x_0 \rightarrow 0$ [5]), линия – аппроксимация точек для k_{eq} .

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 66 № 6 2021

ствии с уравнением (3) при направленной кристаллизации расплава. Здесь же приведены данные по коэффициенту распределения примеси k_0 при бесконечном разбавлении для TP $Sr_{1-x}Tb_xF_{2+x}$, полученные методом направленной кристаллизации расплава [5] и традиционным методом криоскопии [3], а также оценочные значения эффективных коэффициентов k_{eff} для $\mathrm{Sr}_{\mathrm{l-x}}\mathrm{Tb}_{\mathrm{x}}\mathrm{F}_{\mathrm{2+x}}$ (при $x_0 = 0.05, 0.12$ и 0.15), рассчитанные с помощью модифицированного метода криоскопии [4] и данных фазовой диаграммы системы SrF₂-TbF₃. Концентрационные зависимости эффективного $k_{e\!f\!f}$ (направленная кристаллизация расплава) и равновесного k_{eq} (расчет из фазовой диаграммы) коэффициентов распределения TbF₃ показаны на рис. 4. Можно видеть, что значения коэффициентов k_{eff} и k_{eq} для кристаллов $Sr_{1-x}Tb_xF_{2+x}$ при $0.05 \le$ $\leq x_0 \leq 0.15$ хорошо согласуются между собой, что указывает на близость условий кристаллизации к равновесным.

Следует учесть, что скорость установления равновесия в расплаве намного больше, чем в кристалле. Расплав с исходным составом примесного компонента x₀ находится в равновесии с твердой фазой на фронте кристаллизации. При $k_{eff} > 1$ растворимое вещество повышает температуру кристаллизации ТР, а при $k_{eff} < 1$ наоборот. Для $x_0 = 0.05$ коэффициент распределения примеси равен $k_{eff} = 1.22$, т.е. происходит инконгруэнтный рост, приводящий к обеднению примесным компонентом растущего кристалла. Для $x_0 = 0.12$ коэффициент $k_{eff} \approx 1$, происходит конгруэнтная кристаллизация ТР, изменений состава по длине практически не наблюдается. При $x_0 = 0.15$ коэффициент распределения $k_{eff} = 0.93 - происходит$ инконгруэнтный рост и обогащение примесным компонентом растущего кристалла (рис. 3).

Состав по длине выращенных кристаллов (от верхней до нижней части) изменяется на величину $\Delta x = 0.035, 0.01$ и 0.02 для $x_0 = 0.05, 0.12$ и 0.15 соответственно. Чем больше значение k_{eff} будет отклоняться от 1 для твердых растворов $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ с инконгруэнтным плавлением ($k_{eff} \neq$ \neq 1), тем более значительные изменения содержания примесного компонента будут наблюдаться по длине кристаллов. В технике выращивания ТР $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ именно условия направленной кристаллизации (скорость выращивания, температурный градиент в зоне роста кристаллов и др.) определяют параметры процесса сегрегации компонентов и их осевое распределение и, наоборот, по виду кривых распределения компонентов можно судить о характеристических параметрах ростового процесса.

Найдя модифицированным методом криоскопии [2–4, 36] из данных фазовых диаграмм систем $MF_2 - RF_3$ значения коэффициентов k_{eq} для ТР $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ и предполагая $k_{eff} = k_{eq}$, можно оценить по уравнению Пфанна (3) положение участков кристаллов по длине, в которых химический состав твердой фазы практически совпадает с составом исходного расплава ($x = x_0$) или имеет необходимый заданный химический состав.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально получено распределение компонентов по длине кристаллов $Sr_{1-x}Tb_xF_{2+x}$ с исходным составом расплава $x_0 = 0.05$, 0.12 и 0.15 в результате их направленной кристаллизации, установлены участки монокристаллов, в которых состав твердой фазы практически совпадает с составом исходного расплава. Уточнено положение состава температурного максимума на кривой плавкости твердого раствора $Sr_{1-x}Tb_xF_{2+x}$.

Показано, что денситометрические измерения применимы в качестве экспресс-метода для получения распределения компонентов в монокристаллах ТР фторидов щелочно- и редкоземельных элементов. Этот метод не требует разрушения монокристаллических образцов, позволяет сократить время анализа и удобен при исследовании большого количества образцов. Он позволяет проводить отбор частей кристаллического слитка с заданной концентрацией компонентов для проведения фундаментальных исследований гетеровалентного характера изоморфных замещений, дефектной структуры и свойств флюоритовых фаз $M_{1-x}R_xF_{2+x}$.

Авторы выражают благодарность Т.М. Туркиной за помощь в проведении экспериментов.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Ангервакс А.Е., Щеулин А.С., Рыскин А.И. и др. // Неорган. материалы. 2014. Т. 50. № 7. С. 789.
- Иванов С.П., Бучинская И.И., Федоров П.П. // Неорган. материалы. 2000. Т. 36. № 4. С. 484.
- 3. Федоров П.П., Туркина Т.М., Лямина О.И. и др. // Высокочистые вещества. 1990. Т. 4. № 6. С. 67.
- Соболев Б.П., Жмурова З.И., Карелин В.В. и др. // Рост кристаллов. М.: Наука, 1986. Т. 16. С. 58.
- 5. Карелин В.В., Казакевич М.З., Редкин А.Ф. и др. // Кристаллография. 1975. Т. 20. Вып. 4. С. 758.
- Bollmann W. // Cryst. Res. Technol. 1982. V. 17. № 11. P. K107.
- Каримов Д.Н., Бучинская И.И., Сорокин Н.И. и др. // Кристаллография. 2019. Т. 64. № 5. С. 818.
- Каримов Д.Н., Бучинская И.И., Сорокин Н.И. и др. // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 5. С. 534.
- 9. Каримов Д.Н., Бучинская И.И., Иванова А.Г. и др. // Кристаллография. 2018. Т. 63. № 6. С. 972.

- Sobolev B.P. The Rare Earth Trifluorides. Institute of Crystallography, Moscow and Institut d'Estudis Catalans, Barcelona, Spain, 2000–2001. 980 p.
- 11. Федоров П.П., Бучинская И.И. // Успехи химии. 2012. Т. 81. № 1. С. 1.
- Федоров П.П., Соболев Б.П. // Журн. неорган. химии. 1979. Т. 24. № 4. С. 1038.
- Соболев Б.П., Голубев А.М., Эрреро П. // Кристаллография. 2003. Т. 48. № 1. С. 148.
- Sobolev B.P., Sorokin N.I., Bolotina N.B. // Photonic and Electronic Properties of Fluoride Materials / Eds. Tressaud A., Poeppelmeier K. Amsterdam: Elsevier, 2016. P. 465.
- 15. Fedorov P.P., Kuznetsov S.V., Osiko V.V. // ibid. P. 7.
- 16. Reddy M.A., Fichtner M. // ibid. P. 449.
- 17. *Сорокин Н.И., Соболев Б.П.* // Кристаллография. 2007. Т. 52. № 5. С. 870.
- Multicomponent Crystals based on Heavy Metals Fluorides for Radiation Detectors / Ed. Sobolev B.P. Institut d'Estudis Catalans, Barcelona, Spain, 1994. 261 p.
- Карелин В.В. "Физико-химические основы получения монокристаллических материалов в твердых растворах фторидов щелочноземельных и редкоземельных элеметов" Дис. ... д-ра. хим. наук. М.: МГУ, 1985.
- Delbove F., Lallemand-Chatain S. // C. R. Acad. Sci. C. 1970. V. 270. № 11. P. 964.
- 21. Nassau K. // J. Appl. Phys. 1961. V. 32. P. 1820.
- 22. Туркина Т.М. "Морфологическая устойчивость фронта кристаллизации твердых растворов $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ (где M = Ca, Sr, Ba, R P3Э)" Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: ИК АН СССР, 1990.
- 23. *Мелешина В.А., Смирнова В.А.* // Кристаллография. 2003. Т. 48. № 6. С. 1146.
- Сейранян К.Б. "Исследование диаграмм состояния систем SrF₂-(Y,Ln)F₃ и получение монокристаллов на их основе" Дис. ... канд. хим. наук. Ереван, Госуниверситет, 1975.
- 25. Chuchina V., Gubal A., Lyalkin Y. et al. // Rapid Commun. Mass. Spectrom. 2020. V. 34. № 11. P. e8786.
- 26. Сорокин Н.Й., Бучинская И.И., Соболев Б.П. // Журн. неорган. химии. 1992. Т. 37. № 12. С. 2653.
- 27. *Федоров П.П., Соболев Б.П.* // Кристаллография. 1992. Т. 37. № 5. С. 1210.
- 28. *Кривандина Е.А., Жмурова З.И., Глушкова Т.М. и др. //* Кристаллография. 2003. Т. 48. № 5. С. 940.
- Sorokin N.I., Breiter M.W. // Solid State Ionics. 1999.
 V. 116. P. 157.
- 30. Баранов Г.Н., Бурков В.И., Быстрова А.А., Кривандина Е.А. Межвед. сб. науч. тр. "Оптические и электронные средства обработки информации". М.: МФТИ, 1991. С. 73.
- Sobolev B.P., Seiranian K.B. // J. Solid State Chem. 1981. V. 39. № 3. P. 337.
- 32. Кривандина Е.А., Жмурова З.И., Лямина О.И. и др. // Кристаллография. 1996. Т. 41. № 5. С. 958.
- 33. Сорокин Н.И., Кривандина Е.А., Жмурова З.И. // Кристаллография. 2013. Т. 58. № 6. С. 952.
- Sobolev B.P., Seiranian K.B., Garashina L.S., Fedorov P.P. // J. Solid State Chem. 1979. V. 28. P. 51.
- 35. Pfann W.G. Zone Melting. New York: Wiley, 1958. 236 p.
- 36. Федоров П.П., Кузнецов С.В., Конюшкин В.А. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2012. Т. 14. № 4. С. 480.

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 66 № 6 2021
_ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ___ В ГУМАНИТАРНЫХ НАУКАХ ____

УДК 902/904, 572.71, 572.77, 537.533.35, 543.51, 543.544.3, 621.384.8

ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПИСЬМЕННЫХ ПАМЯТНИКОВ РОССИЙСКОЙ НАЦИОНАЛЬНОЙ БИБЛИОТЕКИ

© 2021 г. Е. Ю. Терещенко^{1,2,*}, А. Л. Васильев^{1,2}, Е. А. Ляховицкий³, А. П. Балаченкова⁴, Д. О. Цыпкин^{3,5}, Е. Б. Яцишина²

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

² Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", Москва, Россия

³ Российская национальная библиотека, Санкт-Петербург, Россия

⁴ Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна,

Санкт-Петербург, Россия

⁵ Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

*E-mail: elenatereschenko@yandex.ru Поступила в редакцию 25.12.2020 г. После доработки 25.12.2020 г. Принята к публикации 28.12.2020 г.

Чернила исторических документов из собрания Российской национальной библиотеки и модельные образцы на бумаге и полимере исследованы методами просвечивающей электронной микроскопии и энергодисперсионного рентгеновского микроанализа. Полученные результаты практически недеструктивного анализа чернил делают просвечивающую электронную микроскопию эффективным инструментом для изучения массивов рукописно-книжных памятников.

DOI: 10.31857/S0023476121030292

введение

Информационный потенциал памятников письменности многогранен: они могут быть не только носителями текстов и изображений (историческими, лингвистическими, литературными и т.п. источниками), но и представляют большую ценность для истории материальной культуры, в частности для истории технологий. Каждая рукопись является результатом деятельности создававших ее людей, а также продуктом целого комплекса технологий (отлива бумаги, производства чернил и т.п.). Для полноценной реализации этой части информационного потенциала документа необходимы недеструктивные исследования с привлечением современных естественно-научных методов.

В современной науке о рукописях особую роль начинает играть историко-технологическое изучение письменных красителей (в первую очередь чернил): исследуются состав красителей, особенности их рецептуры, стабильность и изменяемость их свойств во времени. Для этих целей применяются различные методы оптической спектроскопии (мультиспектральная визуализация, рамановская спектроскопия и др.), рентгенофлуоресцентный анализ, газовая хроматография [1–5]. Методы электронной микроскопии (ЭМ) и микроанализа, по мнению авторов, в историкотехнологическом и экспертном исследовании различных красителей, в том числе чернил рукописно-книжных памятников, могут занять особое место благодаря возможностям локального анализа структуры в сочетании с изучением элементного состава. Использование режима низкого вакуума и низкого ускоряющего напряжения в растровой электронной микроскопии (РЭМ) позволяет изучать непроводящие образцы без дополнительной подготовки с минимальными радиационными повреждениями.

Малая глубина проникновения электронов в вещество обеспечивает преимущество методов ЭМ в сравнении с рентгеновскими методами, особенно в исследованиях приповерхностных областей, например, чернильного слоя или красителя на бумаге или пергамене. Безусловно, существует ряд ограничений, связанных в основном с невозможностью размещения большой части рукописных памятников в камере РЭМ из-за ее ограниченного размера и/или вероятных повреждений рукописей в вакууме. Поэтому результаты ЭМ исследований исторических документов, описанные в научной литературе, как правило,

Вещество		ч1, ч3	ч2
% – к массе сухого		Рецепт 1	Рецепт 2
вещества		Свод 67/24 [9]	Свод 39/133 [9]
чернильные	Г	34	13.6
орешки	%	51.52	58.62
FeSO ₄	Г	23.8	4.8
	%	36.06	20.69
камедь	Г	8.2	4.8
	%	12.42	20.69
вода	МЛ	400	350

Таблица 1. Состав рецептов реплицированных чернил

выполнены на фрагментах или специально отобранных пробах. Так, в [6] был применен метод РЭМ с энергодисперсионным рентгеновским микроанализом (ЭРМ) для определения элементного состава поверхности пергамена и зоны чернил на нем. В [7] комплекс методов РЭМ-ЭРМ использовался для исследования микроскопических образцов (микропроб) черных и красных красителей. классифицированных как углеродсодержащие чернила и киноварь соответственно. При этом в черных чернилах существовала проблема определения состава из-за малой интенсивности флуоресцентного сигнала от Fe. Еще одно показательное исследование – установление состава цветных чернил Корана Х века [8]. ЭРМ пергамена кроме углерода и кислорода показал присутствие Si, Na, K, Ca, Mg, Cl, S, связанное, по мнению исследователей, с обработкой пергамена с целью придания ему определенного оттенка. При выполнении текста рукописи использовались чернила трех цветов: черного, красного и зеленого. В результате анализа было установлено, что часть красных чернил содержит ртуть, и изготовлены они на основе вермилиона или киновари -HgS. В то же время в ряде образцов красного красителя обнаружены Fe и O, а это означает, что часть чернил могла быть изготовлена на основе охры – смеси окиси железа с глиной, возможно, с дополнением органического пигмента. Зеленые чернила содержали соли Си, а черные – в основном С (сажевый компонент) с небольшой примесью Fe.

Отметим, что РЭМ-ЭРМ для изучения чернил применяется относительно редко и связано это с описанными выше ограничениями: электроизоляционными свойствами бумаги и пергамена, необходимостью отбора материала от исторических документов — пробы с малой толщиной слоя чернил, что ограничивает возможности использования этого метода при изучении памятников письменности. Выходом из этой ситуации может быть использование методов просвечивающей микроскопии, где размеры пробы могут быть крайне незначительными — в диапазоне от нескольких микрометров до 0.1 мм, что может стать существенным преимуществом в исследовании образцов чернил и пигментов. Однако в литературе данных об исследованиях исторических чернил рукописей методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и просвечивающей растровой электронной микроскопии (ПРЭМ) найти не удалось.

В настоящей работе предложено использование методов ПЭМ и ПРЭМ в сочетании с ЭРМ для исследований чернил нескольких исторических документов. Для сравнения проведен анализ модельных образцов чернил, изготовленных в лабораторных условиях по древнерусским рецептам. Результаты изучения этих образцов методами ПЭМ/ПРЭМ/ЭРМ рассмотрены в настоящей работе.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

Объекты исследований включали в себя модельные образцы реплицированных (т.е. изготовленных в лабораторных условиях по древнерусским рецептам) чернил [9] и текстовых красителей исторических документов.

Модельные образцы представляли собой экспериментальные прописи реплицированных исторических чернил. Реплицированные чернила наносили на различные поверхности для тестовых исследований с целью отработки методики пробоотбора и подбора условий эксперимента: *1 (рецепт 1) и *2 (рецепт 2) — на бумажную основу, а *3 (рецепт 1) — высушивался на полимерной подложке (с целью исключения влияния бумаги на данные ПЭМ/ПРЭМ и получаемую информацию о составе). Реплицированные чернила были изготовлены по рецептам, приведенным в "Своде письменных источников ..." (табл. 1, код рецепта: "номер источника в Своде"/"номер статьи в источнике" [9].

Исторические чернила отбирали со следующих рукописных документов: Рапорта Тульской палаты Гражданского суда в Правительствующий Сенат от 14 апреля 1808 г. (документ из экспериментальных материалов, не относящийся к фондам РНБ) (рис. 1), выполненного на бумаге – образцы 45 и 46; и пергаменного Синодика кон. 1570-х – нач. 1580-х гг. (ОР РНБ, Основное собрание рукописной книги F.п.IV.1), лист 55, 2 строка 3 буква и лист 6, 4 строка 41 буква – образцы 47и 48 соответственно.

Ключевые задачи проведенной методологической работы — определение минимально необходимого объема проб чернильного слоя для проведения ПЭМ/ПРЭМ-исследований и, исходя из

Do Apaoumenergougini Cenam ho Myercus nauanen Grandunenau (ya (Janopme Vara Suganuusu nere muchamentionby wayaro ur levana yrasy. Banoy) and rame any my. Hechode Unarous to Aunepanoperaro Bernete come a ugo Aquanneus ular luanus & guraginanusens our 20. Ja saur con uso 1. 500 nay-marsurene Maunus o cusposineus repraceses for woris tyres Dava Bucoran under Ban Веничества указание повенско было meusembyiceups buana our 24 boundys dot use no going uge Varbour graduups Curasoner Sygue 200' it I. J. Haussianun maniful mounta pacapenow surreneredo secondo a upermease socialis et Requeans so Il icu you is processing themas umper in regenstare germon number Hyrabum & dumby sougare mento Evenary Determ. with unapary and Barnero Miceste Ine every 20 Hunepamojukaro Be wreemeal yeary, et 10/unare Bauremba Jan in with our to the uneversite Myel une Tradicion Rouse nerraro egga primerie ano alguitace molicur wind repetimeans core Augures 13:0 rows type an measuring way connectional ayoubopycond preversie my ubicare Curring it wenoveressiones Manania a decescumo ygal colybier anient Tyrogleman at Tomoge Machanger Level alging a ca . To baunuly Toplation the of un raise belo colocut growing have ramarching They. Chaps win Predgament alter meter Ваннего императорие Ленсая 3 a ad amen Rown Xan В селениестиваний Гогударь ти Muncalur шего императорикаго Величи 1 1. 205 1 14. ques 1838 more raconnon panoon premerce you qua 1833 roga 28 negacios mag Centemanto nuevo. in Dossering Pagne has 2 2.7. Macarado au 1858 though Ross funs thenged and P4 un

Рис. 1. Рапорт Тульской палаты Гражданского суда в Правительствующий Сенат от 14 апреля 1808 г (образцы 45, 46).

этого, поиск и отработка метода отбора проб с минимальным воздействием на рукописные документы.

Для отбора проб модельных образцов с окрашенной поверхности бумаги (образцы 41 и 42) и полимерной подложки (образец 43) чернила соскабливали скальпелем из области размером не более 2 × 2 мм² с последующим переносом образца на электронно-микроскопические сетки.

В дальнейшем ЭМ-исследования показали, что данный объем образца является избыточным, поэтому для исторических документов отбор микропроб проводили с помощью инъекционной иглы d = 0.5 мм (при контроле посредством светового микроскопа или лампы-лупы ×10) в зонах с наибольшей плотностью штриха с площади 1 мм² и менее. Полученный в результате "разрыхления" поверхности штриха (буквы, символа) или соскабливания порошок захватывался медной электронно-микроскопической сеткой с дырчатой углеродной пленкой Lacey или дырчатой на основе SiO₂. Органические или неорганические растворители не использовали, частицы порошка прилипали к углеродной пленке за счет сил электростатического или Ван-дер-Ваальсового притяжения.

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 66 № 6 2021

ПЭМ/ПРЭМ-исследования проводили на просвечивающем электронном микроскопе Osiris (ThermoFisher Scientific), снабженном энергодисперсионным рентгеновским спектрометром Super-X (Bruker) и высокоугловым кольцевым темнопольным детектором (Fischione) при ускоряющем напряжении 200 кэВ. В каждой пробе исследовали не менее пяти частиц, результаты усредняли.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Как показали ПЭМ-исследования модельных образцов, они являются агломератами, состоящими из матрицы, которая на ПЭМ-изображениях выглядит аморфной, относительно крупных образований (несколько мкм) и мелких частиц (до 200 нм).

На рис. 2 представлены ПЭМ-изображения фрагмента пробы образца *ч1* – некоторые крупные образования размером 1–3 мкм показаны белыми стрелками, группа мелких частиц обозначена черной стрелкой. Характер контраста от крупных образований близок к масс-толщинному, поэтому можно предположить, что они представляют собой аморфные образования различной толщины.



Рис. 2. Светлопольное ПЭМ-изображение фрагмента пробы модельного образца *ч1*.

ЭРМ-спектр от модельных образцов и1-и3 показывает наличие в их составе С. О. Na. Si. S. K. Fe (табл. 2). Отметим, что количественный ЭРМанализ проводили на частицах, расположенных не на углеродной сетке Lacev, а в свободных промежутках, но от нее возможен дополнительный вклад в интенсивность выхода флуоресценции от С. Достаточно интенсивный сигнал от Си обусловлен флуоресценцией от медной электронно-микроскопической сетки, поэтому он был исключен из рассмотрения состава модельных образцов. В составе образца ч2 присутствует Са. Проведено сопоставление состава образца иЗ, не имевшего контакта с бумагой, с образцом ч1, для которых использовался одинаковый рецепт. Среди заметных различий – полученное соотноше-

Таблица 2. Результаты исследования состава чернил образцов (мас. %)

Элемент	Образцы			
Onementi	ч1	ч2	ч3	
Fe	12	12	9	
S	4.5	3	4.5	
0	14	13	10	
С	68	71	75	
Na	<1	<1	<1	
Κ	<1	<1	<1	
Ca		<1		
Р	2	<1	<1	
Si	<1	<1	<1	
Al	<1	<1	<1	

ние концентраций Fe:S \approx 1:1 практически по всему образцу. Отмечены существенные вариации в содержании кислорода — различия состава по поверхности образца достигали двукратной величины. В целом можно заключить, что бумага не вносит существенного изменения в состав чернил, идентифицированный методом ПЭМ/ЭРМ. Поскольку углерод входит в состав не только изучаемых проб, но и сеток, используемых как носителей образцов, при анализе состава он исключался из рассмотрения.

Анализ карт распределения элементов в образцах 41 и 42 (карты для образца 41 представлены на рис. 3), полученных методом ЭРМ, показал, что все элементы равномерно распределены по объему. Это свидетельствует об однородности образцов.

Исследования образца *ч1*, проведенные методом ПЭМ высокого разрешения (**ВРПЭМ**), подтвердили предположение о том, что большая доля образца аморфная. На отдельных участках **ВРПЭМ**изображений (рис. 4а) наблюдаются упорядочения, но размеры этих областей слишком малы (менее 3 нм) для однозначных выводов. Фурье-анализ изображения подтверждает присутствие периодичности размером около 0.27 нм.

Анализ структуры образца *ч2* методами ВРПЭМ и электронной дифракции (ЭД) однозначно показал, что структура образца аморфна: на ВРПЭМизображении не выявляется областей с периодичностью, а электронограмма от выделенной области образца демонстрирует диффузное гало (рис. 4б). Такие же результаты получены на других агломератах образца *ч2*.

Структура образца *ч3* в отличие от образца *ч1*, имеющего тот же рецепт, по данным ВРПЭМ и проведенного фурье-анализа аморфна и не имеет упорядочений в виде структурированных микрочастиц. По-видимому, при определенных рецептах контакт с бумагой обусловливает появление в чернильном слое микрочастиц.

На исторических документах наблюдается специфическая неоднородность цвета чернил, с одной стороны, связанная с разной плотностью штриха, а с другой, с вариациями в составе использованных чернил. Кроме того, длительное взаимодействие чернил с носителем (бумагой или пергаменом), а также деструкция из-за длительного периода существования однозначно изменяют чернильный слой, провоцируя его структурные преобразования.

Образцы 45 и 46 были отобраны с "Рапорта Тульской палаты Гражданского суда...", буквы имели разные оттенки. Необходимо отметить большую неоднородность состава частиц этих образцов. Разнообразие спектров различных частиц не позволило сделать окончательный вывод о различии образцов 45 и 46 по данным ЭРМ, по-



Рис. 3. Темнопольное ПРЭМ-изображение частицы чернил образца *ч1* и результаты ЭРМ элементного картирования образца.



Рис. 4. ВРПЭМ-изображения образцов на бумаге: а – один из участков образца *ч1*, на вставке – двумерный спектр Фурье от этой области. Стрелкой отмечена область с упорядочением; б – участок пробы образца *ч2*, на вставке – результат ЭД от этой области.

этому ниже приведены обобщенные основные характеристики. Полученные результаты (рис. 5 – карты распределения элементов) показывают заметные вариации состава. Практически во всем объеме частиц наблюдается углерод. Частицы содержат Fe, C, Mg, K, также присутствуют конгломераты, содержащие Ca, S и O, предположительно, соответствующие CaO, CaCO₃ или CaSO₄. Наблюдается совпадение карт Ca и P, что, возможно, связано с наличием гидроксиаппатита (CaH(PO₄)₃), в некоторых областях совпадают карты Al и Si, что может быть связано с присутствием алюмосиликатов. Проявляются области с равномерным распределением Na и Cl, которые скорее всего связаны с присутствием соли.

Результаты количественного анализа спектров, полученных от отдельных частиц образцов *ч5 и ч6*, показали, что в образцах кроме углерода и

али, что в образцах кроме углерода и стиц

жет достигать 15 мас. %. Содержание S может изменяться от 0 до 15 мас. %. Иногда встречаются частицы, где кроме Fe и S содержится Ca (до 12 мас. %) и K (до 8.5 мас. %).

кислорода высокое содержание Fe, которое мо-

В частицах наблюдаются упорядочения размером ~2 нм. Анализ двумерных спектров Фурье выявляет максимумы, соответствующие межплоскостным расстояниям d = 0.36, 0.28 и 0.24 нм, которые могут быть ассоциированы с сульфатом Fe(SO₄)₃ со структурой, принадлежащей ромбоэдрической сингонии с пр. гр. *R*3. Это соединение определено как микасаит [10] и характеризуется спектром цветов от белого до коричневого. Более точно определить фазу на кристаллитах размером до 2 нм не представляется возможным.

При исследовании образца *ч6* обнаружены частицы, содержащие SiO₂. Кроме этого, анализ



Рис. 5. Результат исследования частицы чернил *ч5*. Темнопольное ПРЭМ-изображение и результаты ЭРМ элементного картирования.

ВРПЭМ указал на возможное присутствие кристаллитов гематита Fe_2O_3 с ромбоэдрической элементарной ячейкой и пр. гр. $R\overline{3}c$. В этом же образце были обнаружены частицы с характерными графитовыми волокнами с межплоскостным расстоянием 0.334 нм (рис. 6).



Рис. 6. ВРПЭМ-изображение частицы образца с углеродными волокнами (указаны стрелками).

В результате комплексных исследований образцов исторических чернил методами ПЭМ/ПРЭМ/ЭРМ можно заключить, что их состав ближе к рецепту 1 (модельные образцы *ч1* и *ч3*).

ЭРМ микропроб образцов ч7и ч8 с картированием распределения элементов (рис. 7) показал, как и в образцах 45 и 46. высокую неоднородность состава. Поэтому далее описаны обобщенные характеристики этих двух образцов. Кроме высокого содержания C (до 32 мас. %) и O (до 30 мас. %) ЭРМ-спектры показывают очень высокое содержание Ca (до 20 мас. %) и Si (до 10 мас. %). Содержание Fe и S меньше, чем в остальных образцах, а именно до 6-7 мас. %. В образцах в незначительных количествах присутствуют K, Mg, Na, Cl, P, Al, а также наблюдается высокое содержание Са. Присутствие этих элементов в верхних слоях пергаменов отмечалось в [11]. ПРЭМ-изображение в режиме темного поля (рис. 7) демонстрирует округлую форму частиц, не отмеченную ранее в исследованных образцах.

Результаты исследования методами ПЭМ, ПРЭМ и ЭД показали, что частицы, содержащие С и Fe, – аморфны, частицы, содержащие кальций и кремний, – кристаллические. Одно из ха-



Рис. 7. Результат исследования частицы чернил 47. Темнопольное ПРЭМ-изображение и результаты ЭРМ элементно-го картирования.

рактерных изображений группы частиц приведено на рис. 8.

Отметим, что ПЭМ/ПРЭМ/ЭРМ-исследования образцов чернил пергаменного памятника оказались менее информативными по сравнению с изучением исторического документа на бумажном носителе. Это связано с существенным влиянием на состав образцов элементной композиции поверхности пергамена. Тем не менее сравнение содержания С, Fe и S позволяет предположить, что чернила образцов 47 и 48 ближе к модельному образцу 42 (рецепт 2).



Рис. 8. Светлопольное ПРЭМ-изображение частиц образца *ч6.*

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 66 № 6 2021

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что разработанная процедура отбора микропробы дает достаточное количество материала для электронно-микроскопических исследований чернил с исторических документов. Использование данной техники пробоотбора в силу ее исключительно малой, практически незначимой инвазивности, а также оперативности и доступности для реализации непосредственно в подразделениях хранения рукописей делает метод ПЭМ/ПРЭМ/ЭРМ крайне перспективным для изучения больших массивов рукописно-книжных памятников.

Было обнаружено, что часть изученных проб чернил содержит окислы железа, которые могут кристаллизоваться в виде нанокристаллов гематита. При этом часть материала остается в аморфном состоянии. Еще один составляющий компонент чернил - графит, который выявлен в различных образцах в виде волокон, размером в несколько микрометров или в виде наночастиц, размером не более 30 нм. Кроме этого, в чернилах обнаружен ряд соединений, которые можно ассоциировать с Fe(SO₄)₃, алюмосиликатами (по-видимому, глинистыми минералами) и гидроксиапатитами. Эти данные показывают возможность достаточно "тонкого" выделения характерных особенностей древнерусских чернил, позволяющих разделять их на рецептурные группы.

Сравнение модельных и исторических чернил на бумажных носителях показало удовлетворительное совпадение исторических чернил с бумажного документа с рецептом 1 (образцы ч1, ч3). Образцы чернил, отобранные с пергамена, ближе к модельному рецепту 2. Однако в этом случае окончательный вывод усложняет сильная "загрязненность" образцов продуктами обработки пергаменов. Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант КОМФИ (К) 18-00-00429, включая гранты 18-00-00407 и 18-00-00311) в части исследования рукописных памятников и Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН в части развития методов электронно-микроскопической диагностики для изучения многофазных многокомпонентных систем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Geissbühler M., Dietz G., Hahn O. et al. // Manuscript Cultures. 2018. V. 11. P. 133.
- Ghigo T., Bonnerot O. // Manuscript Cultures. 2018. V. 11. P. 157.
- Fr\u00fchmann B., Cappa F., Vetter W. et al. // Heritage Sci. 2018. V. 6. Art. № 10.
- Díaz Hidalgo R.J., Córdoba R., Nabais P. et al. // Heritage Sci. 2018. V. 6. Art. № 63.

- Barbara H. Stuart. "Analytical Techniques in Materials Conservation". 2007. Publisher John Wiley & Sons Ltd, The Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex PO19 8SQ, England. 446 p.
- Pinzari F., Cialei V., Piñar G. // Historical Technology, Materials and Conservation: SEM and Microanalysis / Eds. Meek A. et al. London: Archetype Publications, in association with the British Museum, 2012. P. 93.
- 7. *Knipe P., Eremin K., Walton M. et al.* // Heritage Sci. 2018. V. 6. Art. № 55.
- Bahadori R., Bahrololoomi F., Kashani N.M. et al. // Proceed.39 Intern. Symp. on Archeometry. Leuven, Belgium. 2012. P. 462.
- Свод письменных источников по технике древнерусской живописи, книжного дела и художественного ремесла в списках XV–XIX вв.: В 2 т. / Сост., вступ. ст. и примеч. Ю.И. Гренберга. СПб.: Пушкин. фонд, 1995. Т. 1. Кн. 1. 436 с. Кн. 2. 448 с.
- Masse R., Guitel J.C., Perret R. // Bulletin de la Societe Francaise de Mineralogie et de Cristallographie. 1973. V. 96. P. 346.
- Терещенко Е.Ю., Мандрыкина А.В., Ляховицкий Е.А. и др. // Российские нанотехнологии. 2020. Т. 15. № 5. С. 588.

_____ ПРОГРАММНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ

УДК 537.533.35+ 621.039.531

РАЗРАБОТКА ПРОГРАММНОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОР И СЕГРЕГАЦИЙ ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ В СТАЛЯХ АУСТЕНИТНОГО КЛАССА ПОСЛЕ ИОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ

© 2021 г. А. С. Фролов^{1,*}, Е. В. Алексеева¹, Е. А. Кулешова^{1,2}

¹ Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", Москва, Россия ² Национальный исследовательский ядерный университет "МИФИ", Москва, Россия *E-mail: frolov_as@nrcki.ru Поступила в редакцию 09.06.2020 г. После доработки 15.07.2020 г.

Принята к публикации 18.07.2020 г.

Разработаны программные пакеты SwellingProfile и ElementProfile для построения профилей распухания при обработке изображений поперечных срезов, полученных методом просвечивающей растровой электронной микроскопии. Программы также позволяют рассчитывать профили распределения химических элементов вблизи границ вакансионных пор и вдоль траектории ионного облучения материалов до сравнительно больших повреждающих доз. Пакеты были применены для анализа вакансионного распухания при облучении стали 08X18H10T ионами никеля (с предварительной имплантацией гелия) при температуре 625°С до пиковых значений повреждающей дозы ~300 сна. В результате на построенном профиле распухания выявлены два максимума, обусловленные формированием двух систем пор разного размера. Сравнительный анализ показал, что полученный профиль имплантации никеля хорошо коррелирует с расчетами, проведенными с помощью SRIM-2008.

DOI: 10.31857/S002347612104007X

введение

Одним из методов, позволяющих проводить качественную сравнительную оценку радиационной стойкости сталей и сплавов в процессе их эксплуатации в составе различных энергетических установок, является имитационное (ионное) облучение [1–3]. Однако существуют определенные методические аспекты, которые необходимо учитывать при интерпретации получаемых данных о микроструктурных изменениях в материалах, подвергшихся такому облучению [4].

Во-первых, качественное сравнение радиационной стойкости сталей и сплавов после имитационного облучения возможно только по ограниченному набору микроструктурных параметров, например по распуханию. Однако даже в этом случае необходимо учитывать смещение максимума на температурной зависимости распухания [4–7] для каждого типа облучения (ионами или нейтронами). Применение ионного облучения для анализа эволюции вторых фаз, как показывают многочисленные исследования, является нетривиальной задачей, поскольку, как правило, изменение фазового состава при ионном и нейтронном облучении различно [8, 9].

Во-вторых, профиль концентрации ионов (повреждающая доза) вдоль нормали к облучаемой поверхности не является линейной функцией [10, 11], что необходимо учитывать при построении дозовых зависимостей различных микроструктурных параметров.

В-третьих, необходимо учитывать тип и энергию бомбардирующих частиц. Чаще всего ионное облучение проводят теми же элементами, которые составляют основу химического состава исследуемого материала, либо выбирают наиболее

близкие по массе и размеру ионы¹. Глубина и степень повреждаемости (модифицирования) приповерхностного слоя зависят как от температуры облучения, так и от общей накопленной повреждающей дозы, а также энергии бомбардирующих частиц. В случае металлических материалов, например сталей аустенитного класса, для проведения имитационного облучения используют,

¹ При использовании ионов, не входящих в состав материала или входящих в ограниченном количестве, необходимо также учитывать процесс имплантации.



Рис. 1. ПРЭМ-изображение участка образца (а) и его итоговая маска (б). Крупные (d > h) и мелкие (d < h) поры показаны разными цветами.

как правило, ионы железа или никеля с энергией несколько МэВ. Несмотря на относительно небольшую глубину имплантации ионов (которая обычно составляет 1–3 мкм [1, 12]), распределение структурных элементов в приповерхностном слое крайне неоднородно, что в значительной мере затрудняет обработку результатов.

Тем не менее применение ионного облучения может быть обосновано с позиции сравнительной оценки радиационной стойкости [13] (по определенным параметрам) группы материалов с целью снижения затрат на этапе предварительного выбора некоторых из них для проведения дальнейших натурных испытаний.

Как упоминалось ранее, интерпретация результатов воздействия ионного облучения на эволюцию микроструктуры, кроме всего прочего, затрудняется вследствие неоднородности распределения изменений в приповерхностном слое, особенно при сравнительно больших повреждающих дозах (100 сна и более) [1, 12]. Поэтому в настоящей работе предложены алгоритмы и разработано программное обеспечение для расчета профилей распухания вдоль нормали к облучаемой поверхности, а также анализа сегрегационных процессов на границах раздела пора–матрица и построения профилей распределения имплантированных ионов, которые использовали для облучения.

1. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве тестового объекта исследования для апробации разработанного программного пакета выбрана сталь 08Х18Н10Т аустенитного класса после облучения ионами никеля с энергией 11.5 МэВ (с предварительной имплантацией гелия²

до \sim 30 мд) на ускорителе Tandetron при температуре 625°C до пиковых значений повреждающей дозы \sim 300 сна.

Образцы (ламели) для исследований методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) изготавливали из приповерхностного (толщиной до 5 мкм) слоя мишеней методом сфокусированного ионного пучка с использованием двухлучевой станции Helios NanoLab 650 (FEI, США). Распределение пор, а также сегрегационные процессы на их границах и высокоугловых границах аустенитных зерен исследовали методами ПЭМ и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии с использованием высокоразрешающего микроскопа Titan 80-300 (FEI, США).

2. ПОСТРОЕНИЕ ПРОФИЛЯ РАСПУХАНИЯ

2.1. Подготовка исходных изображений. Для расчета профиля распухания проводили цифровую обработку изображений образцов, полученных с помощью просвечивающей растровой электронной микроскопии (**ПРЭМ**) [14]. На рис. 1а приведено типичное ПРЭМ-изображение образца из стали 08X18H10T после облучения ионами никеля.

Область съемки выбирали в соответствии с распределением пор по глубине. Для каждой ламели (поперечного среза) получали серию ПРЭМизображений, покрывающих не менее 8 мкм по длине ламели. Далее с использованием программного комплекса SIAMS [15] строили панорамное изображение, объединяющее все изображения одного поперечного среза.

2.2. Алгоритм расчета интегрального профиля распухания. Для цифровой обработки изображения входными данными были карты интенсивности сигнала. Их обработка осложнялась тем, что не все локальные минимумы соответствуют порам и, кроме того, уровни локальных минимумов

² Имплантация гелия была необходима для интенсификации порообразования в процессе облучения ионами никеля.

сильно различаются. Поэтому, применяя фильтры и пороговую сегментацию изображения, с помощью комплекса SIAMS создавали обратную бинарную маску, интенсивные области на которой соответствуют положениям пор на ПРЭМ-изображении. Из рис. 1а видно, что области пор на исходном изображении имеют различную интенсивность, что связано с тем, что часть пор (диаметр d которых меньше толщины ламели h) не проходит образец насквозь, поэтому внутри контура поры остается часть матричного материала, дающего ненулевой сигнал на ПРЭМ-изображении.

Толщина исследуемого участка определяется по отношению интегральной интенсивности к интенсивности пика нулевых потерь в спектре энергетических потерь электронов на каждом исследуемом участке [16–21]:

$$h = \lambda \ln \frac{I_T}{I_0},$$

где λ — длина свободного пробега электрона в железе при соответствующем ускоряющем напряжении, I_T и I_0 — интегральная интенсивность и интенсивность пика нулевых потерь в спектре энергетических потерь электронов соответственно. Рассчитанная в соответствии с [17, 21] длина свободного пробега электронов в исследуемом образце при ускоряющем напряжении 200 кВ составляет ~68 нм (угол сбора в ПЭМ-режиме с самой большой объективной апертурой составлял ~170°).

Для корректной обработки изображений все поры разделяли на "крупные" (d > h) и "мелкие" (d < h) путем фильтрации по среднему внутреннему диаметру с помощью комплекса SIAMS. В качестве выходных данных формировали новую бинарную маску с разделенными на две системы порами (рис. 1б).

Дальнейшую цифровую обработку полученной маски проводили с помощью разработанного в рамках настоящей работы программного пакета SwellingProfile. После загрузки изображения маски в этот программный пакет происходит ее разбиение в виде сетки с заданным шагом. Затем осуществляются послойное считывание и обработка маски, в результате которой подсчитывается суммарная площадь, занятая порами, т.е. количество элементов сетки, попадающих на поры (закрашенных разными цветами в данном слое), и полученное значение записывается в массив, имеющий размерность и шаг ранее выбранной сетки. В случае попадания элемента сетки на "крупные" поры, проходящие ламель насквозь, соответствующий элемент массива принимается равным единице, а в случае попадания на "мелкие" -

 $\frac{h-\overline{d}}{h}$, где \overline{d} – средний внутренний диаметр "мел-

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 66 № 6 2021

ких" пор, h — толщина образца. В остальных случаях элементам массива присваиваются нулевые значения. Затем полученный двумерный массив преобразуется в одномерный путем суммирования его элементов (строк либо столбцов — в зависимости от направления ионного пучка по отношению к плоскости облучения образца) с последующей нормировкой на число элементов в строке/столбце. Схематично данный алгоритм преобразования массива показан на рис. 2.

Для усреднения и сглаживания полученных профилей распухания осуществлялась обработка не менее трех ламелей общей длиной не менее 24 мкм. Для сглаживания профиля проводилось усреднение по нескольким слоям для каждой ламели.

3. МЕТОДИКА ОБРАБОТКИ ИЗОБРАЖЕНИЙ Для расчета профиля распределения элементов

Для расчета профилей распределения имплантированных элементов по глубине образца методом энергодисперсионного рентгеновского анализа получали карты распределения элементов на участках размером 4.5 × 3.0 мкм. Шаг при построении такой карты составлял 30 нм в обоих направлениях. Из рис. За видно, что на картах распределения внутри контура пор имеются отдельные участки с относительно высоким содержанием этих элементов (яркие точки внутри пор), что является артефактом, возникающим из-за ошибки определения химического состава участков, которым соответствует сигнал малой интенсивности. Для устранения артефактов применяли фильтрацию данных участков с использованием ранее полученных масок для пор (рис. 3в).

Для цифровой обработки карт использовали созданный в рамках работы программный пакет ElementProfile [22]. Входными данными для программы являлся массив концентраций элементов в каждой точке карты, представленный в виде текстового файла, а также изображение бинарной маски для фильтрации, описанной выше.

3.1. Построение профилей имплантации элементов по елубине образца. Для построения профилей распределения имплантированных элементов по глубине образца программный пакет ElementProfile осуществляет для каждого элемента отдельно построчное/постолбцовое считывание и обработку массива. Для каждого столбца/строки проводится подсчет общего содержания выбранного химического элемента, а затем нормировка на число элементов столбца/строки аналогично алгоритму построения профиля распухания, описанному выше.

В дальнейшем подобная обработка проводилась для нескольких карт по каждому из четырех



Рис. 2. Преобразование исходного массива в профиль распухания.



Рис. 3. Графическое отображение карты Ni (a), бинарная маска (б), графическое отображение карты Ni с учтенными порами (в).

элементов Fe, Ni, Cr, Ti, а также усреднение значений по картам для каждого элемента.

3.2. Построение профилей распределения элементов вблизи поры. Для построения профилей распределения элементов вблизи пор программный пакет ElementProfile после заполнения массива данными о содержании элементов в каждой точке с учетом бинарной маски проводит построение отдельных профилей, проходящих через пору. Для этого на карте распределения химических элементов выделяется прямоугольная область, внутри которой содержится только одна пора, с указанием ее центра. Затем выбираются точки из массива с координатами X, Y, соответствующими каждой линии профиля. Условием выбора точек является, во-первых, нахождение координат X, Y в пределах выделенной прямоугольной области и, во-вторых, связь координаты Y с координатой X соотношением, соответствующим уравнению секущей, проведенной через обозначенный центр поры под углом к оси X:

$$y_i = y_{\text{bubble}} + \operatorname{tg}\left(i\frac{\pi}{n}\right)(x_i - x_{\text{bubble}}), \quad (1)$$

где x_i , y_i — координаты точки на текущей прямой, x_{bubble} , y_{bubble} — координаты центра поры, n — количество профилей, i — номер текущей прямой.

4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 4 представлено типичное ПРЭМ-изображение, совмещенное с профилем распухания, поверхности образца стали 08Х18Н10Т аустенитного класса после облучения ионами никеля с энергией 11.5 МэВ (с предварительной импланта-

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 66 № 6 2021



Расстояние от поверхности образца, нм

Рис. 4. Типичное ПРЭМ-изображение образца стали 08X18H10T после ионного облучения, совмещенное с соответствующим профилем распухания (сплошная линия), и результаты моделирования процесса ионного облучения с помощью программного комплекса SRIM-2008 (штриховая линия).

цией гелия³ до ~30 мд) на ускорителе Tandetron при температуре 625° С до пиковых значений повреждающей дозы ~300 сна. Видно, что профиль распухания имеет два выраженных максимума (рис. 4, сплошная кривая), что связано с двумя системами пор, образующимися в результате ионного облучения. Пики были разделены с помощью функции Гаусса⁴.

Сравнение экспериментальных данных с результатами моделирования процесса ионного облучения с помощью программного комплекса SRIM-2008 и в рамках приближения Кинчина-Пиза показало, что используемое во многих исследованиях стационарное решение задачи без учета динамических эффектов игнорирует реальную структуру, формирующуюся в процессе ионного облучения в исследуемом материале, температуру ионного облучения, а также влияние легирования (в частности влияние никеля) на порообразование. Поэтому расчетные данные несколько отличаются от экспериментального профиля распухания в исследованном образце (рис. 4, штриховая кривая): наблюдается смещение профилей распухания относительно расчетов с использованием SRIM-2008 в сторону поверхности образца, поскольку образующиеся поры являются эффективными стоками вакансий.

Анализ распределения пор по размерам показал, что для исследованного образца характерно наличие двух систем пористости, которые при

Faycca $y = y_0 + \frac{A}{\omega\sqrt{\pi/2}} \exp\left(-2\frac{(x-x_c)^2}{\omega^2}\right)$

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 66 № 6 2021

построении профиля распухания были условно разделены по размеру на "крупные" поры со средним внутренним диаметром более 250 нм и "мелкие" поры со средним внутренним диаметром менее 250 нм. Из рис. 4 видно, что "мелкие" поры залегают ближе к поверхности образца, а "крупные" – наоборот, на большей глубине. Такое разделение может быть связано с наличием "инкубационного" периода в процессе порообразования, поскольку зависимость концентрации вакансий от глубины по результатам расчетов SRIM-2008 можно использовать как качественное представление дозовой зависимости. Следовательно, при достижении определенной дозы облучения *D*_{кР} начинают образовываться зародыши будущих крупных пор в области, близкой к области с максимальным повреждением. В дальнейшем эти поры, увеличиваясь в размерах и являясь эффективными стоками вакансий, оказывают непосредственное влияние на распределение вакансий в облучаемом материале. Вторая система "мелких" пор, по-видимому, образуется на меньшей глубине при достижении в данной области дозы облучения D_{КР}. Кроме того, на процесс порообразования оказывает влияние предварительная имплантации гелия, так как при облучении ионами гелия формирующиеся поры имеют малый размер и высокую плотность и являются эффективными стоками для возникающих при облучении ионами никеля вакансий.

В соответствии с методикой, описанной в разд. 3.2, была проведена оценка изменения элементного состава вблизи поверхности пор (рис. 5). Видно, что на краю пор наблюдаются области, обогащенные никелем, шириной ~150 нм. В соответствии с методикой, описанной в разд. 3.1, были построены профили распределения им-

³ Имплантация гелия была необходима для интенсификации процесса порообразования в процессе облучения ионами никеля.

⁴ При разделении пиков использована стандартная функция



Рис. 5. Профиль распределения химических элементов вблизи поверхности пор в образце стали 08X18H10T.

плантированного никеля. На рис. 6 приведены для сравнения расчетный концентрационный профиль имплантированного никеля, полученный при помощи программного пакета SRIM-2008, и экспериментальные данные. Видно, что экспериментальная максимальная глубина имплантации никеля довольно точно описывается расчетными моделями программного пакета SRIM-2008 и составляет для образца стали 08X18H10T ~2900 нм от поверхности образца.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан программный пакет SwellingProfile для построения профилей распухания при обработке ПРЭМ-изображений поперечных срезов материалов после ионного облучения до сравнительно больших повреждающих доз. Данный пакет был применен для анализа вакансионного распухания при облучении стали 08X18H10T ионами никеля с энергией 11.5 МэВ (с предварительной имплантацией гелия до ~30 мд) на ускорителе Tandetron при температуре 625°С до пиковых значений повреждающей дозы ~300 сна. В результате на построенном профиле распухания выявлены два максимума, обусловленные формированием двух систем пор разного размера.

Кроме того, разработан программный пакет ElementProfile, позволяющий рассчитывать профили распределения химических элементов вблизи границ вакансионных пор, а также вдоль траектории ионного облучения материалов на основе постобработки соответствующих карт, полученных метолом энерголисперсионной рентгеновской спектроскопии. Данный пакет был применен для анализа сегрегационных процессов в стали 08Х18Н10Т после ионного облучения (с указанными выше параметрами), в результате которого были количественно определены концентрации элементов на поверхности вакансионных пор, а также построен профиль распределения имплантированного никеля. Сравнительный анализ показал, что полученный профиль хорошо коррелирует с расчетами, проведенными с помощью SRIM-2008.



Рис. 6. Сравнение расчетного концентрационного профиля имплантированного никеля, полученного при помощи программного пакета SRIM-2008 (штриховая линия), с экспериментальными данными для стали 08X18H10T после ионного облучения (сплошная линия).

Таким образом, разработанные программные пакеты могут быть использованы для анализа процесса порообразования и различных сегрегационных процессов при ионном облучении различных материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Sun C., Malerba L., Konstantinovic M.J.* // Miner. Met. Mater. Ser. 2019. № 1. P. 669. https://doi.org/10.1007/978-3-030-04639-2 43
- 2. *Was G.S.* // J. Mater. Res. 2015. V. 30. № 9. P. 1158. https://doi.org/10.1557/jmr.2015.73
- Bryk V., Borodin O., Kalchenko A. // Proc. 11th Int. Top. Meet. Nucl. Appl. Accel. Bruges, Belgium, 5– 8 August 2013. P. 1.
- Kalchenko A.S., Bryk V.V., Lazarev N.P. // J. Nucl. Mater. 2010. V. 399. № 1. P. 114. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2010.01.010
- Terasawa M., Nakahigashi S., Koyama M. // J. Nucl. Sci. Technol. 1983. V. 20. № 11. P. 929. https://doi.org/10.1080/18811248.1983.9733490
- 6. *Abromeit C.* // J. Nucl. Mater. 1994. V. 216. № C. P. 78. https://doi.org/10.1016/0022-3115(94)90008-6
- Loomis B.A. // J. Nucl. Mater. 1986. V. 141–143. № 2. P. 690. https://doi.org/10.1016/0022-3115(86)90075-9
- Ribis J., Bordas E., Trocellier P. // J. Mater. Res. 2015. V. 30. № 14. P. 2210. https://doi.org/10.1557/jmr.2015.183
- Pareige C., Kuksenko V., Pareige P. // J. Nucl. Mater. 2015. V. 456. P. 471. https://doi.org/10.1016/i.inucmat.2014.10.024
- 10. Bhattacharya A., Meslin E., Henry J., Décamps B. // Mater. Res. Lett. 2018. V. 6. № 7. P. 372. https://doi.org/10.1080/21663831.2018.1462266

- 11. *Stoller R.E., Toloczko M.B., Was G.S.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2013. V. 310. № 9. P. 75. https://doi.org/10.1016/j.nimb.2013.05.008
- Gigax J.G., Chen, T., Kim H. // J. Nucl. Mater. 2016. V. 482. № 8. P. 257. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2016.10.003
- Swenson M.J., Wharry J.P. // J. Nucl. Mater. 2015. V. 467. P. 97. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.09.022
- Williams D., Carter A. Transmission Electron Microscopy. New York: Springer, 2009. 760 p. 10. https://doi.org/1007/978-1-61779-415-5 23
- 15. *Козерчук А.Л., Петров М.С.* // Оптический журнал. 2011. V. 78. № 1. С. 77.
- Синдо Д., Оикава Т. Аналитическая просвечивающая электронная микроскопия. М.: Техносфера, 2006. 256 с.
- 17. *Malis T., Cheng S.C., Egerton R.F.* // J. Electron Microsc. Tech. 1988. V. 8. № 2. P. 193. https://doi.org/10.1002/jemt.1060080206
- 18. *Yang Y.Y., Egerton R.F. //* Micron. 1995. V. 26. № 1. P. 1. https://doi.org/10.1016/0968-4328(94)00039-S
- Zhang H.-R., Egerton R.F., Malac M. // Micron. 2012.
 V. 43. № 1. P. 8. https://doi.org/10.1016/j.micron.2011.07.003
- 20. Egerton R.F., Cheng S.C. // Ultramicroscopy. 1987. V. 21. № 3. P. 231. https://doi.org/10.1016/0304-3991(87)90148-3
- 21. *Iakoubovskii K., Mitsuishi K., Nakayama Y. //* Microsc. Res. Tech. 2008. V. 71. № 8. P. 626. https://doi.org/10.1002/jemt.20597
- 22. Алексеева Е.В., Фролов А.С., Сафонов Д.В. Программа для построения и обработки EDX-профилей распределения химических элементов "Element-Profile". Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2019613187. от 12.03.2019.1 с.

ПРОГРАММНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ

УДК 004.932.4

УСТРАНЕНИЕ ГРАДИЕНТА ОСВЕЩЕННОСТИ НА ПЭМ-ИЗОБРАЖЕНИЯХ. РЕАЛИЗАЦИЯ АЛГОРИТМА В ПРОГРАММЕ ТЕМ IMAGING&ANALYSIS

© 2021 г. А. В. Заводов^{1,*}

¹ Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов, Москва, Россия

**E-mail: zavodovad@gmail.com* Поступила в редакцию 16.02.2021 г. После доработки 16.02.2021 г. Принята к публикации 24.02.2021 г.

Предложено решение широко распространенной проблемы ПЭМ-изображений – градиента освещенности. Устранение градиента освещенности осуществляется путем построчной обработки исходного изображения в 16-битном формате и его преобразованием в изображение с более узким диапазоном уровней серого [0–255]. Для устранения влияния неоднородностей изображения на результат обработки применяется полиномиальная аппроксимация исходных значений средней интенсивности I_{mean} строк и их ширины диапазона интенсивностей ($I_{\text{max}} - I_{\text{min}}$). Разработанный алгоритм полностью устраняет градиент освещенности на изображения, восстанавливая детали в затемненных и засвеченных участках, а также повышая контраст отдельных частей изображения. Приведен полный код алгоритма восстановления изображений для использования в программе TEM Imaging&Analysis.

DOI: 10.31857/S0023476121040238

введение

Получение качественного изображения в просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) – трудоемкий и многосторонний процесс. Изображение должно иметь хороший контраст, отсутствие аберраций, размытия и искажений формы вследствие дрейфа образца, а также равномерную освещенность по всему полю зрения [1–4], которая напрямую связана с качеством и особенностью метода подготовки образцов для просвечивающей электронной микроскопии.

Идеальный образец (рис. 1) для просвечивающей электронной микроскопии можно описать как жесткое кольцо толщиной 50-100 мкм с тонкой, не более 100 нм, плоскопараллельной мембраной в центральной части. У образца должны быть некоторые ребра жесткости, позволяющие его транспортировать и не дающие тонкой части деформироваться. Современными методами подготовки, такими как струйная электролитическая полировка [5–7] и ионная полировка [8–11], едва ли удастся приблизиться к данному идеалу. Поэтому приходится работать с образцом переменной толщины. Как правило, именно угол так называемого "клина" определяет качество образца, доступную площадь изучения и возможности всего исследования.

Различная толщина образца приводит к появлению на изображении направленного градиента освещенности (рис. 2). Одна часть изображения засвечена, противоположная уходит в темноту. Эффект тем более выражен, чем быстрее изменяется толщина образца от края и чем большую область образца необходимо заснять. Единственным инструментом для улучшения изображения, доступным оператору микроскопа, является смещение электронного пучка от центра изображения в темную область. Однако такой метод подхо-



Рис. 1. Идеальный и реально получающийся образцы для просвечивающей электронной микроскопии.

338/13



Расстояние от края фольги

Антенсивность

Рис. 2. Принцип образования градиента освещенности и получаемые гистограммы интенсивностей.

дит для относительно тонких образцов и небольших полей зрения. В большинстве случаев полностью устранить градиент освещенности не представляется возможным.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

В работе предлагается решение описанной выше проблемы, заключающееся в постобработке исходного файла полученного изображения. Для понимания сути задачи необходимо знать принцип отображения фотографий на мониторе, а также знать величину динамического диапазона детекторов, записывающих сигнал, формирующий изображение [12–14].

При съемке изображения детектор воспринимает пришедшие на него электроны и формирует сигнал, обрабатываемый управляющей схемой и программным обеспечением. Полученный сигнал записывается в относительных единицах, пропорциональных интенсивности сигнала или количеству электронов, пришедших на детектор. Диапазон воспринимаемых интенсивностей зависит от типа детектора, эта величина всегда значительно больше диапазона в 256 уровней серого, отображаемых на экране монитора. Так, максимальная ширина диапазона интенсивности, записываемая 16-битными значениями, составляет $2^{16} = 65 536$ уровней серого (рис. 2).

Для отображения исходного широкого диапазона на мониторе необходимо его преобразовать в 256 уровней серого. Это преобразование автоматически делают любые программы, работающие с изображениями широкого диапазона – "сырыми" файлами. При таком преобразовании неизбежна частичная потеря информации для наблюдателя. В случае равномерной освещенности преобразование исходного диапазона не несет ущерба итоговому снимку. Однако при наличии градиента освещенности все локальные различия интенсивности, отвечающие за детали на изображении, попадают в узкие диапазоны в шкале [0–255], что помимо засветки и сильного затемнения приводит к низкому контрасту изображения. Гистограммы таких изображений сильно смещены в левую или правую часть в зависимости от того, преобладают темные области или засвеченные (рис. 2).

Поясним на примере. Если условно разделить изображение на четыре части по направлению градиента освещенности, то каждая часть будет отображена не во всем диапазоне серого [0-255], а лишь в его небольшой части (рис. 3). Так, самая темная четверть изображения будет отображаться на экране оттенками [0-35], что воспринимается глазом как темная область с низким контрастом и отсутствием деталей. Средние части изображения обладают большей шириной диапазона интенсивностей, но со значительным смещением влево. Гистограмма светлой части изображения обладает наиболее широким диапазоном и симметричной формой, что приводит к высокому контрасту при отображении на экране.

Каждая часть изображения в отдельности может быть более полноценно отображена во всем диапазоне [0-255] уровней серого. Совместив части изображения, каждая из которых преобразована во всем диапазоне серого, получаем изображение с искусственно расширенным диапазоном (HDR-изображение). Однако такое изображение (рис. 3) имеет существенный недостаток: видимость стыков отдельных частей изображения, обусловленная наличием градиента освешенности в каждой части. Таким образом, задача коррекции исходного изображения с градиентом освещенности сводится к представлению каждой отдельной строки (в случае вертикального градиента) в диапазоне [0-255] с последующим совмещением в одно изображение.

Существует большое количество методов восстановления изображений с широким диапазоном интенсивностей [15]. Настоящая работа является практической реализацией известных принципов построения HDR-изображений с учетом специфики ПЭМ-изображений. Все рассуждения и алгоритмы восстановления изображения приведены на примере работы в программе TEM Imaging&Analysis фирмы FEI. Однако общие принципы справедливы и для других программных продуктов, работающих с изображениями с широким диапазоном интенсивностей.

РЕАЛИЗАЦИЯ В АЛГОРИТМАХ

Преобразование по всей ширине диапазона каждой строки. Суть алгоритма состоит в том, что в каждой отдельной строке исходного изображения весь диапазон интенсивностей разбивается на



Рис. 3. Деление изображения вдоль направления градиента освещенности: гистограммы отдельных частей исходного изображения (слева) и после разделения и представления каждой части изображения в диапазоне [0–255].

256 интервалов. Далее значения интенсивностей, попадающие в один интервал, отождествляются с одним уровнем серого в диапазоне [0–255]. Преобразование интенсивности отдельного пикселя изображения можно записать как

$$I_i^* = \frac{I_i - I_{\min}}{\text{interval}},\tag{1}$$

где interval = $\frac{I_{\text{max}} - I_{\text{min}}}{256}$ – ширина интервала разбиения исходного диапазона интенсивностей в одной строке изображения; I_i , I_i^* – исходное и преобразованное значения интенсивности *i*-го пикселя строки изображения; I_{\min} , I_{\max} – исходные минимальное и максимальное значения интен-

сивности в отдельной строке изображения.

Типичный результат преобразования по такому алгоритму представлен на рис. 4. Как и ожидается, общий градиент устраняется, появляются ранее скрытые детали, контраст изображения максимальный. Однако все изображение состоит из полос различной яркости. Появление такого артефакта связано с тем, что исходные диапазоны интенсивностей различных строк сильно различаются из-за наличия в этих строках более темных или светлых областей.

Различия в исходных диапазонах интенсивностей соседних строк приводят к изменению ширины интервала разбиения, следовательно, равные исходные значения интенсивностей в соседних строках пересчитываются на разные значения в диапазоне [0–255]. Это и создает эффект полосатого изображения. Если в строке присутствует более темный объект, то вся строка в целом будет более светлой. Если в строке яркое пятно, то в целом вся строка становится темнее.

Данный вариант алгоритма сильно зависит от крайних значений интенсивности I_{\min} и I_{\max} в каждой строке. Поэтому для полноценной работы алгоритма восстановления изображения эту зависимость необходимо устранить.

Преобразование по ширине диапазона строк с аппроксимацией полиномом. Настоящий алгоритм является усовершенствованием первого варианта алгоритма за счет замены значений I_{\min} и interval, взятых из исходных данных (рис. 5), на значения, лежащие на сглаживающей кривой.

Для работы этого алгоритма необходимы два набора значений, взятых из исходного изображения: среднее значение интенсивности I_{mean} пикселей в каждой строке и ширина диапазона интенсивности range $=I_{max} - I_{min}$ в каждой строке, вычисляемая как разница между максимальным и минимальным значениями интенсивности в строке. Набор указанных выше значений аппроксимируется полиномами $P_{range}(x)$ и $P_{mean}(x)$ *n*-ой степени вида $P(x) = a_0 + a_1x + a_2x^2 + ... + a_nx^n$, ко-



Рис. 4. Результат преобразования по первому алгоритму.



Рис. 5. Исходные значения ширины диапазонов интенсивностей $I_{\text{max}} - I_{\text{min}}$ и средней интенсивности I_{mean} каждой строки и аппроксимирующие кривые.

торые используются для расчета значений ширины интервала interval и минимального значения интенсивности I_{\min} в формуле (1). В данном случае независимой переменной полиномов является номер строки изображения, иначе говоря, набор натуральных чисел от 0 до 2047 (в зависимости от разрешения снимка). Отметим, что I_{\min} (рис. 6) здесь вычисляется не как значение полинома, аппроксимирующего набор исходных минимальных значений интенсивностей в строках, а по следующей формуле:

$$I_{\min} = I_{\max} - \frac{\operatorname{range}}{2} = P_{\max}(x) - \frac{P_{\operatorname{range}}(x)}{2}, \quad (2)$$

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 66 № 6 2021

где x — номер строки изображения. При таком вычислении значения I_{\min} отражают изменения как средней интенсивности, так и ширины диапазона в строке, что позволяет устранить влияние темных частиц в строках изображения и осуществить преобразование в диапазон [0–255] более симметрично относительно средних значений интенсивности.

Алгоритм можно представить в виде следующей последовательности шагов.

1. Формирование набора пар значений [№ строки, *I*_{mean}] вдоль направления градиента освещенности.

2. Формирование набора пар значений [№ строки, $I_{\text{max}} - I_{\text{min}}$] вдоль направления градиента освещенности.

3. Вычисление коэффициентов a_i аппроксимирующих полиномов $P_{\text{range}}(x)$ и $P_{\text{mean}}(x)$ для обоих наборов пар значений (метод наименьших квадратов).

4. Вычисление ширины диапазона интенсивностей конкретной строки путем подстановки номера строки в аппроксимирующий полином (range = $P_{\text{range}}(N_{\odot} \text{ строки})$).

5. Вычисление ширины интервала по формуле:

interval = $\frac{\text{range}}{256}$.

6. Вычисление среднего значения интенсивности строки путем подстановки номера строки в аппроксимирующий полином ($I_{\text{mean}} = P_{\text{mean}}(\mathbb{N} \circ \text{строки})$).

7. Вычисление минимального значения интенсивности в строке по формуле (2).

8. Преобразование исходной интенсивности в значения в диапазоне [0–255] по формуле (1).

Шаги 4—8 повторяются для каждой строки изображения. Реализация алгоритма на языке JavaScript представлена в Приложении 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Результат работы итогового алгоритма показан на нескольких примерах (рис. 7) с различной плавностью градиента освещенности. Алгоритм справляется с восстановлением даже тех изображений, на которых одновременно присутствуют засвеченная область и широкая область с полным затенением без видимых деталей (рис. 7а, 7б). Устранение засвеченной области и выявление в ней деталей возможны благодаря тому, что в исходном файле изображения пиксели засвеченной области имеют различные значения, не достигающие максимальных, т.е. информация о деталях изначально сохранена.



Рис. 6. Графическое представление значений, используемых при вычислениях.

Также отсутствуют полосы на изображении в отличие от первого алгоритма, когда в диапазон [0-255] преобразовывается исходный диапазон по всей ширине. В отличие от первого варианта алгоритма ширина диапазона получаемого изображения больше 256 уровней, так как крайние значения исходного диапазона могут выходить за границы [0-255]. Типичная ширина диапазона преобразованного изображения составляет от 300 до 500 единиц. Границы диапазона при этом vxoдят как в отрицательную область, так и в значения выше 255, например полный диапазон интенсивностей на рис. 76 составляет [-53-442]. Это приводит к тому, что некоторые детали в очень темных участках при отображении на экране могут терять контраст или вовсе пропадать. Однако это не является значительной проблемой, так как глаз плохо воспринимает слабые различия в темных участках, следовательно, ими можно пренебречь.

Обратим внимание на изменение формы гистограмм распределения интенсивностей. Максимум гистограмм после обработки смещается в центральную часть, форма распределения становится более симметричной, что является показателем правильно экспонированного кадра и равномерной освещенности. При обработке изображения также повышается контрастность отдельных участков изображения без переконтрастирования других областей (рис. 7в, 7г), чего невозможно сделать стандартными методами коррекции, такими как изменение яркости, контрастности или γ-коррекцией.

Применение этого алгоритма не ограничивается изображениями только с вертикальным или



Рис. 7. Результаты работы итогового алгоритма устранения градиента освещенности: а, б – вертикальный градиент с сильным перепадом, в, г – горизонтальный градиент с восстановлением контраста отдельных областей, д, е – восстановление диагонального градиента.

только горизонтальным градиентом освещенности. На рис. 7д, 7е показан пример восстановления изображения с диагональным (сверху справа – вниз налево) градиентом освещенности. Чтобы восстановить такое изображение, необходимо дважды применить этот алгоритм к исходному изображению, повернув его на 90° после первого прохода. При этом на втором проходе алгоритм работает с ужатым диапазоном интенсивностей, что не мешает ему устранять градиент за счет нормализации яркости отдельных строк.

Выбор степени полинома, ошибка перехода через ноль. Код алгоритма преобразования изображения составлен так, что пользователь может быстро поменять степень аппроксимирующего полинома, переписав в коде скрипта одно значение (Приложение 1, строка 137). В большинстве случаев для корректной обработки изображения достаточно использовать третью степень полинома. Чем большая степень полинома используется, тем точнее описываются исходные наборы значений-показателей градиента, но при этом возрастает вероятность получения излишнего контраста.

Однако в ряде случаев график аппроксимирующего полинома может переходить через 0, что

негативно сказывается на результате обработки изображения (рис. 8). Происходит это в тех случаях, когда строки изображения имеют очень узкую ширину диапазона интенсивностей, что на изображении выглядит как однородный фон. В таком случае $P_{\text{range}}(x)$ принимает околонулевые значения, и на изображении появляется полоса, по разные стороны от которой наблюдаются очень высокие положительные и отрицательные значения интенсивностей, порядка $\pm 10^5$ и более.

Для устранения этого эффекта необходимо изменить степень аппроксимирующего полинома на любую другую, где такого эффекта не будет наблюдаться. Неправильно подобранная степень полинома может отражаться в виде засвеченных или затемненных полос, как правило, вблизи краев изображения. Эта проблема также решается изменением степени аппроксимирующего полинома в коде алгоритма.

выводы

В работе предложено эффективное решение распространенной проблемы ПЭМ-изображений — градиента освещенности. Алгоритм вос-



Рис. 8. Артефакты на результирующем изображении, обусловленные околонулевыми значениями аппроксимирующего полинома.

становления позволяет полностью устранить неравномерность освещения изображения в любых направлениях, восстанавливая детали изображения как в темных областях, так и условно засвеченных. Следствием работы алгоритма становится повышение контраста отдельных частей изображения, без переконтрастирования изображения в других областях. Результат такого преобразования не может быть достигнут стандартными методами коррекции, основанными на работе с гистограммой распределения интенсивности.

Основная идея алгоритма восстановления изображения лежит в максимально эффективном использовании всего исходного 16-битного диапазона интенсивностей изображения путем построчного преобразования в диапазон [0–255] уровней серого. Для реализации предложенного алгоритма приведены все необходимые фрагменты кода скрипта для программы TEM Imaging&Analysis (Приложение 1). Наилучшие результаты обработки изображений достигаются при использовании исходных файлов типа .emi с широким диапазоном интенсивностей. Алгоритм успешно справляется и с обработкой сжатых типов изображения, таких как .bmp и .tiff.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Представлена реализация алгоритма преобразования изображений с целью устранения градиента освещенности в программе TEM Imaging&Analysis (TIA) фирмы FEI. Для того чтобы использовать ниже приведенный код, необходимо его вставить в пример открытого скрипт-файла, располагающегося в папке C:\Program-Files\FEI\TIA\Components\Demo\ProcessingDemo. Имя функции должно совпадать с объявленным в начале текста скрипта. Далее установить измененный файл скрипта в рабочем окне программы. Коррекция изображения с разрешением 2048 × 2048 занимает не более 1 с.

При написании кода скрипта для TIA необходимо помнить некоторые особенности исполняющей среды:

 – ТІА воспринимает скрипты, написанные на языке JavaScript, стандарта не выше ES3 (1999 г).
 Таким образом, код скрипта должен быть написан без применения упрощенного синтаксиса;

 при работе с изображением необходимо предварительно создать его копию (строка 126) и все изменения проводить с ней. Работа с ис-

ходным изображением не приведет к его изменению:

- при вычислениях необходимо помнить, что ТІА используется комплексный тип чисел в

(ComplexNumber). При операциях с вещественными числами необходимо предварительно их преобразовать в тип ComplexNumber.

Описание всех используемых объектов, типов и методов представлено в справке TIA.

```
// ProcessingDemo Degradient
       function ProcessingDemo_Degradient()
      ⊟ {
124
125
126
127
128
          mar Image = this.SelectedImage();
         if (Image != null) {
  TempImage = Image.Data;
  var Ysize = Image.Data.PixelsY();
                                                          //создание в памяти копии обрабатываемого изображения
129
130
             var masint = new Array(Ysize);
for(var i = 0; i <Ysize; i++)</pre>
                                                         //создание одномерного массива средних интенсивностей строк
 31
              {masint[i] = esMath.Mean(TempImage.LineAtY(i)).Real}
133
             var masrg = new Array(Ysize);
                                                     //создание одномерного массива диапазонов интенсивностей строк
134
             for(var i = 0: i <Ysize: i++)</pre>
              [masrq[i] = esMath.Sub(esMath.Max(TempImage.LineAtY(i)),esMath.Min(TempImage.LineAtY(i))).Real}
136
137
                                                                          //степень аппроксимирующего полинома
             var power = 6;
             var CoefMatr = BuildCoefMatrix(Ysize,power);
var CoefMatr2 = BuildCoefMatrix(Ysize,power);
138
                                                                          //квадратная матрица коэффициентов
139
140
141
             var Matrrg = FullMatrix(CoefMatr.masrg);
                                                                         //побавление столбца сволобных членов
142
             var xrg = PolynomialRegression(Matrrg);
                                                                         //вычисление коэффициентов полинома
143
144
             var Matrint = FullMatrix(CoefMatr2,masint);
                                                                         // то же для средних интенсивностей строк
145
             var xint = PolynomialRegression(Matrint);
146
147
148
             for(var i = 0; i <Ysize; i++) {</pre>
                                                                        //основной блок преобразования шаги 4 - 8
               var range = Estimate(xrg,i);
var interval = Esv.ComplexNumber((range/256),0);
149
               var min = Esv.ComplexNumber((Estimate(xint,i)-range/2),0);
TempImage.LineAtY(i) = esMath.div(esMath.sub(TempImage.LineAtY(i),min),interval);//формула (1)
             Image, Data = TempImage;
                                                                         //запись изменённого изображения
154
155
             Image.DisplayIntensityRange = Image.IntensityRange(0.99);
         ł
156
         else
           Esv.WarningDialog(this.ErrorMessage);
158
```

Рис. 1. Основной блок вычислений с комментариями. Конечный вариант алгоритма.

53	//Соятание кратоател монистров
54	function BuildCoefMatrix(Vsize nower)
55	
56	//массив сумм степеней инсет от 0 то Узіле
57	var arry = [Veize]:
58	for $(\text{war} i=1: i < 2 \text{ power: } i + 1)$
59	101 (var 1-1, 1) = 0
60	for $(var i = 1; i < Ysize; i++)$
61	sum = sum + Math. pow(i, i):
62	
63	arrx.push(sum):
64	}
65	//заполнение квапратной матрицы
66	<pre>var Mcoef = new Array(power+1);</pre>
67	for (var i=0; i<=power; i++) {
68	Mcoef[i] = [];
69	for $(var j=0; j \le power; j++)$ {
70	<pre>Mcoef[i].push(arrx[j+i]);</pre>
71	}
72	- }
73	return Mcoef;
74	-}
75	
76	//Добавление столбца свободных членов
77	<pre>function FullMatrix(M,arr)</pre>
78	臣 {
79	for (var i=0; i <m.length; i++)="" td="" {<=""></m.length;>
80	var sum = 0;
81	<pre>for (var j=0; j<arr.length; j++)="" pre="" {<=""></arr.length;></pre>
82	<pre>sum = sum+Math.pow(j,i)*arr[j];</pre>
83	- }
84	M[i].push(sum);
85	- }
86	return M;
87	L}

//Нахождение коэффициентов полинома степени n function PolynomialRegression(Matrix) 91 92 на //приведение матрицы к треугольному виду var n = Matrix.length; var n = Matrix.lengun; for (var i=0; i<n-1; i++) { for (var j=i+1; j<n; j++) { var c = Matrix[j][i]/Matrix[i][i]; for (var k=i+1; k<n+1; k++) { Matrix[j][k] = Matrix[j][k] - c*Matrix[i][k]; 93 94 95 96 97 98 99 } } . //обратный хол var x = [];
for (var i=n-1; i>=0; i--) { 104 var SolvedTerms = 0; for (var j=0; j<x.length; j++) {
 SolvedTerms = SolvedTerms+x[j]*Matrix[i][n-1-j];</pre> 105 106 107 108 x.push((Matrix[i][n] - SolvedTerms)/Matrix[i][i]); 109 110 111 112 return x.reverse(); 1 //вычисление значения полинома в точке х function Estimate(arr,x) 114 115 ₽{ var value = 0; 116 for (var i=0; i<arr.length; i++) {</pre> value = value + arr[i]*Math.pow(x,i); 118 return value;

Рис. 2. Составление матрицы для решения системы линейных уравнений.

Рис. 3. Решение системы линейных уравнений методом Гаусса и вычисление значений аппроксимирующего полинома.

1007

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 66 № 6 2021

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Williams D.B., Barry C.C.* Transmission electron microscopy A Textbook for Materials Science. New York, Springer Science+Business Media. 2009. 775 p.
- Фульц Б., Хау Дж. М. Просвечивающая электронная микроскопия и дифрактометрия материалов. М.: Техносфера, 2011. 904 с.
- Horssen E.P., Janssen B.J., Kumar A. et al. // IFAC J. Systems Control. 2020. V. 11. Art. 100074. https://doi.org/10.1016/j.ifacsc.2020.100074
- 4. *Jin P., Li X.* // J. Microscopy. 2015. V. 260. № 3. P. 268. https://doi.org/10.1111/jmi.12293
- Horvath B., Schaublin R., Dai Y. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2019. V. 449. P. 29. https://doi.org/10.1016/j.nimb.2019.04.047
- Necip Ü. // Mater. Charact. 2008. V. 59. P. 547. https://doi.org/10.1016/j.matchar.2007.04.003
- Zieliński W., Płociński T., Kurzydłowski K.J. // Mater. Charact. 2015. V. 104. P. 42. https://doi.org/10.1016/j.matchar.2015.04.003
- 8. *Chen L., Wang Y., Zhang Z. //* Micron. 2018. V. 2018. P. 46.

https://doi.org/10.1016/j.micron.2018.04.007

- Richter J., Chrapoński J. // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2018. V. 75. P. 163. https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2018.04.016
- Lotnyk A., Poppitz D., Ross U. et al. // Microelectron. Reliab. 2015. V. 55. P. 2119. https://doi.org/10.1016/j.microrel.2015.07.005
- Thangadurai P., Lumelsky Y., Silverstein M.S., Kaplan W.D. // Mater. Charact. 2008. V. 58. P. 1623. https://doi.org/10.1016/j.matchar.2008.02.007
- Faruqi A.R., McMullan G. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2018. V. 878. P. 180. https://doi.org/10.1016/j.nima.2017.07.037
- Tate M.W. // Microsc. Microanal. 2016. V. 22. № 1. P. 237. https://doi.org/10.1017/S1431927615015664
- Halazonetis D.J. // Am. J. Orthod. Dentofacial Orthop. 2005. V. 127. № 5. P. 387. https://doi.org/10.1016/j.ajodo.2004.07.025
- 15. *Reinhard E., Heidrich W., Debevec P. et al.* High dynamic range imaging: acquisition, display, and image-based lighting. Morgan Kaufmann. 2010. 672 p.