Том 67, номер 3, 2022

ДИФРАКЦИЯ И РАССЕЯНИЕ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ

Рентгенодифракционное исследование структуры пленок In _{0.53} Ga _{0.47} As, выращенных в низкотемпературном режиме на подложках GaAs (100) и (111) <i>A</i> с метаморфным буфером	
М. С. Фоломешкин, Ю. А. Волковский, П. А. Просеков, Г. Б. Галиев, Е. А. Климов, А. Н. Клочков, С. С. Пушкарев, А. Ю. Серегин, Ю. В. Писаревский, А. Е. Благов, М. В. Ковальчук	341
РЕАЛЬНАЯ СТРУКТУРА КРИСТАЛЛОВ	
Образование фасеток в кристаллах GaAs, легированных Sn и Te, при выращивании методом Чохральского	
Т. Г. Югова, С. Н. Князев, О. С. Павлова	348
Электрохимическая эмиссия при деформировании титанового сплава ВТ1-0 в водной среде	
А. А. Шибков, В. В. Столяров, А. А. Денисов, А. Е. Золотов, А. В. Шуклинов, М. Ф. Гасанов	353
СТРУКТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	
Новые исследования кристаллической структуры германата свинца Pb ₅ Ge ₃ O ₁₁	
С. А. Иванов, А. И. Сташ, Т. А. Сорокин	361
Полиморфизм Li ₄ P ₂ O ₇ : новая модификация и выделение структурных подсемейств тополого-симметрийным анализом	
Е. Л. Белоконева, А. А. Гаганина, О. В. Димитрова, А. С. Волков	376
СТРУКТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	
Кристаллическая структура анион-радикальных солей 7,7,8,8-тетрацианохинодиметана с катионами N-ксилил-пиридиния и N-ксилил-изохинолиния	
Т. Н. Стародуб, Д. Фенске, О. Фур, В. О. Ярошенко, Д. Степень	384

Структура двух ацетиленовых производных салициловой кислоты

С. А. Найферт, Д. А. Жеребцов, К. Раджакумар, Д. А. Южакова, Д. В. Спиридонова, М. А. Полозов, А. А. Осипов, А. И. Луценко	392
Структура и оптические свойства ((2,9-дибромдибензо[c,pqr]тетрафен-7,14-диил)бис(этин-2,1- диил))бис(триизопропилсилана)	
Д. А. Жеребцов, В. В. Шарутин, С. А. Найферт, М. А. Полозов, Ч. П. Сактхи Дхаран, К. Раджакумар	399

404

Структура и свойства 9,10-бис(триизопропилсилилэтинил)антрацена

Д. А. Жеребцов, Н. В. Сомов, С. А. Найферт, М. А. Полозов,	
Ч. П. Сактхи Дхаран, К. Раджакумар	

СТРУКТУРА МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Изучение свободной энергии связывания пептидных субстратов в активном центре олигопептидазы <i>В</i> из <i>Serratia proteamaculans</i> методом MM-GBSA	
Д. Е. Петренко, В. И. Тимофеев, Д. М. Карлинский, Д. Д. Плащинская, А. Г. Михайлова, Т. В. Ракитина	411
Результаты рентгеноструктурного анализа бактериальной наноцеллюлозы, синтезированной продуцентами <i>Komagataeibacter xylinus</i> B-12429 и B-12431 на ферментативных гидролизатах мискантуса и шелухи овса	
Л. А. Алешина, Е. К. Гладышева, В. В. Будаева, Г. Ф. Миронова, Е. А. Скиба, Г. В. Сакович	419
ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ	
Некоторые оптические и механические свойства правых и левых кристаллов семейства лангасита и их структурная основа	
А. Ф. Константинова, Т. Г. Головина, А. П. Дудка, Н. Л. Сизова	427
Электропроводность кристаллов LiNbO ₃ в условиях температурного воздействия в вакууме	

Н. И. Сорокин

ПОВЕРХНОСТЬ, ТОНКИЕ ПЛЕНКИ

437

Микроскопический анализ поверхности кристаллов кислых солей сульфатов калия—аммония	
Р. В. Гайнутдинов, А. Л. Толстихина, Е. В. Селезнева, И. П. Макарова	442
Модификация поверхности биомедицинских матриксов плазменной обработкой	
Е. В. Ястремский, Т. Д. Пацаев, А. А. Михуткин, Р. В. Шариков, Р. А. Камышинский, К. И. Луканина, Н. А. Шарикова, Т. Е. Григорьев, А. Л. Васильев	451
Нелинейные оптические свойства третьего порядка в полимерных сегнетоэлектриках, допированных фталоцианинатами рутения	
К. А. Верховская, Т. В. Кривенко, В. В. Савельев, А. П. Кройтор, А. Г. Мартынов	458
Оптимизационный метод прямого поиска и его применение в рефлектометрии и дифракции скользящего падения	
С. Б. Астафьев, Л. Г. Янусова	462
Анизотропия высокотемпературной сверхпроводимости в плоскости (100) пленки YBa ₂ Cu ₃ O ₇	
Е. А. Степанцов	467

НАНОМАТЕРИАЛЫ, КЕРАМИКА

Получение наноструктур теллура методом термического испарения	
Г. Н. Кожемякин, Ю. С. Белов, В. В. Артемов, М. К. Труфанова, И. С. Волчков	473
Влияние наноразмерных модификаций диоксида титана на наноорганизацию эластомеров	
Л. В. Соколова, А. В. Лосев, Д. С. Пронин, Е. Д. Политова	479

РОСТ КРИСТАЛЛОВ

Получение сложных гидросульфатов ряда $K_3H(SO_4)_2 - Rb_3H(SO_4)_2$. Часть II. Фазовые равновесия в системе $K_2SO_4 - Rb_2SO_4 - H_2SO_4 - H_2O_4$

И. С. Тимаков, В. В. Гребенев, В. А. Коморников, О. Б. Зайнуллин,

И. П. Макарова, Е. В. Селезнёва, И. И. Кузьмин

ПРИБОРЫ, АППАРАТУРА

Сравнительное исследование монокристаллов LiInSe₂ для регистрации тепловых нейтронов О. Даулбаев, Л. И. Исаенко, А. А. Богдзель, С. И. Лобанов,

П. Г. Криницын, В. М. Милков, А. В. Белушкин

НЕКРОЛОГИ

Николай Александрович Бульенков (16.10.1933-10.10.2021)

503

497

488

ДИФРАКЦИЯ И РАССЕЯНИЕ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ

УДК 548.73

РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПЛЕНОК In_{0.53}Ga_{0.47}As, ВЫРАЩЕННЫХ В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОМ РЕЖИМЕ НА ПОДЛОЖКАХ GaAs (100) И (111)*А* С МЕТАМОРФНЫМ БУФЕРОМ

© 2022 г. М. С. Фоломешкин^{1,2,*}, Ю. А. Волковский^{1,2}, П. А. Просеков^{1,2}, Г. Б. Галиев³, Е. А. Климов³, А. Н. Клочков³, С. С. Пушкарев³, А. Ю. Серегин^{1,2}, Ю. В. Писаревский^{1,2}, А. Е. Благов^{1,2}, М. В. Ковальчук^{1,2,4}

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

³ Институт сверхвысокочастотной полупроводниковой электроники им. В.Г. Мокерова РАН, Москва, Россия ⁴ Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

**E-mail: folmaxim@gmail.com* Поступила в редакцию 24.10.2021 г. После доработки 24.10.2021 г.

Принята к публикации 06.11.2021 г.

Представлены результаты рентгенодифракционного исследования эпитаксиальных пленок $In_{0.53}Ga_{0.47}As$, выращенных на подложках GaAs с кристаллографическими ориентациями (100), (111)A в стандартном высокотемпературном и низкотемпературном режимах. С целью согласования параметров подложки GaAs и пленки $In_{0.5}Ga_{0.5}As$ использовалась технология ступенчатого метаморфного буфера. Разработана методика определения деформационных параметров кристаллической структуры упруго напряженных слоев $In_{0.53}Ga_{0.47}As$ с кристаллографической ориентацией (111) по данным высокоразрешающей рентгеновской дифрактометрии. Определены деформационные параметры кристаллической структуры исследуемых образцов. Выявлена корреляция между углом разориентации слоев $In_{0.53}Ga_{0.47}As$ относительно подложки GaAs и степенью их релаксации: слои с меньшей величиной релаксации имеют большие углы разориентации относительно подложки.

DOI: 10.31857/S0023476122030079

ВВЕДЕНИЕ

Эпитаксиальные пленки In₀₅₃Ga₀₄₇As, выращенные при пониженной температуре (LTG-In_{0 53}Ga_{0 47}As low-temperature-grown In_{0.53}Ga_{0.47}As), являются подходящим материалом для изготовления фотопроводящих антенн – источников и детекторов импульсного терагерцевого излучения, возбуждаемого фемтосекундными импульсами волоконного лазера с длиной волны 1.56 мкм. Низкотемпературный рост приводит к наличию избыточных атомов As в объеме эпитаксиальной пленки и образованию точечных дефектов замещения AsGa (атом As в узле Ga), которые ответственны за захват фотовозбужденных носителей заряда и уменьшение их времени жизни [1]. Относительно толстые изоморфные либо псевдоморфные слои (~100 мкм) $In_xGa_{1-x}As$ с мольной долей индия $x \sim$ ~0.5 могут быть выращены на подложках InP благодаря близости их параметров решетки. Однако подложки InP являются более дорогими, более хрупкими и коммерчески менее доступными

по сравнению с подложками GaAs. По этой причине перспективным представляется формирование слоев $In_xGa_{1-x}As$ на подложках GaAs с использованием технологии метаморфного буфера – толстого переходного слоя с градиентом состава, согласующего параметры решетки подложки и выращиваемого выше слоя $In_xGa_{1-x}As$. Дополнительным важным преимуществом метаморфной технологии является возможность выращивания на подложке GaAs относительно бездефектного слоя $In_xGa_{1-x}As$ с любым значением x. Недостатком данной технологии являются умеренная дефектность и шероховатость поверхности получаемого слоя, которые практически невозможно полностью свести к нулю.

В [2] исследованы фотопроводящие антенны на основе слоев LTG-In_{0.53}Ga_{0.47}As, выращенных с помощью метаморфной технологии на подложках GaAs. Выявлено, что амплитуда генерируемых ими терагерцевых импульсов становится в 3–4 раза больше, если LTG-In_{0.53}Ga_{0.47}As выра-

CJ	Толщина, нм	
Активный слой Іп	660	
Ступенчатый	In _{0.55} Ga _{0.45} As	60
метаморфный	$In_{0.50}Ga_{0.50}As$	60
буфер	In _{0.45} Ga _{0.55} As	60
	$In_{0.40}Ga_{0.60}As$	60
	In _{0.35} Ga _{0.65} As	60
	In _{0.30} Ga _{0.70} As	60
	In _{0.25} Ga _{0.75} As	60
	In _{0.20} Ga _{0.80} As	60
	In _{0.15} Ga _{0.85} As	60
	In _{0.10} Ga _{0.90} As	60
	In _{0.05} Ga _{0.95} As	60
Буфер GaAs		35
Подложка GaAs (100), (111)A	

Таблица 1. Дизайн исследуемых образцов

Таблица 2. Технологические условия роста активного слоя $In_{0.53}Ga_{0.47}As$ исследуемых образцов

Пара образцов	$T_g, ^{\circ}\mathrm{C}$	$\gamma = P_{\rm As4} / P_{\rm Ga+In}$
2V	450	22
4V	200	29
5 <i>V</i> *	200	29

* Пара образцов легирована Si.

щен не на стандартной подложке GaAs с кристаллографической ориентацией поверхности (100), а на подложке GaAs с ориентацией (111)*A*. В [3] была исследована микроструктура этих образцов с помощью атомно-силовой микроскопии и различных методов электронной микроскопии. В частности, было показано, что слои LTG-In_{0.53}Ga_{0.47}As состоят из вертикальных доменов, разориентированных на углы до 3°.

Цель настоящей работы — структурные исследования указанных выше слоев LTG-In_{0.53}Ga_{0.47}As методом высокоразрешающей рентгеновской дифрактометрии и определение их деформационных параметров, а также анализ возможностей данного метода применительно к сильно дефектным эпитаксиальным структурам.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Исследуемые образцы. Три пары образцов 2V-0, 2V-1, 4V-0, 4V-1, 5V-0, 5V-1 получены методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) на полуизолирующих подложках GaAs с кристаллографическими ориентациями поверхности (100) (2V-0, 4V-0, 5V-0) и (111)A (2V-1, 4V-1, 5V-1). Дизайн образцов представлен в табл. 1, технологические условия роста активного слоя указаны в табл. 2. Детальное описание МЛЭ-роста образцов приведено в [3].

Рентгенодифракционные исследования проведены на рентгеновском дифрактометре SmartLab Rigaku, оснащенном источником излучения с вращающимся анодом (мишень Мо), использована спектральная линия $MoK_{\alpha 1}$. Регистрацию дифракционных данных осуществляли в двухкристальной схеме с использованием монохроматора Ge-220 двукратного отражения с прорезным каналом и коллимирующих щелей перед образцом и детектором. Щели перед детектором обеспечивали угловое разрешение до 0.02° .

С целью разделения вкладов состава твердого раствора и упругой деформации в полную деформацию решетки активного слоя регистрировали соответствующие пары симметричных и асимметричных относительно среза подложки дифракционных отражений: 400 и 511 для образцов на подложках GaAs (100), 111 и 533 - на подложках GaAs (111) А. В ходе предварительных экспериментов обнаружено, что для симметричных отражений наблюдается наклон кристаллографических плоскостей активного слоя относительно подложки. При регистрации кривых дифракционного отражения (КДО) в отсутствие щелей перед детектором (традиционный метод регистрации двухкристальных кривых качания [4]) получены "смазанные" картины дифракции из-за сильного перекрытия уширенных (вследствие дефектной структуры слоев) дифракционных пиков. С целью регистрации КДО с высоким угловым разрешением образец ориентировали таким образом, чтобы дифракционные отражения активного слоя и подложки находились на плоскости (q_x, q_z) в обратном пространстве на одной прямой вдоль оси q_{z} , распределение интенсивности вдоль которой соответствует угловому θ -2 θ -сканированию [4-6]. Отметим, что достаточно низкая контрастность профиля КДО активного слоя при таком способе сканирования существенно снижает точность определения угла Брэгга, что наблюдалось в случае исследуемых образцов на подложках GaAs (111)A.

Уточнение величины угла Брэгга в описанном выше случае осуществляли при таком положении образца, когда дифракционный пик активного слоя смещен вдоль оси q_x в обратном пространстве посредством стандартных процедур юстировки положения образца в методе высокоразрешающей дифрактометрии. Таким образом, при "отстройке" от интенсивности, распределенной вдоль оси q_z , удавалось повысить контрастность (видимость) пика КДО и экспериментально определить значение угла Брэгга активного слоя с необходимой точностью. Регистрацию карт рассеяния методом картирования обратного пространства [6, 7] для всех образцов проводили в геометрии, описанной выше и обеспечивающей максимальное отклонение дифракционного пика активного слоя от пика подложки вдоль оси q_x . Карты рассеяния, полученные в такой геометрии, иллюстрируют дефектность структуры исследуемых образцов, включая разориентацию (наклон) активного слоя и слоев метаморфного буфера относительно подложки [8].

Расчет параметров структуры. Оценку параметров структуры активных слоев проводили с использованием алгоритма расчета, основанного на итерационном подходе [9, 10]. Данный подход позволяет при анализе деформации решетки эпитаксиальных слоев разделить вклады упругой деформации и начальной деформации, возникающей за счет изменения состава твердого раствора.

По полученным экспериментально значениям углов Брэгга θ_{hkl} рассчитывали соответствующие межплоскостные расстояния d_{hkl}. Далее по паре межплоскостных расстояний вычисляли параметры решетки активного слоя с учетом понижения его симметрии в напряженном состоянии. Вследствие большого рассогласования теоретических параметров решетки подложки и активного слоя использовали приближение тетрагональной сингонии слоя для среза (100) и тригональной сингонии слоя для среза (111)А [11]. В результате для образцов со срезом (100) рассчитывали длины базовых векторов a, c, лежащих в плоскости слоя и в перпендикулярном направлении соответственно; для образцов со срезом (111)А длину базового вектора а, не лежащего в плоскости слоя, и значение угла α между базовыми векторами. Поскольку в случае среза (111)А вектор а не лежит ни в плоскости активного слоя, ни в перпендикулярном направлении, для удобства дальнейших вычислений рассчитывали эффективные параметры решетки

$$a_e = a\sqrt{2(1 - \cos\alpha)},\tag{1}$$

$$c_e = a\sqrt{3(2\cos\alpha + 1)}.$$
 (2)

Параметр a_e имеет смысл малой диагонали ромба (грань ромбоэдра), лежащей в плоскости слоя, параметр c_e является большой диагональю ромбоэдра, лежащей в перпендикулярном плоскости слоя направлении.

В приближении изотропной деформации в плоскости слоя рассчитывали относительно. упругую деформацию є в данной плоскости [12, 13]. Для среза (100) расчет выполняли по формуле

$$\varepsilon_{\parallel} = \frac{a-c}{c+a\frac{2C_{12}}{C_{11}}},$$
 (3)

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 67 № 3 2022

для среза (111)A – по формуле

$$\varepsilon_{\parallel} = \frac{a_e \sqrt{3} - c_e \sqrt{2}}{c_e \sqrt{2} - a_e \sqrt{3} \frac{4C_{44} - 2(C_{11} + 2C_{12})}{4C_{44} + C_{11} + 2C_{12}}},$$
(4)

где C_{11} , C_{12} , C_{44} — упругие константы (модули) слоя, которые в первом приближении можно принять равными известным упругим константам подложки [10]. Отметим, что в данном случае величина деформации ε_{\parallel} выражена относительно параметра решетки слоя a_r в свободном (недеформированном) состоянии, а не относительно параметра решетки подложки. Далее рассчитывали приближенное значение параметра a_r ; для среза (100) — по формуле

$$a_r = \frac{a}{1 + \varepsilon_{\parallel}},\tag{5}$$

для среза (111)А – по формуле

$$a_r = \frac{a_e}{(1+\varepsilon_{\parallel})\sqrt{2}}.$$
 (6)

После этого в линейном приближении уточняли значения мольной доли индия x и упругих констант C_{ii}^{x} активного слоя

$$x = \frac{a_r - a^{\text{GaAs}}}{a^{\text{InAs}} - a^{\text{GaAs}}},$$
(7)

$$C_{ij}^{x} = C_{ij}^{\text{InAs}} x + C_{ij}^{\text{GaAs}} (1 - x),$$
(8)

где a^{GaAs} , a^{InAs} , C_{ij}^{GaAs} , C_{ij}^{InAs} – параметры решетки и упругие константы GaAs и InAs соответственно. Далее с использованием уточненных значений расчет итерационно повторяли несколько раз, начиная с выражения (3). Достаточно точное приближение получается после третьей итерации.

Наконец, с использованием полученных уточненных параметров рассчитывали упругую деформацию в перпендикулярном поверхности слоя направлении ε_{\perp} и релаксацию слоя *R*. Для среза (100) расчет выполняли по формулам

$$\varepsilon_{\perp} = \frac{c - a_r}{a_r} = -\frac{2C_{12}^x}{C_{11}^x} \varepsilon_{\parallel}, \tag{9}$$

$$R = 1 + \frac{\varepsilon_{\parallel} a_r}{a_r - a^{\text{GaAs}}} = \frac{a - a^{\text{GaAs}}}{a_r - a^{\text{GaAs}}},$$
(10)

для среза (111)А – по формулам

$$\varepsilon_{\perp} = \varepsilon_{\parallel} \frac{4C_{44}^{x} - 2(C_{11}^{x} + 2C_{12}^{x})}{4C_{44}^{x} + C_{11}^{x} + 2C_{12}^{x}} = \frac{c_{e} - a_{r}\sqrt{3}}{a_{r}\sqrt{3}}, \qquad (11)$$

$$R = 1 + \frac{\varepsilon_{\parallel}a_r}{a_r - a^{\text{GaAs}}} = \frac{a_e - a^{\text{GaAs}}\sqrt{2}}{(a_r - a^{\text{GaAs}})\sqrt{2}}.$$
 (12)



Рис. 1. КДО симметричных рефлексов 004 и 111 образцов 2V-0 (а) и 2V-1 (б) соответственно. Отмечены угловые положения дифракционных пиков подложки (GaAs) и активного слоя ($In_xGa_{1-x}As$).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены КДО симметричных отражений (рефлексов) 004, 111 образцов 2V-0 и 2V-1 соответственно. Для остальных образцов КДО имели аналогичный вид со схожими особенностями. Видно, что помимо дифракционного пика подложки на КДО наблюдается ряд малоинтенсивных пиков, соответствующих метаморфному буферу, а также выделяющийся на фоне остальных несколько более интенсивный пик активного слоя (рис. 1).

Вследствие наличия дефектов кристаллической структуры исследуемых образцов дифракционные пики заметно уширены и перекрываются друг другом. Так, в случае образцов на подложках GaAs (111) *А* точно определить положение пика активного слоя на КДО весьма затруднительно (рис. 16). В связи с этим для достаточно точного определения величины угла Брэгга пика активного слоя проводили дополнительную процедуру регистрации дифракционных данных, описанную в предыдущем разделе.

В табл. 3 представлены значения ряда структурных и деформационных параметров активного слоя изученных образцов, определенные в соответствии с развитой методикой и алгоритмом расчета по формулам (3)–(12). Также в последнем столбце табл. 3 приведены экспериментальные значения разориентации (наклона) ω_m активного слоя относительно плоскостей (001) и (111) подложек GaAs (001) и GaAs (111)A соответственно.

Из рассмотрения полученных количественных результатов (табл. 3) видим следующее. Для образца 2*V*-0 наблюдается почти полная релаксация (99%) активного слоя и, соответственно, относительно малые значения упругих деформаций.

Мольная доля индия на 3% превышает технологически заданное значение, равное 0.53. Разориентация активного слоя относительно плоскостей (001) подложки составляет менее 1°.

Для образцов 4V-1, 5V-0 степень релаксации активного слоя несколько ниже и составляет около 95%. Значения упругих деформаций приблизительно на порядок выше, чем в предыдущем случае. Мольная доля индия также незначительно превышает (не более 4%) технологически заданное значение. Разориентация слоя относительно подложки больше, чем в предыдущем случае, и составляет 1.64° для образца 4V-1 и 1.25° для образца 5V-0.

Для образца 4V-0 степень релаксации составляет менее 90%. Соответственно, значения упругих деформаций несколько выше, чем в предыдущем случае. Мольная доля индия не более чем на 2% превышает технологически заданное значение. Разориентация активного слоя является наибольшей среди образцов на подложках GaAs (100) и составляет 1.51°.

Для образцов 2V-1 и 5V-1 степень релаксации активного слоя составляет около 50 и 40% соответственно. Значения упругих деформаций значительно выше, чем для предыдущих образцов. При этом мольная доля индия более чем на 10% ниже технологически заданного значения. Разориентация активного слоя также наибольшая среди всех исследуемых образцов и составляет 1.74° для образца 2V-1 и 2.23° для образца 5V-1.

Отметим, что у всех образцов на подложках GaAs (100) параллельные и перпендикулярные слою деформации примерно равны, в то время как для образцов с ориентацией (111) А перпендикулярные слою деформации примерно в 2 раза

Образец	a, Å	<i>c</i> , Å (α, град)	a_r , Å	x
2 <i>V</i> -0	5.8782 ± 0.0024	5.8807 ± 0.0001	5.8794 ± 0.0012	0.558 ± 0.003
2 <i>V</i> -1	5.7804 ± 0.0021	89.20 ± 0.02	5.8204 ± 0.0011	0.4126 ± 0.0028
4 <i>V</i> -0	5.8457 ± 0.0013	5.90166 ± 0.00004	5.8739 ± 0.0006	0.5446 ± 0.0016
4 <i>V</i> -1	5.8751 ± 0.0026	89.873 ± 0.026	5.8815 ± 0.0013	0.563 ± 0.003
5 <i>V</i> -0	5.8699 ± 0.0005	5.89439 ± 0.00002	5.8822 ± 0.0002	0.5652 ± 0.0006
5 <i>V</i> -1	5.776 ± 0.006	88.97 ± 0.06	5.827 ± 0.003	0.430 ± 0.007
Образец	<i>R</i> , %	$\epsilon_{\parallel} imes 10^{-3}$	$\epsilon_{\perp} \times 10^{-3}$	ω _{<i>m</i>} , град
2 <i>V</i> -0	99.4 ± 0.6	-0.22 ± 0.21	0.22 ± 0.21	0.92 ± 0.01
2 <i>V</i> -1	51.9 ± 1.5	-13.83 ± 0.35	6.90 ± 0.17	1.74 ± 0.01
4 <i>V</i> -0	87.2 ± 0.3	-4.79 ± 0.12	4.73 ± 0.11	1.51 ± 0.01
4 <i>V</i> -1	94.4 ± 1.2	-2.2 ± 0.4	1.13 ± 0.23	1.64 ± 0.01
5 <i>V</i> -0	94.64 ± 0.12	-2.09 ± 0.04	2.07 ± 0.04	1.25 ± 0.01
5 V 1	41.0 ± 4.0	177 1 1 0	00105	2.22 + 0.01

Таблица 3. Параметры активного слоя In_xGa_{1-x}As по данным рентгеновской дифрактометрии

Примечание. *a*, *c* – параметры решетки тетрагонально деформированного слоя, *a*, α – параметры решетки тригонально деформированного слоя, *a_r* – параметр решетки свободного (полностью релаксированного) слоя, *x* – мольная доля In, $\varepsilon_{\parallel}, \varepsilon_{\perp}$ – относительные упругие деформации в плоскости слоя и перпендикулярном направлении соответственно, *R* – релаксация слоя, ω_m – разориентация (наклон) плоскости слоя относительно поверхности подложки.

меньше параллельных. Это можно объяснить тем, что структуры типа сфалерита являются более жесткими в направлении $\langle 111 \rangle [10]$. Кроме того, в каждой паре одинаковых образцов на подложках GaAs (100) и GaAs (111)*A* значения ω_m активного слоя меньше в случае ориентации подложки (100) в сравнении с (111)*A*. Это согласуется с данными о разориентации, полученными экспериментально в [3]. Разориентация упруго напряженного слоя является одним из механизмов минимизации энергии упругой деформации наряду с релаксацией через образование дислокаций [14], поэтому закономерно прослеживается следующая тенденция: с ростом степени релаксации величина параметра ω_m уменьшается (рис. 2).

Для получения дополнительной информации о структурном совершенстве исследуемых образцов применен метод картирования обратного пространства. На рис. 3 представлены полученные двумерные карты рассеяния в окрестности симметричных отражений 004, 111 образцов 2*V*-0, 2*V*-1 соответственно. Для остальных образцов карты рассеяния имели аналогичный вид со схожими особенностями.

Из рис. 3 видно наличие сильного диффузного фона вокруг пиков метаморфного буфера и активного слоя, что говорит о высокой дефектности кристаллической структуры и несовершенстве межслоевых границ исследуемых образцов. При этом видно, что образцы, выращенные на подложках GaAs (100), обладают несколько менее дефектной структурой, так как дифракционные пики на картах рассеяния имеют более отчетливые

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 67 № 3 2022

границы по сравнению с сильно размытыми (практически неразличимыми) пиками для образцов, выращенных на подложках (111)*А*. Это хорошо согласуется с результатами [3]. Также на картах рассеяния наблюдается наличие разориентации активного слоя и слоев метаморфного буфера относительно подложки.

Несмотря на высокую дефектность кристаллической структуры исследуемых слоев, данные табл. 3 являются достаточно точными, так как ха-



Рис. 2. Зависимость угла разориентации ω_m активного слоя $\ln_x Ga_{1-x}$ As от степени его релаксации *R* (табл. 3).



Рис. 3. Двумерные карты рассеяния симметричных отражений 004 и 111 образцов 2V-0 (а) и 2V-1 (б) соответственно. Отмечены положения дифракционных пиков подложки (GaAs) и активного слоя ($In_xGa_{1-x}As$).

рактеризуют кристаллическую структуру, усредненную по плоскости активного слоя. Таким образом, примененный метод высокоразрешающей дифрактометрии позволяет проводить сравнительный анализ структуры даже сильно дефектных образцов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены рентгенодифракционные исследования эпитаксиальных пленок $In_xGa_{1-x}As$, выращенных методом МЛЭ на подложках GaAs с ориентациями (100), (111) *А* с использованием технологии метаморфного буфера.

Методом высокоразрешающей дифрактометрии определены структурные и деформационные параметры активного слоя In_xGa_{1-x}As исследуемых структур: параметры решетки, состав, упругие деформации и степень релаксации. Продемонстрирована принципиальная возможность исследования и проведения сравнительного анализа сильно дефектных монокристаллических структур с применением методик на основе высокоразрешающей рентгеновской дифрактометрии. Для анализа образцов с ориентацией поверхности (111)А развита методика определения параметров кристаллической структуры эпитаксиальных слоев в приближении тригональной сингонии упруго деформированного слоя. Данная методика применима для анализа эпитаксиальных кубических структур с ориентацией поверхности подложки (111)А в случае относительно большого рассогласования параметров решетки анализируемых слоев и подложки.

Методом картирования обратного пространства показано, что кристаллическая структура исследуемых образцов дефектна; при этом образцы на подложке GaAs (100) имеют более совершенную кристаллическую структуру, более резкие межслоевые границы, а также менее выраженную разориентацию активного слоя и подложки в сравнении с образцами, выращенными на подложках GaAs (111)*А*. Установлена корреляция между углом разориентации упруго напряженных активных слоев $In_xGa_{1-x}As$ и степенью их релаксации: менее релаксированный слой имеет больший угол разориентации относительно подложки.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН с использованием оборудования ЦКП (проект RFMEFI62119X0035) в части подготовки образцов и в рамках выполнения работ по гранту № 075-15-2021-1362 в части проведения рентгеноструктурных исследований; при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-29-12043мк) в части развития рентгенодифракционных методов исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Krotkus A., Bertulis K., Dapkus L. et al. // Appl. Phys. Lett. 1999. V. 75. P. 3336. https://doi.org/10.1063/1.125343
- Kuznetsov K.A., Galiev G.B., Kitaeva G.Kh. et al. // Laser Phys. Lett. 2018. V. 15. P. 076201. https://doi.org/10.1088/1612-202X/aac7bb

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 67 № 3 2022

- 3. Галиев Г.Б., Трунькин И.Н., Климов Е.А. и др. // Кристаллография. 2017. Т. 62. № 6. С. 956. https://doi.org/10.7868/S0023476117060108
- 4. *Bowen D.K., Tanner B.K.* High resolution X-ray diffractometry and topography. Taylor & Francis, 1998. 252 p.
- Благов А.Е., Галиев Г.Б., Имамов Р.М. и др. // Кристаллография. 2017. Т. 62. № 3. С. 355. https://doi.org/10.7868/S002347611703002X
- Серегин А.Ю., Просеков П.А., Чуховский Ф.Н. и др. // Кристаллография. 2019. Т. 64. № 4. С. 521. https://doi.org/10.1134/S0023476119040180
- 7. Элиович Я.А., Аккуратов В.И., Таргонский А.В. и др. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтр. исследования. 2020. № 8. С. 3. https://doi.org/10.31857/S1028096020080075
- Holy V., Pietsch U., Baumbach T. High-Resolution X-Ray Scattering from Thin Films and Multilayers. Springer, 1999. 253 p.

- 9. *Fewster P.F.* X-Ray Scattering from Semiconductors and Other Materials. 3rd Ed. World Scientific Publishing, 2015. 493 p.
- 10. Дроздов Ю.Н. // Изв. РАН. Сер. физ. 2005. Т. 69. № 2. С. 264.
- Peter Y.Yu., Cardona M. Fundamentals of Semiconductors. Physics and Material Properties. 4th Ed. Springer, 2010. 775 p.
- Yang K., Takayoshi A., Schowalter L.J. // Appl. Phys. Lett. 1994. V. 65. P. 2789. https://doi.org/10.1063/1.112564
- Bartels W.J., Nijman W. // J. Cryst. Growth. 1978. V. 44. P. 518. https://doi.org/10.1016/0022-0248(78)90293-2
- 14. Lee D., Park M.S., Tang Z. // J. Appl. Phys. 2007. V. 101. P. 063523. https://doi.org/10.1063/1.2711815

_____ РЕАЛЬНАЯ СТРУКТУРА ___ КРИСТАЛЛОВ ____

УДК 538.91:621.315.52

ОБРАЗОВАНИЕ ФАСЕТОК В КРИСТАЛЛАХ GaAs, ЛЕГИРОВАННЫХ Sn И Te, ПРИ ВЫРАЩИВАНИИ МЕТОДОМ ЧОХРАЛЬСКОГО

© 2022 г. Т. Г. Югова^{1,*}, С. Н. Князев¹, О. С. Павлова¹

¹АО "Гиредмет", Москва, Россия *E-mail: Р_Yugov@mail.ru Поступила в редакцию 09.12.2020 г. После доработки 09.12.2020 г. Принята к публикации 18.01.2021 г.

Фасетки, образующиеся на периферии конусной части монокристаллов GaAs при выращивании методом Чохральского, возникают, когда наблюдается переохлаждение расплава у периферии кристалла. Чем больше переохлаждение, тем больше длина фасеток. Наблюдаются различие формы фасеток в кристаллах, легированных Sn или Te. Показано, что область с фасетками ограняется плоскостью *A*(111).

DOI: 10.31857/S0023476122030250

введение

Фасетки, или грани, возникающие в кристаллах полупроводников при выращивании методом Чохральского, давно привлекли внимание исследователей. Еще в конце 1950-х годов было описано появление граней в кристаллах InSb [1]. Много работ [2-6] посвящено исследованию фасеток в кристаллах InSb, GaSb и Si, выращенных в направлении (111). Было показано, что при выращивании в этом направлении в кристаллах возникают грани двух типов – центральная, или осевая, и периферийная, или краевая [3], названные так по месту их расположения в кристалле. Центральная грань возникает, если фронт кристаллизации (граница между жидкой и твердой фазами) вогнут в кристалл. Периферийные грани возникают у края кристалла, когда фронт кристаллизации вогнут в расплав, т.е. когда на периферии кристалла возникает переохлаждение ΔT . Скорость латерального роста в фасеточных областях должна быть на порядки выше, чем средняя скорость роста в направлении (111). Известно, что рост на плоскости $\{111\}B$, где появляются краевые грани, идет медленно в направлении (111) и очень быстро в направлении $\langle 211 \rangle$. Направление $\langle 111 \rangle$ перпендикулярно плоскости краевой грани, а направление (211) параллельно ей. Ширина ограненной области изменяется с увеличением или уменьшением радиуса кривизны границ раздела фаз. Макроскопическое наблюдение краевых граней показало, что их глубина вовсе не была однородной. Это изменение, вероятно, связано с разницей в степени переохлаждения на границе

раздела твердое—жидкое, поскольку переохлаждение усиливает разницу в скоростях роста в каждом направлении. Так, кристаллы, выращенные в условиях, вызывающих колебания степени переохлаждения, почти наверняка будут иметь краевые грани неправильной формы.

В кристаллах InP, вытянутых в направлении (100), наблюдаются только краевые грани [7]. Связано это с тем, что в центре кристаллизации даже при выпуклом (относительно расплава) фронте кристаллизации и сильном переохлаждении плоскость (111) не может образоваться. В [8] были обнаружены фасетки на цилиндрической части кристалла GaAs, в котором прошло двойникование.

В настоящее время большое значение для успешного роста кристаллов полупроводников, выращиваемых в направлении (100), имеют знания, касающиеся условий образования фасеток в кристаллах. В связи с этим в настоящей работе предпринята попытка исследовать образование фасеток в начальных частях монокристаллов GaAs, выращенных в направлении (100) методом Чохральского при жидкостной герметизации расплава.

МЕТОДИКИ

Исследованы конусные части монокристаллов GaAs диаметром 40 мм, выращенных методом Чохральского и легированных Sn и Te. На поверхности конусов на гранях наблюдались светлые области (рис. 1). Согласно [9] в этих светлых об-



Рис. 1. Конусная часть монокристалла GaAs диаметром 40 мм.

ластях в кристаллах GaAs обнаружены краевые фасетки. Были взяты шесть конусов, три из которых легированы Sn, а три – Те. Из каждого конуса вырезаны пластины вдоль оси роста перпендикулярно грани роста, один рез был сделан по оси кристалла, а другой – на расстоянии 2 мм от первого. Плоскость образца была (211).

Для проведения исследования образец со стороны реза по оси кристалла отшлифовали и отполировали в смеси $H_2SO_4: H_2O_2: H_2O = 3:1:1$ и протравили в проекционном травителе Абрахамса–Бьюоччи [10]. Травление осуществляли в "пьяной бочке" в течение 30 мин. "Пьяная бочка" – это сосуд, изготовленный из фторопласта, расположенный под углом к поверхности (чаще всего 30° – 45°), который вращается со скоростью ~50 об./мин. Раствор постоянно омывает обра-

зец. Для выявления дислокационных ямок травления на поперечном сечении кристалл травили в расплаве щелочи КОН при 370°С. Исследование образцов проводили с помощью микроскопа с контрастом Номарского.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

После проекционного травления в травителе Абрахамса—Бьюоччи на поверхности образцов наблюдались полосы роста, отражающие форму фронта кристаллизации, а также краевые грани у периферии кристаллов. Картины травления показаны на рис. 2.

Во всех кристаллах в начальной части после затравления наблюдается вогнутый в кристалл фронт кристаллизации. Однако по мере роста кристалла фронт кристаллизации становится плоским, потом выпуклым, а потом волнообразным, и на периферии появляются выгнутые участки.

Отметим, что практически при всех углах роста конуса (от 30° до 70°) на периферии появляются фасетки. Наибольшая длина фасеток наблюдается при угле роста ~ 70° . Исключение составляет угол ~ 20° , при котором в этой области кристалла не наблюдаются фасетки (рис. 2д). Хотя полосы роста, по-видимому, указывают на форму фронта кристаллизации во время роста, в случае наличия фасеток у края кристалла очень трудно определить точную форму фронта кристаллизации, сравнивая полосы роста в области вне граней с бороздками в области граней.

Все наблюдаемые фасетки распространяются под углом ~35° к оси кристалла. Под таким же углом в кристалле проходит двойниковая граница.



Рис. 2. Картины проекционного травления образцов, вырезанных из конусной части кристаллов GaAs, легированных Sn (а–в) и Te (г–е).

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 67 № 3 2022



Рис. 3. Фасетки, наблюдаемые в кристаллах GaAs, легированных Sn (а) и Te (б).



Рис. 4. Область перехода от фасеточного роста к не фасеточному в кристалле GaAs, легированном Sn (a) и Te (б).

Этот угол соответствует углу наклона плоскости (111) в кристаллах, выращенных в направлении (100). Рост краевых граней и генерация двойников в кристаллах (100) очень похожи по своей природе. Оба образуются по плоскостям {111} и оба начинаются с периферии. Таким образом, вполне возможно, что краевые грани являются "зародышами" двойников. Обнаружено, что краевые фасетки не всегда связаны с образованием двойников, но когда кристалл растет в условиях, приводящих к нерегулярным краевым граням, всегда происходит двойникование [7]. Форма самих фасеток существенно различается в кристаллах, легированных Sn или Te (рис. 3).

Если в кристаллах, легированных Sn, фасетки выявляются в форме узких прямых бороздок, то при легировании Те выявляются широкие полосы с пикообразным завершением. Кроме того, различаются по структуре области перехода от фасеточного роста к не фасеточному. На рис. 4 показаны переходные области в кристаллах GaAs.

Очевидно, что в кристаллах, легированных Sn, фасетки встречаются с фронтом кристаллизации, не вызывая сильных структурных изменений. В GaAs, легированном Те, "встреча" фасетки с объемом кристалла приводит к существенному структурному нарушению. Быстрый рост фасеток оттесняет объем расплава к центру кристалла. Это приводит к образованию неоднородностей в области перехода от фасеточного роста к не фасеточному. Природа такого различного влияния разных примесей на форму фасеток пока не совсем понятна. Но можно предположить, что Те как поверхностно активная примесь, увеличивающая вероятность двойникования в GaAs [11], влияет на вероятность зарождения фасеток, приводя к образованию широких полос.

Макроскопическое наблюдение фасеток в конусных частях кристаллов показало, что их длина меняется по мере роста кристалла (рис. 5). Это изменение, вероятно, связано с разницей в степени переохлаждения на границе раздела твердое—



Рис. 5. Изменение длины фасеток по мере роста кристалла, легированного Те.



Рис. 6. Монокристалл GaAs диаметром 40 мм, легированный Te, с фасетками и двойником.

жидкое, поскольку переохлаждение усиливает разницу в скоростях роста в каждом направлении. Рост "фасетки" идет со скоростью, которая идентична скорости вытягивания. Длина фасеток в исследованных кристаллах изменялась от 0.1 до 1.2 мм.

В [6] показано, что наблюдается сильная корреляция между длиной фасеток и степенью переохлаждения на границе раздела кристалл-расплав. Чем больше переохлаждение, тем больше длина фасеток, так как с увеличением степени переохлаждения увеличивается скорость роста по плоскости (111) в направлении (211) [6]. Неоднородность длины фасеток по длине кристалла свидетельствует о нестабильности теплового поля в процессе роста кристалла.

Ширина области с фасетками соответствует ширине светлой области на поверхности кристал-

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 67 № 3 2022

ла. Ширина ограненной области изменяется с увеличением и уменьшением радиуса кривизны границ раздела фаз [3]. Хотя полосы роста указывают на форму фронта кристаллизации во время роста, очень трудно определить точную форму, сравнивая полосы роста в области вне граней с бороздками в области граней [5]. "Фасеточный" рост, как полагают в [5], требует зарождения ступеней роста (кинетического переохлаждения), которые растут с высокой скоростью в латеральном направлении.

В теоретической работе В.В. Воронкова [12] высказано предположение, что выход плотноупакованной сингулярной грани {111} на трехфазную границу кристалл—расплав—газ приводит к образованию на ней усеченного двойникового зародыша. После возникновения первого двойникового зародыша рост двойника происходит быстро, так что двойник вытесняет исходный кристалл. Образование двойника в месте выхода грани хорошо видно на рис. 6.

Как полагают в [5], образование фасеток требует зарождения ступеней роста на боковой поверхности кристалла. Такие ступени хорошо видны на рис. 6. При малых степенях переохлаждения ΔT двойниковый зародыш распространяется в кристалл на небольшое расстояние, образуя фасетку.

Травление на дислокации половины поперечного сечения образца с фасетками с разрезом, перпендикулярным грани роста, показало, что большая ось ямки травления совпадает с направлением, перпендикулярным грани роста. Так как большая ось дислокационной ямки совпадает с направлением $\langle 01\overline{1} \rangle$, следовательно, и направление, перпендикулярное грани роста, совпадает с той же осью. Это в свою очередь означает, что в области с фасетками кристалл ограняется плоскостью A(111).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование фасеток, наблюдаемых в конусной части кристалла на начальных стадиях роста, показало, что образование фасеток на периферийной части наблюдается только при вогнутом фронте кристаллизации, т.е. для образования фасеток требуется переохлаждение расплава в периферийной области кристалла. Обнаружена различная форма фасеток в кристаллах, легированных Sn и Te. Показано, что кристалл в области с фасетками ограняется плоскостью A(111).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Hulme K.P., Mullin J.B. // Philos. Mag. 1959. V. 47. P. 1286.
- Singh R., Witt A.F., Gatos H.C. // J. Electrochem. Soc. 1968. V. 115. P. 112.
- 3. *Kumagawa M., Asaba Y., Jamad S. //* J. Crystal Growth. 1977. V. 41. P. 245.
- Muhlbaner A., Shitl E. // Phys. Status Solidi. 1974. V. 23. P. 555.
- Kumagawa M., Nishiure M., Iasaba F., Havakawa J. // J. Crystal Growth. 1983. V. 63. P. 222.
- Witt A.F., Gatos H.C. // J. Electrochem. Soc. 1968. V. 115. P. 70.

- Shibata M., Sasuki J., Inade T., Kuma S. // J. Crystal Growth. 1990. V. 102. P. 557.
- Югов А.А., Пугачев Б.В., Югова Т.Г., Князев С.Н. // Кристаллография. 2020. Т. 65. С. 857.
- Tower J.P., Tobin R., Pearah P.J., Ware R.M. // J. Crystal Growth. 1991. V. 114. P. 665.
- Abrachams M.S., Buiocchi C.J. // J. Appl. Phys. 1965. V. 36. P. 855.
- 11. *Мильвидский М.Г., Освенский В.Б.* Структурные дефекты в монокристаллах полупроводников. М.: Металлургия, 1984. 242 с.
- 12. *Воронков В.В.* // Кристаллография. 1974. Т. 19. № 5. С. 922.

_____ РЕАЛЬНАЯ СТРУКТУРА __ КРИСТАЛЛОВ ____

УДК 539.374

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ЭМИССИЯ ПРИ ДЕФОРМИРОВАНИИ ТИТАНОВОГО СПЛАВА ВТ1-0 В ВОДНОЙ СРЕДЕ

© 2022 г. А. А. Шибков^{1,*}, В. В. Столяров², А. А. Денисов¹, А. Е. Золотов¹, А. В. Шуклинов¹, М. Ф. Гасанов¹

¹ Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина, Тамбов, Россия ² Институт машиноведения им. А.А. Благонравова РАН, Москва, Россия *E-mail: shibkov@tsu.tmb.ru Поступила в релакцию 16.09.2021 г.

После доработки 06.10.2021 г. Принята к публикации 11.10.2021 г.

Экспериментально исследована нестационарная компонента электродного потенциала – сигнала электрохимической эмиссии (ЭХЭ) – поликристаллического титанового сплава BT1-0 в ходе деформирования в дистиллированной воде. Сигнал ЭХЭ имеет непрерывную в полосе частот ~ $10-10^5$ Гц и дискретную в ~ $10-10^3$ Гц составляющие. Дискретные сигналы, как обнаружено, связаны со множественными процессами трещинообразования поверхностного слоя сплава на уровне отдельных зерен, а статистическая функция распределения амплитуд дискретных сигналов ЭХЭ подчиняется степенному закону, характерному для состояния самоорганизующейся критичности. Обсуждается возможная природа дискретной составляющей сигнала ЭХЭ.

DOI: 10.31857/S0023476122030171

введение

Титановые сплавы применяются в авиакосмической отрасли, судостроении, при производстве подводных аппаратов, а также в биомедицине в качестве материалов имплантатов, биосовместимых с костной тканью. Для контроля повреждений титановых сплавов широко используют акустоэмиссионные методы благодаря их высокой чувствительности и относительно невысокой стоимости. Известно, что динамика линий скольжения, двойников и микротрещин в технически чистом титане и некоторых титановых сплавах сопровождается всплесками дискретной акустической эмиссии (АЭ) [1–3]. Однако в реальных условиях эксплуатации интерпретация акустических сигналов сталкивается с известными трулностями: наложение последовательных сигналов, эффекты многократного отражения акустических волн, влияние внешних акустических и электромагнитных шумов и т.д. Для мониторинга и диагностики повреждений в деформируемых в водной среде титановых сплавах наиболее репрезентативно и перспективно использование электрохимической эмиссии (ЭХЭ) – появление скачков электродного потенциала металла, деформируемого в коррозионной среде. ЭХЭ была обнаружена на алюминиевых сплавах, демонстрирующих прерывистую деформацию (эффект

Портевена-Ле Шателье) при растяжении в водной среде [4-6].

Изучение ЭХЭ в деформируемых титановых сплавах важно для контроля их коррозионной стойкости в водных растворах бескислородных кислот, некоторых солей и т.д., особенно в условиях коррозии под напряжением. От электрохимического взаимодействия с водной средой титановый сплав защищает поверхностная пленка оксида TiO₂, которая может разрушаться при выходе на поверхность дислокационного скопления или трещины. Поэтому, как и в алюминиевых сплавах, в титановых следует ожидать появления скачков электродного потенциала – сигналов ЭХЭ, связанных с разрывом защитной оксидной пленки.

Учитывая использование титановых сплавов в судостроении и биомедицине, важно разрабатывать технологии электрохимического мониторинга повреждений поверхности титановых сплавов в морской и пресной воде и водных физиологических растворах. Для изучения этой проблемы необходимо исследовать: механизмы генерирования сигнала ЭХЭ при деформировании титана в дистиллированной воде, влияние солей, входящих в морскую воду и физиологические растворы, на характеристики сигнала ЭХЭ. Настоящая работа посвящена исследованию ЭХЭ при деформировании технически чистого титана BT1-0 в



Рис. 1. Диаграмма растяжения (1) титанового сплава ВТ1-0 в дистиллированной воде и сигнал ЭХЭ (2). $\dot{\epsilon}_0 = 3 \times 10^{-4} \text{ c}^{-1}$, T = 300 K. Вставка I – форма дискретного сигнала, II – фрагмент записи непрерывной составляющей ЭХЭ.

дистиллированной воде и его связи со множественными процессами разрушения поверхностного слоя.

МЕТОДИКА

Образцы технически чистого титана марки ВТ1-0 в форме двухсторонних лопаток с размерами рабочей части $6 \times 3 \times 0.8$ мм вырезали из холоднокатаной полосы вдоль направления прокатки. Перед испытанием образцы отжигали при 750°С в течение 1 ч, охлаждали вместе с печью. После отжига средний размер зерна составил 120 мкм. Измеряли нестационарную составляющую в полосе частот ~10–10⁵ Гц электродного потенциала E(t) – сигнал ЭХЭ – титанового сплава, деформируемого в дистиллированной воде. Это достигалось использованием импульсного предусилителя (40 дБ) в данной полосе частот, который позволяет фильтровать частоты изменения электродного потенциала менее ~10 Гц, в частности отсеивает постоянную составляющую электродного потенциала.

Схема экспериментального устройства (рис. 1 в [4]) включает в себя испытательную машину, электрохимическую ячейку и регистрирующую аппаратуру. Электрохимическая ячейка представляет собой гальваническую цепь, состоящую из деформируемого плоского титанового образца, погруженного в дистиллированную воду (ГОСТ 6709-72, удельное сопротивление $\rho = 2 \times$ × 10⁵ Ом·см), и электрода сравнения, который устанавливается вблизи поверхности образца. Канал регистрации нестационарного электрохимического отклика состоял из импульсного предусилителя, аналого-цифрового преобразователя и компьютера.

Растяжение образцов сплава ВТ1-0 проводили в испытательной машине Instron (модель 3344) со скоростью 3×10^{-4} с⁻¹ при комнатной температуре. В качестве электрода сравнения использовали хлор-серебряный электрод марки ЭСР-10101,



Рис. 2. Диаграмма растяжения (1) и временные зависимости скорости счета \dot{N} (2) дискретных сигналов ЭХЭ и их количества N(3) при деформировании со скоростью $\dot{\varepsilon}_0 = 3 \times 10^{-4}$ с⁻¹ сплава BT1-0 в дистиллированной воде.

стандартный потенциал которого значительно отличается от стандартного потенциала титана: +0.222 и –1.63 В соответственно. Структуру поверхности деформированного образца исследовали с помощью растрового электронного микроскопа Merlin (Carl Zeiss).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены типичная кривая растяжения *I*, $\sigma(t)$, и сигнал ЭХЭ *2*, $\Delta E(t)$, отожженного сплава ВТ1-0. Сигнал ЭХЭ имеет дискретную и непрерывную составляющие (вставки I и II на рис. 1 соответственно). Дискретная ЭХЭ представляет собой последовательность отрицательных колоколообразных всплесков в полосе ~10– 10^3 Гц электродного потенциала амплитудой ΔE_m до 15 мВ (рис. 2). Длительность переднего фронта дискретного сигнала ЭХЭ составляет ~10 мс, а время спада ~30 мс (вставка I на рис. 1). Непрерывная ЭХЭ в виде широкополосного шума (в исследуемой полосе частот от ~10 Гц до ~100 кГц) со средним квадратичным значением ~1 мВ (вставка II на рис. 1) сопровождает почти весь процесс деформирования до разрушения образца. Среднее квадратичное значение шума до начала деформирования составляет ~0.3 мВ.

Подсчитывали количество дискретных импульсов N(t), накопленных к моменту времени t, амплитуда которых превышала $\Delta E_{thr} = 1.5$ мВ и интенсивность сигналов, т.е. скорость счета $\dot{N}(t)$. Временные зависимости этих величин в ходе всего процесса деформации сплава показаны на рис. 2. Как видно из рис. 1 и 2, наибольшая интенсивность сигналов ЭХЭ приходится на центральную часть кривой деформирования, где деформирующее напряжение проходит через максимум ($\sigma_m \approx$ ≈ 420 МПа). Первые дискретные сигналы ЭХЭ амплитудой ~3 мВ появляются вблизи условного предела текучести. Скорость счета $\dot{N}(t)$ сигналов ЭХЭ резко возрастает до максимального значе-



Рис. 3. Функция распределения D(s) нормализованной амплитуды *s* сигнала ЭХЭ в двойных логарифмических координатах. Прерывистые линии показывают отрицательные склоны линейных аппроксимаций с коэффициентами $\alpha_1 = 1.68$ и $\alpha_2 = 3.25$ соответственно.

ния (~10 с⁻¹) при 400 МПа, а затем постепенно уменьшается до ~3 с⁻¹ перед разрывом образца при $\sigma_B \approx 380$ МПа (рис. 2). Суммарное количество дискретных сигналов составило $N_{\Sigma} \approx 3200$ (рис. 2).

На рис. 3 представлены результаты статистического анализа нормализированных амплитуд скачков электродного потенциала $s = \Delta E_m / \langle \Delta E_m \rangle$ $(\left<\Delta E_m\right>-$ средняя амплитуда сигнала ЭХЭ) в виде статистической функции распределения D = $=N_{\Sigma}^{-1}dN/ds$, где N_{Σ} – суммарное количество сигналов, dN — количество сигналов, амплитуда которых попадает в узкий интервал $s - \delta s/2$, $s + \delta s/2$. Как видно из рис. 3, в двойных логарифмических координатах статистическая функция распределения нормализированных амплитуд D(s) подчиняется двум линейным зависимостям, отрицательные коэффициенты наклона которых различаются почти вдвое: -1.68 и -3.25. Это означает, что в соответствующих диапазонах изменения амплитуд сигналов ЭХЭ их статистические функции распределения подчиняются степенным законам:

$$D_1(s) \sim e_1^{-\alpha}$$
 и $D_2(s) \sim e_2^{-\alpha}$

с показателями степени $\alpha_1 = 1.68$ и $\alpha_2 = 3.25$. Эксперименты на шести образцах подтверждают характер зависимости D(s) при $\alpha_1 = 1.5-2.0$ и $\alpha_2 = 3.1-3.4$. Разные функции распределения D_1 и D_2 свидетельствуют о различных механизмах происхождения сигналов ЭХЭ, т.е. о различной природе их источников. Статистические выборки для функций распределения D_1 и D_2 составляют соответственно $N_1 \approx 2850-2900$, $N_2 \approx 300-350$. Функция D_2 описывает статистическое распределение "высокоамплитудных" сигналов ЭХЭ с амплитудой более чем втрое превышающей среднюю амплитуду сигналов.

Степенное распределение амплитуд дискретных сигналов ЭХЭ свидетельствует о самоподобии нестационарного электрохимического отклика, что характерно для фрактальных временрядов [7]. Как известно, степенное ных распределение амплитуд сейсмических сигналов с показателем α ~ 1 (закон Гуттенберга–Рихтера для землетрясений [8]) является одним из признаков состояния самоорганизующейся критичности (СОК) [9]. В зависимости от географии землетрясений показатель α находится в пределах от 1.8 до 2.2 [10]. Согласно [9, 10] для систем с СОК глобальная динамика, как предполагается, контролируется дальнодействующими корреляциями между большим числом локальных объектов – носителей переноса.

В случае пластически деформируемого кристаллического материала корреляционным полем, вероятно, является самосогласованное упругое поле дислокационного ансамбля и микротрещин. Моделирование коллективной динамки дислокационных скоплений (лавин) в их самосогласованном поле в случае чистого монокристалла успешно предпринято в [11] для объяснения степенной статистики дискретных сигналов АЭ. В случае пластически деформируемого поликристалла выход на поверхность дислокационной лавины — плоского скопления дислокаций в пределах одного или нескольких зерен - может спровоцировать прорыв скопления, заблокированного границей зерна или другим скоплением, либо зарождение трещины и выход ее на поверхность в соседних и более удаленных зернах и т.д. В этом смысле можно говорить о корреляции дискретных сигналов ЭХЭ. Определенный вклад в дальнодействующие корреляции может быть обусловлен действием акустических волн, генерируемых подвижными мезодефектами (коллективные открепления дислокаций от стопоров, прорыв через препятствие, зарождение трещины, особенно их выход на поверхность и т.д.), на пороговую динамику других мезодефектов поликристаллического сплава.

Таким образом, дискретные сигналы ЭХЭ, подчиняющиеся степенной статистике с показателем $\alpha_1 = 1.68$, отображают на одну степень свободы процессы разрушения оксидного слоя, которые связаны сильными пространственно-временными корреляциями. В статистическом смысле их можно рассматривать как микроземлетрясения деформируемого образца. Вместе с тем значение $\alpha_2 = 3.25$ для степенной статистики более высокоамплитудных сигналов ЭХЭ свидетельствует о сравнительно низкой корреляции соответствующих событий повреждения поверхности.

Скачки электродного потенциала (сигнал ЭХЭ) связаны с растворением титана в водной среде в локальных областях разрыва оксидной пленки TiO₂. На свежеобразованной поверхности (СОП) титана, находящейся в контакте с водой, образуется двойной электрический слой (ДЭС) из растворенных гидратированных катионов титана и соответствующего избытка электронной плотности со стороны металла. Этот анодный процесс вызывает резкий рост электродного потенциала в отрицательную сторону (вставка I на рис. 1). Одновременно начинается процесс окисления (пассивации) СОП кислородом, растворенным в воде, который вызывает релаксацию электродного потенциала в положительную сторону. Таким образом, предположительно, на переднем фронте дискретного сигнала ЭХЭ происходит растворение титана на СОП, вызванной разрывом оксидной пленки деформационного происхождения, а на заднем фронте преимущественно происходит восстановление оксидной пленки на данном участке СОП.

Причинами разрушения поверхностного оксида в деформируемом сплаве BT1-0 могут быть выход полосы скольжения или двойника на поверхность либо процессы трещинообразования. Для оценки чувствительности метода ЭХЭ к этим процессам примем, согласно полученным данным, что наиболее крупное событие трешинообразования, связанное с отколом целого зерна, вызывает генерирование дискретного сигнала ЭХЭ амплитудой *∆Е_m* ≈ 15 мВ. Площадь СОП при этом составляет порядка $S = 100 \times 150$ мкм². Принимая в первом приближении линейную связь между амплитудой электрохимического сигнала и площадью СОП $\Delta E_m = kS$, что эквивалентно обычно принимаемой постоянной (не зависящей от координат) мощности ДЭС в области СОП, получим $k \approx 1$ мкВ/мкм². Среднеквадратичному шуму ЭХЭ $\Delta E_{\text{noise}} \approx 1 \text{ мB}$ соответствует пороговое значение площади СОП $S_{\text{thr}} \approx 10^3 \text{ мкм}^2$. Типичные двойники и линии скольжения дают ступеньки на поверхности площадью ~1-100 мкм² [3, 12], которые в случае разрыва оксидной пленки могли бы вызвать изменение электродного потенциала ~1-100 мкВ, т.е. за пределами чувствительности метода ЭХЭ в данных условиях эксперимента. Из приведенных оценок следует, что данные измерения сигнала ЭХЭ деформируемого в водной среде титанового сплава BT1-0 обусловлены в основном процессами трещинообразования на уровне отдельных зерен.

Рассмотрим характерные изменения структуры поверхности сплава ВТ1-0 в ходе одноосного растяжения. На рис. 4а показан общий вид образца, деформированного на 20%. Пластическая деформация локализуется преимущественно в крестообразной области в центральной части образца, образованной пересечением двух макроскопических зон, ориентированных под углами приблизительно ±35° относительно нормального сечения образца, т.е. в направлении максимальных касательных напряжений. В отличие от сопряженных макрополос, образующих крестообразную структуру на стадии образования шейки в некоторых металлических сплавах [13], такая структура формуется в ходе всего пластического течения сплава BT1-0 после начального линейного участка до разрушения образца. В центральной области пересечения зон локализованной деформации наблюдаются следы множественного разрушения (рис. 4б).

Данные растровой электронной микроскопии (**РЭМ**) показывают, что именно в этой области пересечения происходят интенсивные процессы разрушения по границам зерен, повороты зерен, откалывание целых зерен и т.д. Вместе с тем вне области пересечения зон локализованной деформации трещины размером порядка размера зерна фактически отсутствуют, наблюдается вязкое течение материала со множественными волнистыми линиями скольжения плотностью ~200–500 мм⁻¹ (рис. 5а–5в).



Рис. 4. Зона макролокализации пластической деформации образца сплава BT1-0 в ходе растяжения: а – вид образца, деформированного на 20%; б – схема сопряженных зон макролокализованной деформации, на пересечении которых зарождаются микротрещины.

Согласно данным РЭМ "крупные" трещины имеют средний размер 100-150 мкм (средний размер зерна $\overline{d} \approx 120$ мкм), они распространяются как по границам зерен, так и вдоль линий скольжения внутри зерна (рис. 56, 5в). В первом случае межкристаллитное разрушение может привести к выпаданию отдельных зерен. Наблюдаются зерна с сильно искривленными линиями скольжения в результате поворота зерен с последующим межкристаллитным разрушением (рис. 5б). Возможны также сочетания межкристаллитного и транскристаллитного разрушений в виде, например, крыловидной трещины, состоящей из трещины поперечного сдвига по границе зерна и трещин-"крыльев", которые распространяются в соседние зерна (рис. 5г). Механизм крыловидных трещин разработан в [14, 15] применительно к хрупким поликристаллическим материалам.

Анализ трещин, выходящих на внешнюю поверхность образца, показал, что количество "крупных" трещин размером ~100 мкм составляет ~320, что сопоставимо с количеством высокоамплитудных сигналов ЭХЭ, подчиняющихся степенной статистике с показателем $\alpha_2 = 3.2$ ($N_2 \approx 300-350$). Остальная, большая часть сигналов ЭХЭ ($N_1 \approx 2850-2900$), подчиняющаяся степенной статистической функции распределения с показателем $\alpha_1 = 1.68$, связана с более мелкими, как правило, транскристаллитными трещинами. Такие трещины возникают при пересечении линий скольжения по механизму Коттрелла [16] (рис. 5в), при взаимодействии линии скольжения с границей зерна по механизму Зинера–Стро [17, 18] (рис. 5д), при разрыве границы зерна линией скольжения, т.е. плоским скоплением дислокаций по механизму Стро–Фриделя [18, 19] (рис. 5е) или в результате «вскрытия» линий скольжения за счет сваливания плоского дислокационного скопления в вершину трещины по механизму Гилмана–Рожанского [21] (рис. 5в).

Таким образом, анализ сопоставления картин множественного разрушения поверхности деформированного одноосным растяжением титанового сплава ВТ1-0 с особенностями дискретных сигналов ЭХЭ показывает, что «низкоамплитудные» сигналы ЭХЭ ($\alpha_1 = 1.68$) с амплитудами меньше $\sim 3 \langle \Delta E_m \rangle$ (рис. 3) связаны преимущественно с транскристаллитным разрушением по перечисленным выше механизмам, а «высокоамплитудные» сигналы ($\alpha_2 = 3.2$) с амплитудами больше ~3 $\langle \Delta E_m \rangle$ обусловлены преимущественно межкристаллитным растрескиванием. Последнее характерно для области пересечения зон локализованной деформации в центральной части образца и связано с процессами проскальзывания по границам зерен, поворотом зерен, разрывом тройных стыков и т.д.



Рис. 5. Разрушение поликристаллического сплава BT1-0 при растяжении с постоянной скоростью ($\dot{\epsilon}_0 = 3 \times 10^{-3} \text{ c}^{-1}$, T = 300 K): а – поверхность разрушенного образца титанового сплава BT1-0; б – примеры межкристаллитного разрушения: 1 – трещина по границе зерна, 2 – откалывание зерна, 3 – межкристаллитное разрушение в результате поворота зерна; в – образование трещин по механизмам: 1 – Гилмана–Рожанского, 2 – Котрелла; г – образование крыловидной трещины; д – образование трещины по механизму Зинера–Стро, трещина показана стрелкой; е – примеры образования микротрещин по механизму Стро–Фриделя.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально установлено, что одноосное растяжение образца титанового сплава BT1-0 в дистиллированной воде сопровождается сигналом электрохимической эмиссии, представляющим собой нестационарную компоненту электродного потенциала. Сигнал ЭХЭ, как обнаружено, имеет непрерывную и дискретную составляющие. Непрерывная составляющая в виде шума в полосе ~10 Гц-100 кГц сопровождает почти весь процесс растяжения до разрыва образца. Дискретные

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 67 № 3 2022

колоколообразные сигналы $\Im X \Im -$ отрицательные скачки электродного потенциала в полосе частот ~10–10³ Гц обусловлены процессами трещинообразования на уровне отдельных зерен. Механизм генерирования дискретного сигнала состоит в разрыве оксидной пленки TiO₂, который является триггером анодного процесса растворения титана в воде и связанного с ним формированием двойного электрического слоя из гидратированных катионов титана и соответствующего избытка электронной плотности в металлическом образце.

Природа непрерывной составляющей сигнала ЭХЭ остается неясной. Вероятно, она может быть обусловлена наложением большого числа стохастических процессов повреждений оксидного слоя, связанных с выходом на поверхность множественных линий скольжения и/или двойников, так как динамика индивидуальных дислокационных скоплений и двойников по оценке может вызвать изменение электродного потенциала металла за пределами чувствительности метода ЭХЭ в данных условиях эксперимента. В дальнейшем целесообразно увеличить чувствительность метода ЭХЭ к процессам пластической релаксации, а также синхронно измерять сигналы ЭХЭ и АЭ для оценки роли поверхности в процессах дефектообразования на мезоскопическом уровне в титановом сплаве, деформируемом в водной среде.

Работа выполнена при частичной поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках проекта по соглашению № 075-15-2021-709 (уникальный идентификатор проекта RF-2296.61321Х0037) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-08-00395).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Friesel M., Carpenter S.H. // Metall. Mater. Trans. A. 1984. V. 15. P. 1849.
- Камышанченко Н.В., Никулин И.С., Кунгурцев Е.С., Кунгурцев М.С. // Письма в ЖТФ. 2013. Т. 39. № 10. С. 44.

- 3. Lebyodkin M.A., Amouzou K., Lebedkina T.A. et al. // Materials. 2018. V. 11. P. 1061.
- Шибков А.А., Денисов А.А., Гасанов М.Ф. и др. // ФТТ. 2019. Т. 61. № 2. С. 296.
- 5. Шибков А.А., Денисов А.А., Гасанов М.Ф. и др. // Кристаллография. 2019. Т. 64. № 5. С. 720.
- 6. Шибков А.А., Гасанов М.Ф., Золотов А.Е. и др. // ЖТФ. 2020. Т. 90. № 1. С. 85.
- 7. *Федер Е*. Фракталы. М.: Мир, 1991. 230 с.
- 8. *Gutenberg B., Richter C.F.* // Ann. Geophis. 1956. V. 9. № 1. P. 1.
- Bak P., Tang C., Wiessenfeld K. // Phys. Rev. A. 1988. V. 38. № 1. P. 364.
- 10. Jensen H.J. Self-Organized Criticality. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1998. 153 p.
- 11. *Miguel M.C., Vesplignanl A., Zapperi S. et al.* // Nature. 2001. V. 410. № 4. P. 667.
- 12. *Kumar J., Punnose S., Mukhopadhyay C.K. et al.* // Res. Nondestruct. Eval. 2012. V. 23. P. 17.
- 13. Деревягина Л.С., Панин В.Е., Гордиенко А.И. // Физ. мезомех. 2007. Т. 10. № 4. С. 59.
- 14. Ashby M.F., Hallam S.D. // Acta Metall. 1986. V. 34. P. 497.
- 15. *Schulson E.M.* // Acta Metall. Mater. 1990. V. 38. № 10. P. 1963.
- 16. *Коттрел А.Х.* Теория дислокаций. М.: Мир, 1969. 96 с.
- 17. Zener C. // Trans. ASM. 1948. V. 40. P. 3.
- 18. Stroh A.N. // Proc. Roy. Soc. A. 1955. V. 232. P. 548.
- 19. Stroh A.N. // Adv. Phys. 1957. V. 6. P. 418.
- 20. Орлов А.Н. Введение в теорию дефектов в кристаллах. М.: Высш. шк., 1983. 144 с.
- 21. Владимиров В.И. Физическая природа разрушения металлов. М.: Металлургия, 1984. 280 с.

_____ СТРУКТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ ____ Соединений

УДК 537.226.4; 543.442.3

НОВЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ГЕРМАНАТА СВИНЦА Рb₅Ge₃O₁₁

© 2022 г. С. А. Иванов¹, А. И. Сташ^{2,*}, Т. А. Сорокин³

¹ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия ² Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия ³ Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, Москва, Россия

**E-mail: astas@yandex.ru* Поступила в редакцию 12.10.2021 г. После доработки 14.11.2021 г. Принята к публикации 15.11.2021 г.

Методом из раствора в расплаве получены совершенные стехиометрические монокристаллы $Pb_5Ge_3O_{11}$. Проведенный химический анализ подтвердил их катионную и анионную стехиометрию. Методы диэлектрической спектроскопии и генерации второй гармоники лазерного излучения использованы для определения специфики сегнетоэлектрического фазового перехода при 450 К. С помощью прецизионного рентгеноструктурного анализа изучено изменение структуры и сегнетоэлектрических свойств в зависимости от температуры. Впервые построены разностные карты остаточной электронной плотности, указаны возможные положения неподеленных пар электронов для некоторых катионов Pb^{+2} . Проведены расчеты величин полярных смещений и оценена их зависимость от температуры. Проанализированы специфические особенности полиэдров для всех симметрийно-независимых катионов в структуре, включая расчет их искажений и валентного состояния. На основании полученных данных выделен набор сегнетоактивных катионов. Дополнительно обсуждаются важные аспекты проблемы структурной обусловленности сегнетоэлектрических свойств в $Pb_5Ge_3O_{11}$.

DOI: 10.31857/S0023476122030092

введение

Среди имеющихся классов оксидных сегнетоэлектриков германату свинца Pb₅Ge₃O₁₁ (PGO) не случайно уделяется повышенное внимание. С момента открытия этого соединения в 1971 г. опубликовано множество работ, посвященных детальным исследованиям его диэлектрических и электрооптических свойств [1–14]. Уникальный набор важных для практических задач свойств (особенно реверсивная оптическая активность, высокий пироэффект и интересные особенности кристаллической структуры) лишь подчеркивает актуальность всестороннего изучения данного кристалла в настоящее время. Тригональный кристалл PGO является перспективным одноосным сегнетоэлектрическим материалом кислородно-тетраэдрического типа со спонтанной поляризацией ~4.8 мкКл/см² [15] (при 295 К), точкой Кюри T_C, равной 450 К [16-18] и ярко выраженным сегнетоэлектрическим фазовым переходом второго рода $P3 \rightarrow P\overline{6}$ [16–20], лежащим в удобной для изучения температурной области. Кристалл PGO – один из редких кристаллических материалов, который не имеет центра симметрии ни в сегнетоэлектрической (*P*3), ни в параэлектрической фазе ($P\overline{6}$). Основными элементами кристаллической структуры параэлектрической фазы являются одинарные [GeO₄] и сдвоенные [Ge₂O₇] тетраэдры, между которыми расположены катионы свинца Pb²⁺ (Pb₅Ge₃O₁₁ = Pb₅[GeO₄][Ge₂O₇]).

Несмотря на большой экспериментальный материал, описанный в литературе, до сих пор недостаточно изучен вопрос о структурном механизме сегнетоэлектрического фазового перехода в обсуждаемом кристалле. Полученные ранее закономерности и тенлениии, набор эмпирических фактов и обоснование сделанных выводов нуждаются в дополнительном уточнении. Информация о структуре данного кристалла впервые появилась в [21], где была предложена пр. гр. Рб. Дебаты относительно пространственной группы продолжились в [22-25], предпочтение было отдано пр. гр. РЗ. Возникшая неопределенность связана с тем, что инверсионная ось шестого порядка равносильна поворотной оси третьего порядка и плоскости, нормальной к ней; центра инверсии в этом случае тоже нет. Поэтому вопрос определения пространственной группы на основе рентгеновских данных требует особого внимания. Специально проведенное исследование повторно подтвердило пр. гр. *Р*3 для PGO [22, 23]. При комнатной температуре эти кристаллы являются сегнетоэлектриками, однако выше температуры Кюри (450 К) предложенный вариант изменения структуры предполагал, что при переходе в параэлектрическую фазу происходит превращение $P3 \rightarrow P\overline{6}$, что впоследствии подтвердилось результатами нейтронного исследования [24, 25]. Переход от тригонального к гексагональному варианту структуры был объяснен лишь качественно: поворотом и перемещением двойных тетраэдров Ge₂O₇.

Наблюдение многочисленных особенностей различных физических свойств германата свинца в зависимости от температуры позволило в ряде работ сделать предположение о существовании в PGO дополнительных структурных фазовых переходов [26-32]. В связи с этим тщательный поиск структурных особенностей, отвечающих температурам предполагаемых фазовых превращений, представляет отдельную актуальную задачу. Стремление к ясному пониманию связи межлу кристаллической структурой и практически важными свойствами германата свинца обусловлено как фундаментальным интересом к изучению широкого спектра сегнетоэлектрических соединений, так и разработкой современных технологий, ориентированных прежде всего на получение новых функциональных материалов с определенными заданными свойствами. До сих пор продолжаются споры о природе фазового сегнетоэлектрического перехода и структурном механизме (типа смещения или порядок-беспорядок) его реализации в германате свинца [33-36]. Несмотря на то что эта проблема достаточно широко изучена, современное ее осмысление требует проведения более точных дополнительных исслелований.

Сделано несколько экспериментально обоснованных предположений [33-36] о том, что наблюдаемый сегнетоэлектрический фазовый переход является промежуточным между переходом типа смещения сегнетоактивных катионов и явлениями "порядок-беспорядок" вследствие упорядочения имеющихся в кристалле дипольных моментов. В основе каждого из этих подходов лежат принципиально разные механизмы реализации фазового перехода. Косвенным подтверждением промежуточного характера перехода может служить тот факт, что кристалл PGO является единственным известным диэлектрическим материалом, у которого значение постоянной Кюри находится между величинами, характерными для фазовых переходов типа "порядок-беспорядок" (10³) и "смещения" (10⁵).

Понимание истинных структурных изменений, происходящих в германате свинца, имеет большое значение для создания точных численных моделей, описывающих возникновение спонтанной поляризации в PGO. Несмотря на многообразие научной литературы, посвященной германату свинца, ряд вопросов, связанных со структурным механизмом возникновения сегнетоэлектричества, остается до конца невыясненным. Так, при общем понимании наблюдаемых структурных изменений в точке фазового перехода величины атомных смещений либо отсутствуют, либо отличаются противоречивостью, и не ясны причины именно таких значений и направлений сдвигов. Важно отметить, что приводимые в литературе структурные данные о кристаллической структуре PGO немногочисленны и получены в основном 50 лет назад, когда измерения были недостаточно точны.

В данной работе впервые проведены прецизионные рентгенодифрактометрические исследования при 85, 293 и 480 К (выше и ниже температуры сегнетоэлектрического перехода) на одном и том же стехиометрическом монокристаллическом образце с целью уточнения связи структурных характеристик кристаллов PGO с температурой.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Монокристаллические образцы РGO размером до нескольких кубических сантиметров выращены в направлении [001] методом Чохральского из расплава стехиометрического состава 5PbO · 3GeO₂ на воздухе по методике, подробно описанной в [37, 38]. Светло-коричневые кристаллы были прозрачны и проявляли характерные формы роста {1010}. Ориентация кристаллов проверена с использованием стандартного рентгеновского метода Лауэ. Аттестация катионного и анионного составов образцов методом электронно-зондового микроанализа (JEOL-7500F) с использованием рентгеновского микроанализатора INCA и йодометрического титрования подтвердила соответствие элементного состава предложенной в предыдущих исследованиях структуры PGO [21-25] формуле. Результаты термогравиметрического анализа показали. что относительные изменения массы кристаллических образцов при нагреве до 720°С не превышают 0.04%. Это свидетельствует об отсутствии в составе исследуемых кристаллов заметного количества включений H₂O, CO₂ и т.п. Сегнетоэлектрические фазовые переходы исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии, диэлектрические свойства изучали с использованием метода диэлектрической спектроскопии в диапазоне частот 100 Гц-1 МГц и интервале температур 300-1000 К (автоматический мост Agilent 4284). Величина температуры Кюри ($T_{\rm C}$), определенная из данных диэлектрических измерений, составила 450(1) К.

Исследования методом генерации второй оптической гармоники (ГВГ) проводили на порошках и монокристаллах PGO на лазерной установке по схеме "на отражение". В качестве источника излучения использовали импульсный YAG : Ndлазер Minilite с длиной волны 1.064 мкм, работающий в режиме модуляции добротности с частотой повторения 10 Гц, мощностью импульса ~0.5 МВт и длительностью ~10 нс. В качестве эталона использовали измельченный до дисперсности 3–5 мкм порошок α -кварца.

Рентгеноструктурное исследование оксидов Рb является довольно сложной задачей ввиду целого ряда факторов, включая сильное поглощение тяжелыми катионами Pb²⁺ с диффузными электронными оболочками, сильную псевдосимметрию таких соединений, наличие слабых сверхструктурных рефлексов и проблемы с двойникованием. Таким образом, выбор кристалла для прецизионного рентгеноструктурного исследования является весьма ответственной задачей для соединений этого класса. В рамках данной работы исследованы три кристалла с использованием разного типа излучений. Результаты, представленные ниже, получены с самого лучшего из них.

Интенсивности дифракционных отражений от кристаллов PGO измеряли при 85, 293 и 480 К на рентгеновском дифрактометре Rigaku XtaLAB Synergy-DW HyPix Arc 150° (Ag K_{α} , $\lambda = 0.56087$ Å). Полученные экспериментальные данные обрабатывали с помощью программы CrysAlisPro [39]. Поглощение в кристаллах учитывали аналитически по огранке [40]. Структурные исследования выполнены с помощью программного обеспечения SHELX-2014 [41, 42] с использованием утилиты XPREP для точного определения пространственной группы, а также программ XT и XL соответственно для решения структуры и ее дальнейшего уточнения. Структуры кристаллов уточнены полноматричным методом наименьших квадратов (**MHK**) по $F^2(hkl)$ с анизотропными тепловыми параметрами для всех атомов структуры. На начальном этапе уточнение структуры проводили в предположении однодоменного кристалла. Установлено, что во всех случаях для предварительно не поляризованных внешним электрическим полем кристаллов уточняемый параметр абсолютной конфигурации (x_{Flack}) близок к 0.5, что указывает на присутствие в кристалле дополнительно и второго типа доменов с инвертированной структурой. Поэтому окончательные структурные модели были уточнены как двухкомпонентные инверсионные двойники с матрицей инверсии [100,010,00-1].

Поскольку кристаллы обладают высокими коэффициентами поглощения ($\mu = 39.23 \text{ мм}^{-1}$, $\lambda =$ = 0.56087 Å), особое внимание уделяли качеству и форме исследуемых кристаллов, отбираемых для рентгеноструктурного анализа. Выбирали образцы с минимальными линейными размерами (от 0.035 до 0.15 мм), позволяющие правильно описать грани кристаллов кристаллографическими индексами. Впоследствии поправку на поглощение вводили по габитусу кристалла, что является наиболее точным методом введения поправки на поглощение рентгеновских лучей в интегральные интенсивности. Это позволило на заключительных этапах структурного анализа минимизировать появление дополнительных пиков, связанных с обрывом ряда Фурье и ошибками в поправках на поглощение. Кроме того, после проведения рентгенодифракционного эксперимента качество кристаллов контролировали на предмет двойникования. Контроль проводили путем анализа расположения дифракционных пиков в обратном пространстве.

Анализ координационных полиздров катионов в структуре PGO проводили с помощью программы IVTON [43]. Визуализацию структуры и ее наглядное представление в виде полиэдров проводили с использованием программы VESTA [44]. Предполагая, что структурный фазовый переход при 450 К в PGO определяется смещениями атомов, сравнение высоко- и низкотемпературных структур проводили с использованием возможностей Кристаллографического сервера Бильбао [45, 46] с помощью программы AMPLIMODES [47, 48]. С учетом структурных данных, полученных при температурах выше и ниже температуры сегнетоэлектрического фазового перехода, проведен расчет амплитуд и векторов смещения, приводящих к наблюдаемому изменению симметрии.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На зависимости $\varepsilon(T)$ при 450 К для образца PGO (рис. 1a) проявляется выраженный максимум, соответствующий точке Кюри. Заметных различий между зависимостями для поляризованных и располяризованных нагревом до 720 К кристаллов не наблюдается. При этой же температуре наблюдается незначительное ступенчатое уменьшение сигнала ГВГ, величина которого остается характерной для нецентросимметричных кристаллов (рис. 16). Наблюдаемые нелинейно-оптические свойства являются результатом несимметричного расположения высокополяризуемых связей в структуре PGO. В качестве структурных предпосылок для возникновения высоких значений нелинейно-оптической восприимчивости в данном кристалле можно назвать наличие в их составе катионов с неподелен-



Рис. 1. Температурная и частотная зависимости диэлектрической проницаемости ε (а) и величины сигнала второй гармоники лазерного излучения (б) для монокристаллов Pb₅Ge₃O₁₁. На рис. 6 сплошной линией показан нагрев образца, пунктирной – охлаждение.

ной электронной парой — Pb^{2+} . Для таких катионов характерны асимметричное координационное окружение и высокая поляризуемость. Кроме того, в кристалле имеются нецентросимметричные структурные фрагменты (тетраэдры GeO₄). Ранее сообщалось об использовании ГВГ в качестве метода прямого определения степени вращения тетраэдров GeO₄ в кристалле PGO в зависимости от температуры [49]. На основании результатов, полученных в [49], сделан вывод, что по мере приближения к точке Кюри тетраэдр GeO₄ поворачивается как единое целое на 8° вокруг оси *a*.

Кристаллическая структура однодоменного кристалла PGO в двух проекциях приведена на рис. 2. Как и в исследованиях [21-25], положение катиона Pb5 зафиксировано для определения начала координат по оси *z*. В результате получено разумное согласие с предложенными ранее моделями структуры [21-25] (координаты атомов, межатомные расстояния и углы).

Основные структурные параметры, полученные при 85, 293 и 480 К, собраны в табл. 1 и 2. Данные о длинах связей приведены в табл. 3. Точность определения параметров решетки и атомных координат заметно превышает точность значений, опубликованных в [21-25]. Возможной причиной подобных расхождений может являться разная методика получения кристаллов, приводящая к составам, отличающимся друг от друга по катионной и анионной стехиометрии. Отметим, что пр. гр. P3 и $P\overline{6}$ не различаются по законам погасания. Поэтому необходимо было проверить соответствие структурной модели при 293 К той или иной группе симметрии. Использование пр. гр. Рб для катионов Ge и O приводило к более высоким значениям *R*-фактора и давало либо отрицательное, либо необоснованно большое значение параметров изотропного смещения и укороченную длину связи Ge-O. Это послужило основанием выбора пр. гр. РЗ для описания структуры PGO при 293 К.

При 293 К структура PGO содержит три формульные единицы и принадлежит симметрии РЗ. Каждая формульная единица состоит из одного тетраэдра GeO₄ и двойного тетраэдра Ge₂O₇, связанных между собой через один из атомов кислорода и расположенных попеременно вдоль оси с, и образует структуру слоистого типа в оставшемся свинцовом каркасе (рис. 2б). Катионы Рb имеют различное координационное кислородное окружение. Соответствующие координационные полиэдры представлены на рис. 3. Одной из основных особенностей структуры PGO является возможность расположения девяти катионов свинца в нескольких неэквивалентных кристаллографических позициях: 1b (Pb32, Pb4), 1c (Pb5, Рь61 и Рь62) и 3d (Рь1, Рь21, Рь22, Рь31). При этом все катионы германия распределены по позициям 3d. Отметим (табл. 3), что у катионов Pb1, Pb21 и Pb22 средняя связь Pb-O значительно короче, чем у других катионных позиций, возможных для Pb. Все атомы свинца демонстрируют разную степень искажения координационных полиэдров с образованием до четырех коротких и прочных связей Рb–О в одной координационной полусфере (Pb1, Pb21, Pb22). В другой полусфере для большей части атомов свинца наблюдается образование дополнительных длинных и слабых связей Рb–О (табл. 3). Все катионные и анионные позиции полностью заселены без заметного отклонения от стехиометрии.

В основе структуры PGO лежит последовательность чередующихся слоев одиночных GeO_4 и сдвоенных Ge_2O_7 тетраэдров вдоль оси *c*, координированных заметно искаженными полиэдрами катионов свинца (рис. 16). Тетраэдры Ge объединяются с полиэдрами Pb через общие вершины. Тетраэдры слабо искажены с расстояниями Ge–O, изменяющимися в пределах 1.73–1.80 Å. Катионы Pb связаны сильной ковалентной свя-



Рис. 2. Проекция структуры $Pb_5Ge_3O_{11}$ вдоль полярной оси *с* (а) и вдоль оси *а* (б) при 293 (сегнетоэлектрическая фаза) и 480 К (параэлектрическая фаза).

зью с кислородным окружением и имеют несколько предельно укороченных связей Pb–O. В структуре присутствуют связанные гранями цепи различного призматического типа полиэдров PbO₆, параллельные [001] (рис. 2а). В некоторых случаях катионы свинца имеют дополнительные более длинные связи, обеспечивающие координацию из девяти анионов кислорода. Цепочки, разделяющие грани полиэдров Pb–O, связаны как группами GeO₄, так и Ge₂O₇ и образуют кар-

Параметр	Результаты настоящего исследования			[23]	[21]	[24, 25]	[22]	[50]
Пр. гр.	<i>P</i> 3	<i>P</i> 3	$P\overline{6}$	<i>P</i> 3	$P\overline{6}$	$P\overline{6}$	<i>P</i> 3	<i>P</i> 3
Исследованный	Ν	Іонокристал	іЛ	Mo	нокристалл	I	Поликри-	Монокри-
образец							сталл	сталл
<i>Т</i> , К	85	293	480	298	298	473	298	298
<i>a</i> , Å	10.2019(1)	10.2280(1)	10.2315(1)	10.190	10.190(6)	10.26	10.22887(1)	10.251
<i>c</i> , Å	10.6381(1)	10.6617(1)	10.6674(1)	10.624	10.624(5)	10.696	10.66337(2)	10.685
$V, Å^3$	958.86(1)	965.91(1)	967.09(2)	955.36	956.98	975.09	966.23(1)	972.35
$\lambda, Å$	$0.56087 (\mathrm{Ag}K_{\alpha})$		Нейтронное излучение	0.71073 (Mo <i>K</i> _α)	Нейт	ронное излу	чение	
R	0.0170	0.0192	0.0229	0.053	0.093	0.1	0.036	0.085
N _{uniq}	10767	10843	5620		463		4540	1688
Соотношение доменов, S_1/S_2	0.52/0.48	0.5/0.50						

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки и опубликованные результаты уточнения структуры Pb₅Ge₃O₁₁

Примечание. Матрица преобразования структуры для доменов S₂ в настоящем исследовании [1 0 0, 0 1 0, 0 0 -1].

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 67 № 3 2022

ИВАНОВ и др.

Δτ	OM		Гексагональная, Рб	б Тригональная, РЗ	
1 11	Olvi Clivi		Температура, К		
$P\overline{6}$	P3		480	85	293
Pb1	Pb1	x	0.40919(4)	0.25259(3)	0.25317(3)
		у	0.08037(4)	0.99429(3)	0.99513(3)
		z	1/2	0.48270(6)	0.48581(7)
Pb2	Pb21	x	0.40455(3)	0.26730(2)	0.26744(3)
		У	0.33478(3)	0.27040(2)	0.26940(3)
		z	0.81642(2)	0.81881(5)	0.81892(7)
	Pb22	x		0.25712(3)	0.25833(3)
		у		0.25205(2)	0.25401(3)
		z		0.18433(6)	0.18504(7)
Pb3	Pb31	x	0	1/3	1/3
		у	0	2/3	2/3
		z	0.66221(4)	0.66159(5)	0.66288(6)
	Pb32	x		1/3	1/3
		у		2/3	2/3
		z		0.33738(7)	0.33850(9)
Pb4	Pb4	x	0	1/3	1/3
		у	0	2/3	2/3
		z	1	1.00346(6)	1.00365(8)
Pb5	Pb5	x	1/3	2/3	2/3
		у	2/3	1/3	1/3
		z	0	0.000000	0.000000
Pb6	Pb61	x	1/3	2/3	2/3
		у	2/3	1/3	1/3
		z	0.32562(4)	0.32793(8)	0.32776(10)
	Pb62	x		2/3	2/3
		у		1/3	1/3
		z		0.67741(7)	0.67681(9)
Gel	Ge1	x	0.28027(9)	0.39236(8)	0.39208(8)
		У	0.33871(9)	0.38680(7)	0.38643(7)
		z	1/2	0.49687(10)	0.49812(12)
Ge2	Ge21	x	0.04565(7)	0.02139(7)	0.02045(8)
		У	0.31896(7)	0.39791(7)	0.39698(8)
		z	0.84808(5)	0.85514(8)	0.85425(10)
	Ge22	x		0.00565(9)	0.00714(10)
		У		0.38901(9)	0.38979(10)
		z.		0.15932(8)	0.15819(10)
O 1	O 1	x	0.1863(7)	0.2912(6)	0.2909(6)
		У	0.1402(7)	0.4850(5)	0.4835(6)
		z.	1/2	0.4971(6)	0.4979(7)
O2	O2	x	0.1603(10)	0.5841(6)	0.5845(7)
		У	0.4111(10)	0.5042(6)	0.5053(7)

1/2

z

Таблица 2. Координаты атомов в структуре Pb₅Ge₃O₁₁ при различных температурах

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 67 № 3 2022

0.4725(8)

0.4646(5)

Таблица 2. Окончание

AT	ом		Гексагональная, Рб Тригональная, Р3		њная, <i>Р</i> З	
7 11				Температура, К		
Pē	P3		480	85	293	
O3	O31	x	0.4048(8)	0.3141(6)	0.3199(9)	
		У	0.4142(7)	0.2415(6)	0.2449(7)	
		Z.	0.3742(5)	0.3840(5)	0.3833(6)	
	O32	x		0.3750(7)	0.3678(10)	
		У		0.2906(7)	0.2832(10)	
		Z.		0.6373(5)	0.6354(6)	
O4	O41	x	0.1495(8)	0.1246(5)	0.1235(7)	
		У	0.2245(8)	0.5974(5)	0.5963(6)	
		Z.	0.8402(6)	0.8551(5)	0.8513(7)	
	O42	x		0.0866(6)	0.0910(9)	
		У		0.5850(6)	0.5858(8)	
		z		0.1696(5)	0.1673(7)	
O5	O51	x	-0.0983(6)	0.0955(6)	0.0945(8)	
		У	0.2433(7)	0.3292(7)	0.3282(9)	
		Z.	0.7384(5)	0.7450(5)	0.7447(7)	
	O52	x		0.0875(6)	0.0872(8)	
		У		0.3235(7)	0.3235(9)	
		Z.		0.2692(5)	0.2684(6)	
O6	O61	x	0.1536(7)	0.8292(5)	0.8285(6)	
		У	0.5122(6)	0.3272(5)	0.3244(7)	
		Z.	0.8351(5)	0.8370(6)	0.8366(7)	
	O62	x		0.8109(7)	0.8119(8)	
		У		0.2865(7)	0.2889(9)	
		Z.		0.1677(5)	0.1668(6)	
O7	O 7	x	-0.0433(7)	0.0660(5)	0.0665(6)	
		У	0.2661(7)	0.3558(6)	0.3563(6)	
		Z.	1	1.0088(6)	1.0073(6)	

кас с большими каналами вдоль [001] (рис. 2а). Несколько катионов Pb с односторонней координацией из четырех анионов кислорода (рис. 3) расположены по периферии канала. Односторонняя координация этих катионов может быть истолкована как возможное присутствие стереоактивной неподеленной пары Pb^{2+} ($6s^2$).

Для подтверждения данной гипотезы были построены карты остаточной электронной плотности PGO в плоскости, перпендикулярной оси *с* (рис. 4). При интерпретации этих карт не следует забывать, что наличие большого числа тяжелых атомов в независимой части структуры (9 атомов Pb и 3 атома Ge) и высокий коэффициент поглощения рентгеновских лучей кристаллом накладывают существенные ограничения на точность

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 67 № 3 2022

экспериментальных структурных амплитуд, приводя к заметному влиянию обрыва ряда и, как следствие, появлению дополнительных ложных пиков на указанных картах. Тем не менее пики остаточной электронной плотности ~1 э Å⁻³ в основном концентрируются на расстоянии ~0.8-0.9 Å вокруг катионов Pb с необычными координационными полиэдрами (координационное число (**K** \mathbf{W}) = 4) и заметным асимметричным кислородным окружением. Данные полиэдры равноудаленно ориентированы вокруг оси, проходящей через центры каналов в структуре, что хорошо видно на рис. 2а и 3. В открытых каналах структуры PGO, которые показаны на рис. 2а, небольшие по величине пики остаточной электронной плотности обозначены точками (рис. 4). Это

		Гексаго- нальная, <i>Р</i> б	Тригонал	њная, Р 3			
Катион		Температура, К					
		480	85	293			
$P\overline{6}$	<i>P</i> 3	Длины связей <i>М</i> –О, Å					
Pb1	Pb1	2.167(9)	2.189(5)	2.176(7)			
		2.640(7)	2.397(5)	2.443(6)			
		2.666(5), ×2	2.505(5)	2.538(6)			
		2.751(7), ×2	2.668(5)	2.674(5)			
			2.913(6)	2.884(7)			
			3.103(6)	3.023(8)			
Pb2	Pb21	2.190(5)	2.180(6)	2.182(7)			
		2.281(7)	2.258(5)	2.276(7)			
		2.324(5)	2.302(5)	2.311(6)			
		2.817(7)	3.000(5)	2.973(6)			
		3.282(5)	3.294(6)	3.298(6)			
	Pb22		2.219(5)	2.221(6)			
			2.236(6)	2.255(8)			
			2.366(5)	2.367(7)			
			2.616(6)	2.647(8)			
			3.237(5)	3.253(6)			
Pb3	Pb31	$2.440(4), \times 3$	2.426(5), ×3	2.445(6), ×3			
		$2.776(7), \times 3$	$2.787(5), \times 3$	$2.759(8), \times 3$			
		3.221(8), ×3	3.189(6) , ×3	3.202(8), ×3			
	Pb32		2.390(6), ×3	$2.402(6), \times 3$			
			$2.849(6), \times 3$	$2.848(8), \times 3$			
DI 4	DI 4	0 (17 (7)	3.208(0) , ×3	3.222(8) , ~3			
Pb4	Pb4	$2.64/(7), \times 6$	$2.454(5), \times 3$	$2.493(7), \times 3$			
		2.969(7), ×3	$2.838(6), \times 3$	$2.797(8), \times 3$			
DI 6	DI 6	2 4(2(5))) ($2.973(3), \times 3$	$2.977(3), \times 3$			
P03	Pb5	2.463(5), ×6	$2.422(5), \times 3$	$2.436(6), \times 3$			
D 1 (DI GI	0.404(5) 0	2.303(6), ×3	2.499(7), ×3			
Pb6	Pb61	$2.431(5), \times 3$	$2.450(5), \times 3$	$2.456(7), \times 3$			
		$2.96/(7), \times 3$	$2.708(6), \times 3$	$2.768(7), \times 3$			
	DI (O	3.000(8), ^3	3.280(0) , ~3	3.240(8) , ~3			
	Pb62		$2.396(5), \times 3$	$2.409(6), \times 3$			
			$2.815(0), \times 3$	$2.809(8), \times 3$ 3 166(8) $\times 3$			
Cal	Cal	1 722(0)	$3.210(0), \times 3$	$3.100(8), \times 3$			
Gel	Gel	1.722(9) $1.742(5) \times 2$	1.742(3) 1.747(5)	1.742(7) 1.748(7)			
		$1.742(5), \times 2$ 1.760(6)	1.747(5) 1.759(5)	1.748(7)			
		1.700(0)	1.761(4)	1.752(0) 1.756(4)			
Ger	Ge21	1 722(5)	1 723(5)	1 722(7)			
062	0021	1.722(3) 1 731(5)	1.723(3) 1 728(4)	1.722(7) 1 727(5)			
		1.760(6)	1.763(5)	1.766(6)			
		1.804(3)	1.805(6)	1.804(6)			
	Ge22		1 724(6)	1 732(7)			
			1.743(5)	1.745(7)			
			1.752(5)	1.750(6)			
			1.807(6)	1.811(7)			

Таблица 3. Длины связей *М*–О в полиэдрах Pb₅Ge₃O₁₁ при различных температурах

Примечание. ($\times n$) — количество связей одинаковой длины. Длины связей за границей первой координационной сферы выделены жирным шрифтом. согласуется с теоретическими вычислениями [51-53] положения и величины неподеленной пары электронов (0.86 Å от катиона Pb⁺²). Объем, занимаемый стереохимически активной неполеленной парой в пространстве, приблизительно равен объему аниона кислорода [52, 53]. Из-за сравнительно больших требований в пространстве для неподеленной пары меньшие КЧ для катионов (в данном случае катионы Pb1, Pb21 и Pb22 с резко асимметричной координацией) являются предпочтительными. В случае стереохимической активности координация катионов сильно искажена из-за наличия нескольких коротких связей в одной полусфере и длинных слабых связей в другой полусфере. Важно отметить, что для оставшихся катионов свинца их координация по кислороду является более симметричной с приблизительно равными по расстоянию длинами связей с анионами. что может свидетельствовать о стереохимической пассивности неподеленной пары. Однозначно определить положения неподеленных пар для этих катионов свинца в данной работе не удалось.

Для того чтобы количественно оценить координационные сферы катионов свинца и германия, а также их искажение в структуре PGO при 293 К проведено вычисление координационных полиэдров при помощи программы IVTON [43]. Для всех катионов в структуре рассчитаны такие параметры, как значения КЧ, их смещения из центра полиэдра, средняя длина связи и пределы ее изменения, объем и искажение полиэдра, валентность (табл. 4). Учитывались все сильные связи Pb–O < 3.0 Å. Координационные полиэдры Рь демонстрируют значительное разнообразие и различную степень искажения. Наибольшее искажение и смещение из центра полиэдра выявлены лишь для катионов Pb1, Pb21и Pb22, различающихся заметно асимметричным кислородным окружением. Нецентросимметричность структуры, по-видимому, является в большей степени результатом асимметричной координации катионов Рb. Низкие КЧ являются предпочтительными для катионов Pb с более высокой степенью проявления стереохимической активности неподеленной электронной пары, что в свою очередь уменьшает объем полиэдров PbO_n по сравнению с катионами с симметричной координацией по кислороду (табл. 4).

Три симметрично независимых катиона Ge образуют слабо искаженные тетраэдры GeO₄. Величины длин связей Ge–O не выходят за пределы стандартных расстояний Ge–O в ранее уточненных структурах германатов [5]. Дополнительно рассчитаны суммы валентностей связей для всех катионов в структуре PGO при 293 К согласно [54–56]. При подсчете валентностей стало очевидным, что все связи в пределах 3.5 Å также

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 67 № 3 2022



Рис. 3. Независимые координационные полиэдры катионов Pb и Ge в структуре Pb₅Ge₃O₁₁ вдоль [100] при 293 К.

(a)



Рис. 4. Остаточная электронная плотность, вычисленная вокруг некоторых катионов свинца в структуре Pb₅Ge₃O₁₁ при 293 (а) и 480 К (б). Вероятные положения неподеленной пары электронов указаны точками.

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 67 № 3 2022

Катион	cn	x, Å	ξ, Å	<i>V</i> , Å ³	ω	Валентность			
Пр. гр. <i>Р</i> 3, 293 К									
Pb1	6	1.034	2.623 ± 0.307	12.6(1)	0.5621	1.99			
Pb21	4	1.591	2.435 ± 0.363	3.7(1)	0.6688	2.15			
Pb22	4	1.452	2.372 ± 0.193	3.3(1)	0.6506	2.16			
Pb31	6	0.092	2.602 ± 0.172	19.8(1)	0.1604	1.84			
Pb32	6	0.269	2.625 ± 0.244	21.7(1)	0.1232	1.87			
Pb4	9	0.183	2.756 ± 0.212	40.8(1)	0.055	1.84			
Pb5	6	0.027	2.468 ± 0.035	15.0(1)	0.2507	2.13			
Pb61	6	0.336	2.612 ± 0.171	21.8(1)	0.1074	1.89			
Pb62	6	1.198	2.639 ± 0.252	18.9(1)	0.3786	1.83			
Ge1	4	0.070	1.750 ± 0.006	2.7(1)	0.0062	3.98			
Ge21	4	0.049	1.755 ± 0.038	2.8(1)	0.0034	3.94			
Ge22	4	0.044	1.760 ± 0.035	2.8(1)	0.0030	3.89			
	I	1	Пр. гр. <i>Р</i> 6, 480 К		1	1			
Pb1	6	1.093	2.607 ± 0.220	11.9(1)	0.5889	1.93			
Pb2	4	1.532	2.403 ± 0.282	3.5(1)	0.6609	2.16			
Pb3	6	0.146	2.608 ± 0.184	20.8(1)	0.1277	1.83			
Pb4	9	0	2.755 ± 0.161	40.8 (1)	0.0442	1.79			
Pb5	6	0	2.463 ± 0.000	13.6(1)	0.3181	2.23			
Pb6	6	0.3314	2.699 ± 0.293	23.1(1)	0.1505	1.86			
Gel	4	0.0844	1.742 ± 0.016	2.7(1)	0.0086	4.06			
Ge2	4	0.0424	1.754 ± 0.037	2.8(1)	0.0025	3.95			

Таблица 4. Полиэдрический анализ кристаллических структур Pb₅Ge₃O₁₁, исследованных при 293 и 480 К

Примечание. cn – координационный номер, *x* – смещение из центра полиэдра, ξ – средняя длина связи и пределы ее изменения, *V* – объем полиэдра, ω – искажение полиэдра.

должны быть рассмотрены при расчете значений валентного состояния Pb^{2+} . Полученные значения находятся в хорошем соответствии с ожидаемыми степенями окисления катионов Pb^{+2} и Ge^{+4} . Отметим, что удивительной особенностью сложных оксидов, содержащих Pb^{+2} , является наличие слабых взаимодействий $Pb^{...}Pb$ с энергией, близкой по значению к энергии водородной связи [57].

Сравнение атомных координат и длин связей показывает, что при приближении к температуре фазового перехода полиэдры катионов свинца и тетраэдры германия испытывают характерные полярные смещения и небольшие повороты по направлению позиций, характерных для параэлектрической фазы (пр. гр. $P\overline{6}$) (рис. 2). Результаты сравнения двух структур при 293 и 480 К представлены в табл. 5. Максимальные смещения в результате фазового перехода испытывают атомы Pb1 и O2 (вдоль полярной оси), анионы O31, O32, O41, O42, O61 и O62 (в гексагональной плоскости). Указанные атомы, вероятно, можно считать сегнетоактивными и вносящими определяющий вклад в возникновение спонтанно поляри-

зованного состояния кристалла PGO. Подвижки остального набора катионов и анионов также не являются нулевыми, но не столь существенны, как для перечисленных выше атомов, и могут быть связаны с определенным влиянием теплового расширения.

Поскольку положения всех атомов в сегнетофазе (пр. гр. *P*3) близки к соответствующим позициям в парафазе (пр. гр. *P* $\overline{6}$), а фазовый переход сопровождается лишь определенным набором атомных смещений разной величины, то представляется возможным проведение оценки температуры сегнетоэлектрического фазового перехода, исходя из найденной максимальной величины полярного катионного смещения δZ по методу, предложенному в [58, 59]. Величина $T_{\rm C}$ связана с величиной максимального смещения вдоль полярной оси соотношением

$$T_{\rm C}$$
 (K) = 2.00(9)×10⁴(δZ)².

Использование максимальной величины такого смещения для катионов Pb1 приводит к значению $T_{\rm C} = 556 \pm 90$ K, что удовлетворительно согласуется с экспериментальным результатом, по-

Кристалло- графическая позиция		Атом	$293 \rightarrow 480 \text{ K}$			$85 \rightarrow 293 \text{ K}$				
			атомные смешения			атомные смешения				
						l. d				ابرا
			<i>u_x</i>	uy	uz	u	u _x	uy	uz	u
3 <i>d</i>	(x, y, z)	Pb1	-0.0002	0.0004	0.0160	0.1710	0.0006	0.0008	0.0031	0.0339
3 <i>d</i>	(x, y, z)	Pb21	-0.0039	-0.0073	-0.0007	0.0649	0.0001	-0.0010	0.0001	0.0110
3 <i>d</i>	(x, y, z)	Pb22	0.0052	0.0081	0.0004	0.0729	0.0012	0.0020	0.0007	0.0190
1 <i>b</i>	(1/3, 2/3, z)	Pb31	0.0000	0.0000	0.0012	0.0125	0.0000	0.0000	0.0013	0.0137
1 <i>b</i>	(1/3, 2/3, z)	Pb32	0.0000	0.0000	0.0011	0.0121	0.0000	0.0000	0.0011	0.0119
1 <i>b</i>	(1/3, 2/3, z)	Pb4	0.0000	0.0000	-0.0018	0.0193	0.0000	0.0000	0.0002	0.0020
1 <i>c</i>	(2/3, 1/3, z)	Pb5	-0.0000	0.0000	0.0018	0.0197	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
1 <i>c</i>	(2/3, 1/3, z)	Pb61	-0.0000	0.0000	-0.0003	0.0032	0.0000	0.0000	-0.0002	0.0018
1 <i>c</i>	(2/3, 1/3, z)	Pb62	-0.0000	0.0000	-0.0006	0.0062	0.0000	0.0000	-0.0006	0.0064
3 <i>d</i>	(x, y, z)	Ge1	-0.0003	-0.0000	0.0037	0.0398	-0.0003	-0.0004	0.0013	0.0137
3 <i>d</i>	(x, y, z)	Ge21	-0.0061	-0.0036	-0.0043	0.0711	-0.0009	-0.0009	-0.0009	0.0134
3 <i>d</i>	(x, y, z)	Ge22	0.0072	0.0036	-0.0044	0.0796	0.0015	0.0008	-0.0011	0.0178
3 <i>d</i>	(x, y, z)	O 1	-0.0037	-0.0031	0.0039	0.0548	-0.0003	-0.0015	0.0008	0.0164
3 <i>d</i>	(x, y, z)	O2	-0.0004	0.0011	0.0293	0.3131	0.0004	0.0011	0.0079	0.0846
3 <i>d</i>	(x, y, z)	O31	0.0228	0.0170	-0.0073	0.2239	0.0058	0.0034	-0.0007	0.0520
3 <i>d</i>	(x, y, z)	O32	-0.0251	-0.0213	-0.0078	0.2534	-0.0072	-0.0074	-0.0019	0.0772
3 <i>d</i>	(x, y, z)	O41	-0.0147	-0.0046	-0.0093	0.1655	-0.0011	-0.0011	-0.0038	0.0420
3 <i>d</i>	(x, y, z)	O42	0.0178	0.0059	-0.0057	0.1719	0.0044	0.0008	-0.0023	0.0481
3 <i>d</i>	(x, y, z)	O51	-0.0045	-0.0031	-0.0045	0.0625	-0.0010	-0.0010	-0.0003	0.0107
3 <i>d</i>	(x, y, z)	O52	0.0028	0.0016	-0.0050	0.0585	-0.0003	0.0000	-0.0008	0.0090
3 <i>d</i>	(x, y, z)	O61	-0.0074	-0.0163	0.0003	0.1450	-0.0007	-0.0028	-0.0004	0.0261
3 <i>d</i>	(x, y, z)	O62	0.0092	0.0192	-0.0001	0.1698	0.0010	0.0024	-0.0009	0.0234
3 <i>d</i>	(x, y, z)	O 7	0.0007	0.0010	-0.0055	0.0589	0.0005	0.0005	-0.0015	0.0168

Таблица 5. Температурная эволюция атомных смещений в структуре Pb₅Ge₃O₁₁

Примечание. Значения u_x , u_y и u_z даны в относительных единицах, |u| - в Å.

лученным из диэлектрических измерений ($T_{\rm C}$ = = 450 К). Следовательно, наблюдаемый сегнетоэлектрический фазовый переход можно отнести к типу "смещения". Однако существует и другой подход к описанию структуры PGO, который рассматривает данное соединение как производное от структурного типа апатита [50]. Некоторые сложные структуры, такие как PGO, могут рассматриваться как наложение химически или топологически дискретных структурных блоков. Когда пропорции этих компонентов систематически меняются, создается полисоматическая серия, структура которой обеспечивает основу для понимания изменений симметрии и особенностей физических свойств. Применительно к данному исследованию важно описать полисоматическое семейство $A_{5N}B_{3N}O_{9N+6}X_N$ ($2 \le N \le \infty$), созданное *N*-конденсационными модулями из апатита (*A*₅*B*₃O₁₈*X*) в конфигурациях для создания тетраэдрических цепочек $B_n O_{3n+1}$ $(1 \le n \le \infty)$.

Случай для N = 3 соответствует структуре минерала ганомалита Pb₉Ca₅Mn²⁺Si₉O₃₃ [60, 61] и является классом, которому принадлежит PGO. Модули апатита часто являются топологически идентичными, часто бывают композиционно или симметрично различны с ограничением, что соотношение катионов A: B = 5: 3 должно быть сохранено. Структура апатита имеет общую формулу $A_4^F A_6^T (BO_4)_6 X_2 (A - большой катион, B - метал$ лы или металлоиды, X – анион), где A_4^F -каркас (F) создает туннели (Т), диаметр которых регулируется в зависимости от характеристик наполнения $A_{6}^{T}X_{2}$ -компонента [50]. Рассматриваемые структурные модули можно разделить на каркас, состоящий из тетраэдров GeO4, соединенных с треугольными призмами Pb^FO_6 , а также из изолированных атомов Pb^T. В случае PGO катионы свинца полностью заполняют A^{F} - и A^{T} -позиции. Путем объединения этих структур в слой и нало-



Puc. 5. Два типа слоев α и β (a, в), составляющих структуру $Pb_5Ge_3O_{11}$, φ – угол поворота слоев друг относительно друга. Для полиэдров A^FO_6 углы поворота на границе (αα) всегда меньше, чем в случае (αβ). Полиэдрическое представление вдоль [100] (сверху) и [001] (снизу) для N = 3 (6) [50].

жения их друг на друга вдоль оси c образуется структурный каркас. В гексагональной ячейке существуют два возможных способа объединения модулей в слои (α и β), как показано на рис. 6, где в идеальном случае единственная разница заключается в их ориентации друг относительно друга.

Минерал ганомалит [60, 61] является примером N = 3 полисома с модульной последовательностью $\beta(\alpha\alpha\beta)\alpha$ и может быть представлен идеальной формулой $[A^F]_6[A^T]_9[(B_2O_7)_3 (BO_4)_3]X_3$. Отсутствие анионов X приводит к тому, что неподеленные пары электронов Pb²⁺ занимают освобожденное пространство, образуя открытые каналы. На рис. 5. показана реальная структура с границами раздела и результирующим поворотом слоев $\beta(\alpha\alpha\beta)\alpha$, которая реализуется в случае PGO.

Результаты высокотемпературного исследования структуры РGO выше $T_{\rm C}$ представлены в табл. 1–3. При фазовом переходе при 450 К ионы Pb²⁺ смещаются вдоль оси *с* кристалла, и симметрия кристалла изменяется от *P*3 в сегнетоэлектрической фазе до *P*6 в параэлектрической фазе. Ниже 450 К тетраэдры германия поворачиваются с формированием правосторонней или левосторонней спиральных структур, что приводит к образованию двух энантиоморфных доменов [62]. Структура в параэлектрической фазе имеет дополнительную зеркальную плоскость, проходя-

щую через вершины тетраэдра GeO_4 . Этот элемент симметрии пропадает ниже 450 К в сегнетоэлектрической фазе, и структура может принимать как левую, так и правую конфигурации в зависимости от того, в каком направлении осуществляется поворот тетраэдра GeO_4 . Группа Ge_2O_7 состоит из двух частей GeO_3 , соединенных кислородом, причем эти две части GeO_3 связаны плоскостью симметрии выше 450 К.

При детальном изучении кристаллов PGO методом диэлектрической спектроскопии в [29] были выявлены дополнительные особенности. Диэлектрические характеристики кристаллов помимо выраженной аномалии в области точки Кюри $T_{\rm C} = 450 \; {\rm K}$ проявляют менее выраженную аномалию релаксационного характера в области 230-260 К. В качестве возможных причин такого поведения в [32] было предложено рассматривать эту особенность как проявление дополнительного структурного превращения. Согласно предложенной в [32, 63] последовательности структурных переходов симметрия кристаллов PGO должна измениться от пр. гр. РЗ при комнатной температуре до пр. гр. РЗ1*т* при охлаждении до температуры ниже 250 К. При этом никаких структурных данных в пользу подобного заключения представлено не было. Чтобы подтвердить или опровергнуть рассматриваемую гипотезу, был
проведен прецизионный рентгеноструктурный эксперимент на том же образце при 85 К (табл. 2 и 3). Результаты сравнения двух структур при 85 и 293 К приведены в табл. 5. Незначительные смещения катионов и анионов в PGO в этом температурном интервале могут быть обусловлены влиянием теплового расширения.

Таким образом, наблюдаемая аномалия при 250 К не сопровождается структурным фазовым переходом с изменением симметрии, и пр. гр. *Р*3 сохраняется при охлаждении кристалла до 85 К.

На основе полученных ланных о влиянии на низкотемпературные аномалии различных факторов (степени поляризации кристаллов, их обжига при разных температурах в различных средах и др.) в [38] сделано заключение, что причиной низкотемпературных аномалий являются процессы термолокализации носителей заряда на дефектных уровнях в запрешенной зоне с образованием локальных поляризованных состояний. Таким образом, низкотемпературные аномалии могут быть объяснены без допущения существования дополнительных структурных превращений. Проведенное сравнение структурных параметров при 85 и 293 К для PGO также не выявило каких-либо аномальных смещений для катионов и анионов, что является дополнительным подтверждением отсутствия скачкообразных изменений структуры в окрестности 250 К.

выводы

В результате проведенных исследований стехиометрических монокристаллов $Pb_5Ge_3O_{11}$ детально изучены условия их получения, кристаллохимические особенности эволюции структуры с температурой и характер сегнетоэлектрических свойств.

Прецизионным рентгенодифракционным методом при 85, 293 и 480 К исследован структурный механизм сегнетоэлектрического фазового перехода. Показано, что фазовая перестройка может быть обусловлена смещениями отдельных катионных и анионных подрешеток.

В области низких температур проведен поиск структурных особенностей, которые могли бы быть связаны с возможным дополнительным структурным фазовым переходом при 250 К. По-казано, что поведение спонтанной поляризации в PGO может быть описано только единственным изменением структуры $P3 \rightarrow P\overline{6}$ при 450 К без допущения дополнительных фазовых превращений.

К основным движущим силам, способствующим сегнетоэлектрическому фазовому переходу с повышением симметрии от $P3 \ \kappa P\overline{6}$, можно отнести сложный химический состав, обусловливающий наличие нескольких неэквивалентных позиций для высокополяризуемых катионов Pb^{+2} с неподеленной парой электронов и катионов Ge. Кроме того, это и заметная деформация химических связей с анионами, вызванная слабо связанными между собой сильно искаженными катионными полиэдрами. Переход от пр. гр. $P\overline{6}$ к P3 существенно увеличивает количество уникальных кристаллографических позиций, что приводит к сопутствующему повышению кристаллохимической гибкости структуры.

Показано, что стереохимическая активность неподеленных электронных пар катионов Pb^{2+} является одним из наиболее важных факторов, контролирующих основные особенности структурной архитектуры и способствующих возникновению спонтанно поляризованного состояния в $Pb_5Ge_3O_{11}$.

Полученные данные заметно расширяют представления о кристаллохимии сегнетоэлектрических соединений кислородно-тетраэдрического типа с катионами Pb²⁺ с неподеленной парой электронов. Экспериментальные данные дают дополнительную информацию о природе и механизмах возникновения спонтанно поляризованного состояния в сложных оксидах металлов и являются важным дополнением справочников и баз данных (ICSD и ICDD).

Представленные новые научные результаты, основанные на проведенном детальном анализе прецизионных рентгеноструктурных данных монокристаллов $Pb_5Ge_3O_{11}$, несомненно, носят доказательный характер, свидетельствуют о достоверности полученных результатов и логичности выводов. Все это может служить важными "дополнительными штрихами" к имеющемуся "портрету", описывающему структурные и сегнетоэлектрические особенности кристаллов $Pb_5Ge_3O_{11}$.

Авторы выражают благодарность А.А. Бушу за предоставленные монокристаллы $Pb_5Ge_3O_{11}$ и за помощь в проведении диэлектрических измерений, С.Ю. Стефановичу за помощь в проведении нелинейно-оптических измерений.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (А.И. Сташ и Т.А. Сорокин) и Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 20-03-00337). Рентгенодифракционные исследования проведены с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ "Кристаллография и фотоника".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Otto H.H., Loster L. // Ferroel. Lett. 1993. V. 16. P. 81.
- Strukov B.A., Siniakov Ye.V., Maishtchik Ye.P. et al. // Izv. AN SSSR. Ser. Fiz. 1977. V. 41. P. 692.

- Burns G., Dacol F.H., Taylor W. // Phys. Rev. B. 1983.
 V. 28. P. 253. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.28.2531
- Bush A.A., Venevtsev Yu.N. // Soviet Physics Crystallography. 1978. V. 23. P. 110.
- Bush A.A., Venevtsev Yu.N. // Single Crystals with Ferroelectric and Related Properties in PbO–GeO₂ System and Their Possible Applications. Moscow: Niitechim, 1981. P. 78. [in Russian].
- Chulghule J.R., Katpatal A.G. // J. Phys. Chem. Solids. 1999. V. 60. P. 425. https://doi.org/10.1016/S0022-3697(98)00285-6
- Vlasov M.Y., Merkulova I.E., Nikolaev N.A. // Mater. Today. 2017. V. 4. P. 11327.
- Vazhenin V.A., Rumyantsev E.L., Artyomov M.Y. et al. // Phase Transitions. 2016. V. 89. P. 547. https://doi.org/10.1080/01411594.2015.1075246
- Srinivasan M.R. // Bull. Mater. Sci. 1984. V. 6. P. 319. https://doi.org/10.1007/BF02743905
- Jones C.R., Show N., Vere A.W. // Electronics Lett. 1972. V. 8. P. 346.
- Watton R., Smith C., Jones C.R. // Ferroelectrics. 1976. V. 14. P. 719. https://doi.org/10.1080/00150197608236709
- Li T., Hsu S.T. // Integrated Ferroelectrics. 2001. V. 34. P. 1495.
- Mendricks S., Yue X., Pankrath R. et al. // Appl. Phys.: Lasers and Optics. 1999. V. 68. P. 887. https://doi.org/10.1007/s003400050719
- 14. Newnham R.E., Gross L.E. // Endeavour. 1974. V. 23. P. 18.
- Iwasaki H., Sugii K., Yamada T. et al. // Appl. Phys. Lett. 1971. V. 18. P. 444. https://doi.org/10.1063/1.1653487
- Nanamatsu S., Sugiyama S., Doi K. et al. // J. Phys. Soc. Jpn. 1971. V. 31. P. 616. https://doi.org/10.1143/JPSJ.31.616
- Yamada T., Iwasaki H., Niizeki N. // J. Appl. Phys. 1972. V. 43. P. 771. https://doi.org/10.1063/1.1661278
- 18. Iwasaki H., Sugii K. // Appl. Phys Lett. 1971. V. 19. P. 92.
 - https://doi.org/10.1063/1.1653848
- 19. Vinnik D., Zhivulin V., Gudkova S. // Solid State Phenomena. 2018. V. 284. P. 194.
- Whatmore R. // Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials / Eds. Kasap S. Capper P. Ch. 26. Ferroelectric Materials. Springer International Publishing AG, 2017. P. 589.
- Newnham R.E., Wolfe R.W., Darlington C.N.W. // J. Solid State Chem. 1973. V. 6. P. 378. https://doi.org/10.1016/0022-4596(73)90226-0
- Iwata Y., Koizumi H., Koyano N. et al. // J. Phys. Soc. Jpn. 1973. V. 35. P. 314. https://doi.org/10.1143/JPSJ.35.314
- Kay M.I., Newnham R.E., Wolfe R.W. // Ferroelectrics. 1975. V. 9. P. 1. https://doi.org/10.1080/00150197508240073
- 24. *Iwata Y.J.* // J. Phys. Soc. Jpn. 1977. V. 43. P. 961. https://doi.org/10.1143/JPSJ.43.961

- 25. *Iwata Y.J., Koyano N., Shibuja I. //* Ann. Res. Reactor. Inst. Kyoto Univ. 1973. V. 3. P. 86.
- Gavrilov V.N., Zakhar'yants E.V., Zolotoyabko E.V. // Sov. Phys. Solid State. 1983. V. 25. P. 4.
- 27. Rumyantsev E.L., Vazhenin V.A., Goldshtein M.S. // Sov. Phys. Solid State. 1979. V. 21. P. 1457.
- 28. *Dem'yanov V.V., Sal'nikov V.D.* // Fiz. Tverd. Tela Sov. Phys. Solid State. 1974. V. 16. P. 2353.
- 29. Bush A.A., Venevtsev Yu.N. // Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorgan. Mater. 1981. V. 17. P. 302.
- Malinovski M., Pietraszko A., Polomska M. // Phys. Status Solidi. A. 1977. V. 41. P. K55.
- Germann K.H., Mueller-Lierheim W., Otto H.H. et al. // Phys. Status Solidi. A. 1976. V. 35. P. K165. https://doi.org/10.1002/pssa.2210350264
- Бабушкин А.Н. "Теоретический анализ колебательных спектров низкосимметричных ионно-ковалентных кристаллов" Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Свердловск. 1986.
- Hatano J., Kojima T., Matsui Y. et al. // Jpn. J. Appl. Phys. Pt 1. 1997. V. 36. P. 6155. https://doi.org/10.1143/JJAP.36.6155
- Lockwood D.J., Hosea T.J., Taylor W. // J. Phys. C. 1980. V. 13. P. 1539.
- Cowley R.A., Shapiro S.M. // J. Phys. Soc. Jpn. 2006. V. 75. P. 111001.
- Avalos C.E., Walder B.J., Viger-Gravel J. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2019. V. 21. P. 1100. https://doi.org/10.1039/C8CP06507A
- Bush A.A., Venevtsev Yu.N. // Soviet Physics Crystallography. 1981. V. 26. P. 198.
- Bush A.A., Kamentsev K.E., Provotorov M.V. et al. // Phys. Solid State. 2004. V. 46. P. 1722. https://doi.org/10.1134/1.1799193
- Rigaku Oxford Diffraction, CrysAlisPro Software System, Version 1.171.39.46. 2018. Rigaku Corporation, Oxford, UK.
- 40. Clark R.C., Reid J.S. //Acta Cryst. A. 1995. V. 51. P. 887. https://doi.org/10.1107/S0108767395007367
- 41. *Sheldrick G.M.* // Acta Cryst. A. 2008. V. 64. P. 112. https://doi.org/10.1107/S0108767307043930
- 42. *Sheldrick G.M.* // Acta Cryst. C. 2015. V. 71. P. 3. https://doi.org/10.1107/S2053229614024218
- 43. Balic Zunic T., Vickovic I. // J. Appl. Cryst. 1996. V. 29. P. 305. https://doi.org/10.1107/S0021889895015081
- 44. Momma K., Izumi F. // J. Appl. Cryst. 2011. V. 44. P. 1272. https://doi.org/10.1107/S0021889811038970
- 45. Aroyo M.I., Perez-Mato J.M., Capillas C. et al. // Z. Kristallogr. 2006. B. 221. S. 15. https://doi.org/10.1524/zkri.2006.221.1.15
- 46. Aroyo M.I., Kirov A., Capillas C. et al. // Acta Cryst. A. 2006. V. 62. P. 115. https://doi.org/10.1107/S0108767305040286
- Orobengoa D., Capillas C., Aroyo M.I. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 820. https://doi.org/10.1107/S0021889809028064

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 67 № 3 2022

374

- 48. Perez-Mato J.M., Orobengoa D., Aroyo M.I. // Acta Cryst. A. 2010. V. 66. P. 558. https://doi.org/10.1107/S0108767310016247
- 49. Bergman L.G., Crane G.R. // Chem. Phys. Lett. 1976. V. 41. P. 133.
- Baikie T., Pramana S.S., Ferraris C. et al. // Acta Cryst. B. 2010. V. 66. P. 1. https://doi.org/10.1107/S0108768109053981
- 51. *Гиллеспи Р*. Геометрия молекул / Пер. с англ. М.: Мир, 1975. 210 с.
- Matar S.F., Galy J. // Prog. Solid State Chem. 2015. V. 43. P. 382.
 - https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2015.05.001
- Andersson S., Aström A. "Solid State Chemistry" Proc. 5th Material Research Symposium, NBS special publication 1972. V. 364. P. 3.
- 54. Brese N., O'Keeffe M. // Acta Cryst. B. 1991. V. 47. P. 192.
 - https://doi.org/10.1107/S0108768190011041
- 55. *Brown I.D.* Structure and Bonding in Crystals. V. 2 / Eds. O'Keeffe M., Navrotsky A. New York: Academic Press, 1981. P. 49.

- 56. Brown I.D., Altermatt D. // Acta Cryst. B. 1985. V. 41. P. 244. https://doi.org/10.1107/S0108768185002063
- 57. *Pyykkö P.* // Chem. Rev. 1997. V. 97. P. 597. https://doi.org/10.1021/cr940396v
- Abrahams S.C., Kurtz S.K., Jamieson P.B. // Phys. Rev. 1968. V. 172. P. 61. https://doi.org/10.1103/PhysRev.172.551
- *Abrahams S.C.* // Acta Cryst. B. 2000. V. 56. P. 793. https://doi.org/10.1107/S0108768100007849
- Dunn P.J., Peacor D.R., Valley J.W. et al. // Mineral. Mag. 1985. V. 49. P. 579. https://doi.org/10.1180/minmag.1985.049.353.12
- Carlson S., Norrestam R., Holstam D. et al. // Z. Kristallogr. 1997. B. 212. S. 208. https://doi.org/10.1524/zkri.1997.212.3.208
- 62. *Otto H.H.* // Z. Kristallogr. 1982. B. 160. S. 93.
- 63. Черепанов В.И., Румянцев Е.Д., Бабушкин А.Н. и др. // Кристаллография. 1980. Т. 25. Вып. 3. С. 595.
- 64. Vazhenin V.A., Guseva V.B., Shur V.Ya. // Phys. Solid State. 2001. V. 43. P. 1952. https://doi.org/10.1134/1.1410637

УДК 548.736

_____ СТРУКТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ ____ Соединений

ПОЛИМОРФИЗМ Li₄P₂O₇: НОВАЯ МОДИФИКАЦИЯ И ВЫДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ ПОДСЕМЕЙСТВ ТОПОЛОГО-СИММЕТРИЙНЫМ АНАЛИЗОМ

© 2022 г. Е. Л. Белоконева^{1,*}, А. А. Гаганина¹, О. В. Димитрова¹, А. С. Волков¹

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

**E-mail: elbel@geol.msu.ru* Поступила в редакцию 19.08.2021 г. После доработки 10.01.2022 г. Принята к публикации 10.01.2022 г.

В гидротермальных условиях получены кристаллы новой полиморфной разновидности пирофосфата $Li_4P_2O_7$ как результат влияния минерализаторов. Традиционный кристаллохимический и тополого-симметрийный анализ строения нового полиморфа и исследованных ранее соединений позволили выделить два структурных подсемейства. Для первого характерны каркасы с вершинным сочленением LiO_4 -тетраэдров, для второго – с реберным сочленением, степень которого возрастает с повышением температуры и коррелирует с катионной проводимостью. Установлено, что условия получения кристаллов непосредственно влияют на структуру и их свойства. Для второго подсемейства, в котором структуры различаются лишь элементами симметрии, связывающими в каркас идентичные слои, содержащие LiO_4 -тетраэдры, из-за более высокой локальной симметрии промежуточных слоев из пирогрупп P_2O_7 , предложен группоид симметрии и предсказаны сложные и разупорядоченные варианты.

DOI: 10.31857/S0023476122030055

ВВЕДЕНИЕ

Силикаты обладают высокой термической устойчивостью, механической прочностью, разнообразными структурами, широко применяются в качестве материалов в технике. Германаты в природе практически не встречаются, однако известно немало синтетических соединений. Для пары элементов Si и Ge типичны изоморфные замещения в общей тетраэдрической позиции, такие соединения относятся к силикатам-германатам. С целью поиска новых силикатно-германатных фаз систематически проводили гидротермальный синтез в системах: PbO(Bi₂O₃)-SiO₂-GeO₂- Me_2O-Z-H_2O , $Me = Li^+$, K^+ , Cs^+ , Rb^+ , Ba^+ , Cs^+ : $Z = Cl^{-}, F^{-}, CO_{3}^{2^{-}}, P_{2}O_{5}, NO_{3}^{-}, B_{2}O_{3},$ где *Me* и Z минерализаторы, важная роль которых является предметом исследования. Выбор ионов свинца и висмута определен их сложными электронными оболочками и присутствием неподеленных электронных пар, что позволяет ожидать проявления нелинейно-оптических свойств у кристаллов с нецентросимметричными структурами.

В настоящей работе приведены достаточно неожиданные результаты синтеза новой модификации пирофосфата лития $Li_4P_2O_7$ в системе, содержащей PbO, SiO₂, GeO₂, P₂O₅ и минерализатор LiNO₃. Новая модификация была получена в результате влияния на кристаллизацию указанного минерализатора. Проведен традиционный кристаллохимический, а также тополого-симметрийный анализ как новой разновидности, так и известных соединений. Выявлены особенности строения всех модификаций, не установленные ранее, и показано существование двух структурных подсемейств $Li_4P_2O_7$. Рассмотрено соотношение структура—проводимость, связанная с ионами лития.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез и состав кристаллов. Кристаллы нового пирофосфата лития получены в гидротермальных условиях в области средних температур в системе PbO : SiO₂ : GeO₂ : P₂O₅ при массовом соотношении компонентов 1 : 1 : 1 : 2. LiNO₃ в концентрации более 20 мас. % добавляли в раствор, обеспечивая высокую концентрацию ионов Li⁺ и NO₃ как минерализаторов. Шихту заливали водой, массовое отношение жидкой и твердой фаз составляло 1 : 5. Синтез проводили в стандартном автоклаве объемом 5 см³, футерованном фторопластом, при $T = 280^{\circ}$ С и $P \sim 100$ атм. Коэффициент заполнения автоклава выбран так,

ные эксперимента и резул	пытаты уточнения структуры I
Химическая формула	$Li_4P_2O_7$
М	201.70
Сингония, пр. гр., Z	Триклинная, <i>Р</i> 1, 2
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å	5.1625(3), 7.5598(5), 7.8922(5)
α, β, γ , град	64.674(6), 89.881(5), 89.888(5)
$V, Å^3$	278.41(3)
D_x , г/см ³	2.406
Излучение	Mo <i>K</i> _α , 0.71073
μ, мм ⁻¹	0.759
Т, К	293
Размер образца, мм	$0.15\times0.075\times0.05$
Дифрактометр	XCalibur S
Тип сканирования	Ω
θ_{max}	30.77
Пределы hkl	$-7 \le h \le 7, -10 \le k \le 10,$
	$-11 \le l \le 11$
Количество рефлексов	4489/1550/1399/0.0402
измеренных/независи-	
Мыл/сигения Метол уточнения	MHK πο $F^2(hkl)$
Весовая схема	$1/[\sigma^2(F)^2 + (0.0263P)^2 +$
Бесовия слеми	+ 0.0547P],
	где $P = ((F_o)^2 + 2(F_c)^2)/3$
Число параметров	119
<i>R</i> _{all}	0.0422
R_{gt}, R_{wgt}	0.0356, 0.074
S	1.063
$\Delta \rho_{min} / \Delta \rho_{max}$, $\Im / Å^3$	-0.46/0.43
Программы	SHELX

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения структуры I

чтобы давление оставалось постоянным. Длительность эксперимента составила 21 день. В опыте были обнаружены тонкие бесцветные призматические кристаллы, а также их сростки. Выход кристаллов был небольшим и составлял ~10%.

Определенные на дифрактометре XCalibur S с CCD-детектором параметры элементарной ячейки не имели аналогов в базе данных ICSD [1]. Состав кристаллов был определен с помощью рентгеноспектрального анализа, выполненного в лаборатории локальных методов исследования вещества МГУ на микрозондовом комплексе на базе растрового электронного микроскопа Jeol JSM-6480LV, который показал присутствие атомов Р. По-видимому, полученная фаза является новым фосфатом лития и образовалась благодаря высокой концентрации минерализаторов.

Рентгеноструктурное исследование. Для рентгеноструктурного анализа был выбран небольшой и наиболее совершенный прозрачный тонкий уплощенный монокристалл размером 0.15 × × 0.75 × 0.05 мм. Экспериментальный набор дифракционных отражений получен в полной сфере обратного пространства на том же дифрактометре. Обработка данных выполнена по программе CrysAlis [2]. В качестве возможной пространственной группы рассматривали P_{1}^{-} , которая была подтверждена в ходе структурной расшифровки прямыми методами с использованием программы SHELXS [3] без предварительного знания химической формулы. Первоначально были определены позиции наиболее тяжелых атомов Р. Из разностных синтезов найдены семь позиций для атомов O, входящих в координацию PO₄-тетраэдров. На картах разностных синтезов электронной плотности также выявлены дополнительные позиции в структуре, координированные четырьмя атомами О. По межатомным расстояниям они отвечали атомам Li. Они были учтены в модели структуры, что согласовывалось с условиями получения кристаллов. Оценка баланса валентных усилий подтвердила присутствие атомов Li, P и O во всех локализованных позициях. Заключительная формула нового фосфата, определенная в ходе структурной расшифровки, $Li_4P_2O_7$, Z = 2. Завышенный фактор расходимости, некоторый разброс параметров тепловых смещений и параметр Флэка показывали на необходимость учета двойникования. Полученная модель структуры включала слои, параллельные bc. Вероятно, существование двойникующей зеркальной плоскости *m_x*, введение которой в виде матрицы (-100/010/001) в программе SHELXL [3] в изотропном приближении атомных смещений, позволило заметно снизить значение *R*-фактора с 7 ло 4.5%, а также скорректировать параметры тепловых смещений атомов. Объем двойниковой компоненты составил BASF = 0.25. Уточнение в анизотропном приближении атомных смещений с варьированием весовой схемы и отбраковкой шести слабых "неудовлетворительных" рефлексов дало R = 3.56% при S = 1.063. Отметим низкие величины остаточных пиков электронной плотности, что говорит о достоверности структурного определения. Условия эксперимента и результаты уточнения структуры, координаты полученных атомов и межатомные расстояния даны в табл. 1, 2, 3. Информация о структуре имеется в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2098880).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В кристаллической структуре новой модификации $Li_4P_2O_7$ (I) имеются пирофосфатные сдво-

Атом	x/a	y/b	z/c	$U_{_{ m ЭKB}},{ m \AA}^2$
P1	0.31382(15)	0.14604(9)	0.68033(9)	0.0085(2)
P2	0.18848(15)	0.43453(9)	0.82252(9)	0.0090(2)
O 1	0.3191(4)	0.2924(3)	1.0036(2)	0.0121(4)
O2	0.1940(4)	0.1416(2)	0.5062(2)	0.0119(4)
O3	0.1808(4)	0.0001(3)	0.8584(2)	0.0117(4)
O4	-0.1024(4)	0.4341(3)	0.8390(3)	0.0138(4)
O5	0.6016(4)	0.1149(3)	0.6892(2)	0.0146(4)
O6	0.3042(4)	0.6397(2)	0.7504(2)	0.0118(4)
O 7	0.2585(4)	0.3620(2)	0.6633(2)	0.0140(4)
Li1	-0.3086(10)	0.2691(7)	1.0431(6)	0.0160(10)
Li2	0.1869(10)	0.8584(6)	0.5192(6)	0.0158(9)
Li3	0.8043(10)	-0.0234(6)	0.9012(6)	0.0141(9)
Li4	0.3094(11)	0.3320(7)	0.2523(6)	0.0180(10)

Таблица 2. Координаты базисных атомов и эквивалентные изотропные параметры для структуры I

енные тетраэдры [P₂O₇]^{4–}, а вся структура составлена из тетраэдров, характерных как для атомов фосфора, так и для атомов лития, совместно образующих каркас. Расстояния в PO₄-тетраэдрах стандартные и, как это известно для фосфатов, расстояния до мостикового атома кислорода О7 увеличены (табл. 3). Все четыре базисных атома Li находятся в достаточно правильных тетраэдрах со средними расстояниями ~1.97 Å. В силу низкой валентности ионов лития Li⁺ наличие одной общей вершины – атома О – более чем у двух тетраэдров не противоречит правилу Полинга. Так, атомы O1 и O2 являются общими для трех LiO₄тетраэдров и одного РО₄-тетраэдра, что отвечает идеальной сумме валентностей на ионе О²⁻. Каждый из атомов O4, O5 и O6 объединяет два LiO₄тетраэдра и один РО₄-тетраэдр. Атом ОЗ принадлежит одному LiO₄-тетраэдру и одному PO₄-тетраэдру. Наиболее четко особенность каркаса прослеживается в проекции на плоскость bc, а угол моноклинности α, близкий к 60°, обусловливает определенную псевдогексагональность каркаса и структуры в целом (рис. 1). Подобное сочленение сразу нескольких тетраэдров в одной вершине известно для бора согласно базе данных ICSD [1], например в CaBO₂, где имеется двойной слой $B^{3+}O_4$ -тетраэдров, или в PbB₄O₇, или в минерале клиноэдрите CaZnSiO₄·H₂O, где тетраэдрический слой сформирован Si⁴⁺O₄- и Zn²⁺O₄-тетраэдрами.

Таблица 3. Основные межатомные расстояния между катионами и анионами в тетраэдрах в структуре I

Связь	Расстояние, Å	Связь	Расстояние, Å
P1-O5	1.501(2)	P2O4	1.507(2)
P1-O2	1.522(2)	P206	1.527(2)
P1-O3	1.529(2)	P2-O1	1.530(2)
P1-07	1.605(2)	P2-O7	1.612(2)
Среднее	1.539	Среднее	1.544
Угол Р1–О7–Р2 130.31°			
Li1-O1	1.943(6)	Li2–O2	2.099(5)
Li1-03	1.956(5)	Li2–O5	1.910(5)
Li1-06	2.023(5)	Li2-06	1.962(5)
Li1–O4	1.888(5)	Li2-O2'	1.977(5)
Среднее	1.955	Среднее	1.987
Li3-01	1.950(5)	Li4–O1	2.109(5)
Li3-03	1.968(6)	Li4–O2	1.993(5)
Li3-03'	1.980(5)	Li4–O4	1.922(5)
Li3-05	1.869(5)	Li4-06	2.006(6)
Среднее	1.942	Среднее	2.008

В каркасе новой модификации I можно отметить слой, перпендикулярный оси а (рис. 2). Все тетраэдры, фосфорные и литиевые, ориентированы вверх и вниз относительно слоя. Выделяются тригональные окна-кольца, сформированные шестью тетраэдрами: четырьмя LiO₄-тетраэдрами, обрашенными попарно вверх и вниз относительно слоя, и двумя РО₄-тетраэдрами, также обращенными вверх и вниз относительно слоя. Треугольные основания тетраэдров формируют слегка искаженный плотноупакованный слой из атомов О с вакансиями в центрах колец. Как отмечалось выше, большинство атомов О принадлежит одновременно трем тетраэдрам с учетом выше- и нижерасположенных атомов и лишь мостиковый атом О7 относится к двум РО₄-тетраэдрам.

Пирофосфаты различных металлов отличаются большим количеством полиморфов [1]. Известны несколько полиморфных модификаций и $Li_4P_2O_7$, которые будут рассмотрены ниже. Исследованная структура наиболее близка к метастабильному "псевдомоноклинному" полиморфу $Li_4P_2O_7$ [4], отличающемуся от I удвоенным параметром *b* (параметр *a* для I). Кристаллы этого соединения получены первоначально из раствора, а затем подвергнуты выпариванию и высушиванию, образовалась монофаза в виде кристаллического порошка. Для получения монокристаллов образец был доведен до плавления, и затем расплав был закален на воздухе. Это привело к образованию одновременно двух метастабильных по-



Рис. 1. Проекция кристаллической структуры $Li_4P_2O_7$ (I) на плоскость *bc*, показаны PO_4 - и LiO_4 - тетраэдры.

лиморфов Li₄P₂O₇: "псевдомоноклинного", наиболее близкого к I, и нового тригонального (пр. гр. РЗ₂12). Получены монокристаллы тригонального полиморфа и исследована их структура. монокристаллы триклинной "псевдомоноклинной" модификации для исследования получить не удалось. Структура расшифрована методом Ритвельда (R = 7.62%) прямыми методами (программа ENDEAVOUR [5]). В проекции *ab* можно выявить слабое расщепление перекрывающихся О-вершин тетраэдров (рис. 3) по сравнению с исследованной структурой (рис. 1). Структура новой модификации I определена на монокристалле, что гарантирует ее надежность. Если бы двойникование осуществлялось в соотношении 1:1 (BASF = 0.5), то имелся бы новый полиморф с удвоенным плоскостью *m*₇ параметром *а* вдоль направления чередования слоев и иной группой симметрии. Он отличался бы от метастабильной "псевдомоноклинной" фазы, где удваивание обусловлено практически трансляционным повтором, но с небольшим нарушением. Стабильные условия роста в рассматриваемом случае позволили получить в кристаллах почти правильное распо-



Рис. 2. Проекция одного слоя каркаса кристаллической структуры $Li_4P_2O_7$ (I) на плоскости *bc* (a) и *ab* (б). Показаны PO_4 - и LiO_4 -тетраэдры.

ложение слоев с разупорядочением на четверть (BASF = 0.25). Новая тригональная модификация принципиально отличается от рассмотренных ранее сочленением LiO₄-тетраэдров в цепочки и далее в слои, которые затем соединяются в каркас пирогруппами, так что LiO₄- и PO₄-тетраэдры находятся в разных относительно оси *с* слоях. В [4] известные полиморфы Li₄P₂O₇ сопоставлены по расположению пирофосфатных групп. Отмечено их "колеблющееся" расположение в структурах фаз, полученных в метастабильных условиях.

Намного раньше были синтезированы и исследованы два других полиморфа. Моноклинная модификация $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ [6] получена методом гидротермального синтеза при высоком давлении P = 1000 атм и температуре выше 600°С. Она построена, как и все полиморфы, из LiO_4 - и PO_4 тетраэдров, связанных между собой в каркас. По сравнению с различной ориентацией тетраэдров в пирогруппах P_2O_7 в I (рис. 1) и в метастабильной

фазе (рис. 3) наблюдается их одинаковая ориентация в моноклинной фазе [6]. Высокотемпературная триклинная модификация Li₄P₂O₇ [7] синтезирована путем нагревания смеси исходных компонентов, растирания и расплавления в платиновом тигле при 650°C и закалки до комнатной температуры. Как и в моноклинной фазе, в триклинной модификации одинаковая ориентация РО₄-тетраэдров в диортогруппе. В обеих структурах отсутствуют также мостиковые атомы кислорода, принадлежащие только РО₄-тетраэдрам, поскольку с этой вершиной сочленен и LiO₄-тетраэдр в отличие от I и метастабильной "псевдомоноклинной" фазы. Принципиальное отличие двух данных структур от I и метастабильной "псевдомоноклинной" фазы состоит в наличии реберной связи между LiO₄-тетраэдрами. Общая симметрия каркаса и структур заметно отклоняется от псевдогексагональной симметрии, описанной выше.

Анализ строения моноклинной и триклинной модификаций показывает, что в каркасах имеются одинаковые структурные фрагменты. Это четверки связанных ребрами LiO₄-тетраэдров, объединенных в ленты парами связанных ребрами LiO₄-тетраэдров с формулой [Li₈O₁₈]_∞ (число атомов О дано без учета поделенных вершин с РО₄тетраэдрами). В моноклинной структуре ленты вытянуты вдоль оси *a*, а в триклинной — вдоль оси *c*. Ракурсы, представленные на рис. 4а, 4б, позволяют определить "слои" L1, в которых ленты (рис. 4в), располагающиеся в данных проекциях в торце, выделены овалами. Симметрия каждого такого "Li-слоя" = L1 отвечает группе $P\overline{1}$: центры инверсии обеих структур расположены в этих "Li-слоях". Отличаются элементы симметрии, связывающие эти слои в каркас каждой из структур: оси 2₁ в моноклинной (рис. 4а) и центры инверсии $\overline{1}$ в триклинной модификациях (рис. 4б). В [7] подобная связь не установлена, и соотношение осей двух модификаций иное: $a_{\text{мон}} = c_{\text{трикл}}$, $b_{\text{мон}} = a_{\text{трикл}} + 2b_{\text{трикл}}, c_{\text{мон}} = a_{\text{трикл}} - b_{\text{трикл}}$ (рис. 4а, 4б) (оптимально структуры сопоставляются при повороте на 180° триклинной ячейки вдоль оси *с*_{мон}).

Причиной подобного двойного варианта симметрийной связи слоев L1 и существования двух структурных модификаций является более высокая симметрия второго "слоя" L2, представленного пирогруппами P_2O_7 . Отметим, что "слой" L2 двумерная периодическая единица, которая в кристаллохимическом смысле не является слоем. То же справедливо для слоя L1. Собственная симметрия L2 отвечает группе $P2_1/m$, в которой зеркальная плоскость m (рис. 4а) носит локальный характер, является элементом симметрии только этого слоя, а вся группа характеризуется частич-



Рис. 3. Проекция кристаллической структуры метастабильной "псевдомоноклинной" модификации Li₄P₂O₇ на плоскость *ab*.

ными операциями λPO (Partial Operation) [8], не справедливыми для соседних слоев. Оба элемента симметрии – центр инверсии и винтовая ось – равноправные в группе, представляют собой ее минимальные полгруппы и дают два варианта сочленения "слоев". Поскольку симметрия "слоя" L2 выше (N=4) по сравнению со "слоем" L1 (F== 2), согласно теореме Дорнбергер-Шифф в ее теории OD-структур [8] число вариантов Z = N/Fопределяется отношением порядков симметрии групп слоев, и здесь Z = 4/2 = 2. Каждая из двух структур, представленных на рис. 4, является MDO-политипом (MDO – Maximal Degree of Order) с максимальной степенью порядка, поскольку все "слои" сочленены в пары одинаково: либо центрами инверсии $\overline{1}$, либо винтовыми осями 2_1 , и данные операции обозначаются как оРО [8]. При упорядоченном чередовании операций, например $\overline{1}$, 2_1 , $\overline{1}$, 2_1 , ..., будет существовать другая, так называемая периодическая структура с бо́льшим периодом вдоль направления чередования слоев и иной симметрией. Таким образом, разно-



Рис. 4. Проекции двух высокотемпературных полиморфов $Li_4P_2O_7$ второго семейства и общего фрагмента структур: а — моноклинного полиморфа на плоскость bc, б — триклинного полиморфа на плоскость ab, в — лента из LiO_4 -тетраэдров в проекции на плоскость bc. Обозначены элементы симметрии пр. гр. $P2_1/n$ и элементы симметрии групп "слоев" L1 и L2, локальные центры инверсии и оси 2_1 "слоя" L2 находятся на высоте 1/4. Показаны LiO_4 -тетраэдры, PO_4 -тетраэдры показаны только в слое L2, атомы Р обозначены шарами. Овалом выделена лента из LiO_4 -тетраэдров.

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 67 № 3 2022



Рис. 5. Проекция на плоскость *ac* высокотемпературной моноклинной модификации (пр. гр. $P2_1/n$), полученной *in situ* в [10], даны LiO₄-тетраэдры, атомы Р обозначены шарами.

образие возможных политипных модификаций обусловливается различным чередованием слоев в тройках вдоль оси *а* моноклинной структуры или диагонали триклинной, что характеризуется как одномерный полиморфизм. При отсутствии порядка в расположении слоев будут образовываться разупорядоченные структуры. Данное семейство описывается группоидом симметрии согласно [8]:

Напомним, что формулы "слоев" даны без учета обобществления атомов кислорода при вхождении их в каркас. Оба "слоя" неполярны в направлении их чередования, что обозначает знак ρ , и размножены также неполярно. В случае структур, состоящих из слоев более чем одного типа, семейство относится к категории IV [9].

Два последних полиморфа получены в условиях высоких температур и давлений. В силу этого они близки друг другу, имеют существенную долю реберных связей LiO_4 -тетраэдров и отличаются от исследованного соединения **I**, полученного в условиях мягкого гидротермального синтеза, в котором соединение по ребрам отсутствует. Таким образом, исследованная структура I, так же как и родственная ей метастабильная фаза, принадлежит одному подсемейству, а моноклинная и триклинная разновидности — другому.

Литиевые фосфаты привлекают интерес в силу их катионной проводимости. Проводимость Li₄P₂O₇ исследована в [10], где была повторно получена триклинная модификация [7]. Она была нагрета *in situ* от комнатной температуры до 950 К, был зафиксирован переход в моноклинную фазу, которая, однако, отличается от всех исследованных. Два LiO₄-тетраэдра из четырех независимых сильно искажены, что можно объяснить возможными смещениями атомов за счет проводимости при высокой температуре. В [10] выявлены каналы, которые проходят через тетраэдры и между ними. Рассмотрение структуры новой высокотемпературной моноклинной фазы [10] показало, что произошла существенная перестройка: образовались сплошные, связанные ребрами цепочки LiO₄-тетраэдров, чередующиеся с цепочками из четверок LiO₄-тетраэдров, связанных ребрами (рис. 5). Вероятно, такие структурные изменения способствуют проводимости по литию, что не отмечено в [10].

В структуре новой тригональной модификации — второй метастабильной фазы [4] — LiO_4 тетраэдры связаны в цепочки наподобие пироксеновых с симметрией g. Далее они образуют на том же уровне слой тетраэдров одной ориентации зеркальными псевдоплоскостями m и затем путем сочленения по ребрам удваиваются горизонтальными осями 2 пр. гр. $P3_2$ 12 в плотный двойной неполярный слой. Отличие тригонального полиморфа от всех рассмотренных выше, как отмечалось, состоит в слоистом строении, проводимость по ионам лития в нем не исследована.

выводы

В гидротермальных условиях синтезированы монокристаллы нового полиморфа $Li_4P_2O_7$ (I) и изучена их структура. Выявлен закон двойникования кристаллов с долей компоненты BASF = = 0.25. Кристаллохимическое сопоставление I с недавно полученным и исследованным метастабильным полиморфом показало, что он отличается одним из параметров триклинной ячейки. Показано, что соединение I и метастабильный "псевдомоноклинный" полиморф, в которых все тетраэдры связаны вершинами, образуют подсемейство, отличающееся своим строением от исследованных ранее других разновидностей, составляющих второе подсемейство, в которых LiO₄-тетраэдры связаны и по ребрам. Закон его строения определен в рамках тополого-симметрийного анализа OD-теории, где решающую роль играют выделение структурных единиц (слоев) и анализ их симметрии. Так, моноклинная и триклинная структуры отличаются друг от друга лишь симметрийным способом связи одинаковых "слоев" L1 в каркасах за счет более высокой локальной симметрии промежуточных "слоев" из пирогрупп Р₂О₇. Записан группоид симметрии для второго подсемейства. Наличие двух подсемейств определяется различными условиями ростовых экспериментов: мягкого гидротермального синтеза для первого подсемейства и высокотемпературного для второго. Детально описано реберное сочленение тетраэдров во втором подсемействе, которое рассматривается как результат условий получения кристаллов, усиливается при повышении температуры и влияет на катионную проводимость.

Авторы выражают благодарность Н.В. Зубковой за помощь в получении экспериментальных данных, а также сотрудникам лаборатории локальных методов исследования вещества МГУ за определение состава кристаллов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Inorganic Crystal Structure Data Base ICSD. Fachinformationzentrum (FIZ) Karlsruhe. 2011. I version.
- Agilent Technologies, CrysAlisPro Software System, version 1.171.3735. Agilent Technoligies UK Ltd. Oxford, UK, 2014.
- 3. Sheldrick G.M. // Acta Cryst. A. 2008. V. 64. P. 112.
- Raguz B., Wittich K., Glaum R. // Eur. J. Inorg. Chem. 2019. V. 2019. № 11–12. P. 1688. https://doi.org/10.1002/eiic.201801100
- 5. *Putz H., Schoen J.C.* Endeavour 1.7, Crystal Impact GbR, Bonn, Germany. 2009.
- 6. Якубович О.В., Мельников О.К. // Кристаллография. 1994. Т. 39. № 5. С. 815.
- Daidouh A., Veiga M.L., Pico C., Martinez-Ripoll I.M. // Acta Cryst. C. 1997. V. 53. P. 167.
- 8. *Dornberger-Schiff K.* // Abh. Deutsch. Akad. Wiss. Berlin. 1964. B. 3. S. 1.
- Grell H., Dornberger-Schiff K. // Acta Cryst. A. 1982. V. 38. P. 49.
- Voronin V.I., Sherstobitova E.A., Blatov V.A., Shekhtman G.S. // J. Solid State Chem. 2014. V. 211. P. 170. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2013.12.015

= СТРУКТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ = СОЕДИНЕНИЙ

УДК 539.21:537.31

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА АНИОН-РАДИКАЛЬНЫХ СОЛЕЙ 7,7,8,8-ТЕТРАЦИАНОХИНОДИМЕТАНА С КАТИОНАМИ N-КСИЛИЛ-ПИРИДИНИЯ И N-КСИЛИЛ-ИЗОХИНОЛИНИЯ

© 2022 г. Т. Н. Стародуб^{1,*}, Д. Фенске^{2,3,4}, О. Фур^{2,3}, В. О. Ярошенко^{5,6}, Д. Степень¹

¹ Институт химии университета Яна Кохановского, Кельце, Польша

² Институт неорганической химии Технологического института, Карлсруэ, Германия

³ Институт нанотехнологии и Карлсруэ наномикроотделение Технологического института Карлсруэ,

Еггеншттайн-Деопольдсгафен, Германия

⁴ Лен-институт функциональных материалов Института химии и химической инженерии Университета Сень-Ят-Сена, Гуанчжоу, Китай

⁵ Институт химии университета в Хельсинки, Хельсинки, Финляндия

институт химии университета в хельсинки, хельсинки, Финляноия

⁶ Кафедра химии, факультет естественных наук, университет Матея Беля, Ба́нска-Би́стрица, Словакия

**E-mail: tstarodub@ujk.edu.pl* Поступила в редакцию 02.09.2021 г. После доработки 30.09.2021 г. Принята к публикации 05.10.2021 г.

Синтезированы новые анион-радикальные соли 7,7,8,8-тетрацианохинодиметана (TCNQ) с катионами N-ксилил-пиридиния и N-ксилил-изохинолиния сложного состава: $(N-Xy-Py)(TCNQ)_2(CH_3CN)$ (1) и $(N-Xy-iQn)(TCNQ)_2$ (2). Методом рентгеноструктурного анализа определены кристаллическая и молекулярная структура 1 и 2. Соли кристаллизуются в разных сингониях: структура $(N-Xy-Py)(TCNQ)_2(CH_3CN)$ относится к ромбической системе, структура $(N-Xy-iQn)(TCNQ)_2 - \kappa$ триклинной. В кристаллах соли 1 наблюдаются димеризованные стопки анион-радикалов типа *ABAB*, в структуре 2 стопки тетрамеризованы. Подобное структурное искажение не способствует высокой электропроводности, что подтверждается данными ИК-спектров: спектры солей 1 и 2 не содержат особенностей, присущих высокопроводящим солям TCNQ, отсутствуют непрерывное поглощение и аномальное уширение линий. Причиной этого может быть неустойчивость Пайерлса, в результате которой происходит димеризация стопок в кристаллах соли 1 и тетрамеризация стопок в кристаллах соли 2.

DOI: 10.31857/S0023476122030201

ВВЕДЕНИЕ

Анион-радикальные соли (**APC**) 7,7,8,8-тетрацианохинодиметана (**TCNQ**) представляют большой интерес вследствие их необычных физических свойств [1, 2]. Эти APC находят применение как проводящие материалы, способные плавиться без разложения [1, 3], магнитно-упорядоченные структуры (включая спиновые лестницы) [1, 4], материалы для производства полевых транзисторов [1, 5], фотодиодов и других устройств микро- и наноэлектроники [1, 2]. Структура и природа катиона существенно влияют на физические свойства APC TCNQ, поэтому изучение этого влияния представляется очень важным.

В работе представлены результаты исследования структурных и оптических свойств APC TCNQ с катионами на основе пиридина и изохинолина, которые становятся существенно неплоскими при введении соответствующих радикалов. Для синтеза новых APC TCNQ были использованы катионы N-ксилил-пиридиния и N-ксилил-изохинолиния:



Данный выбор обусловлен тем, что катионы на основе пиридина и изохинолина кроме применения в качестве материалов современной элек-

Соединение	1	2	
Брутто-формула	C ₃₉ H ₂₅ N ₁₀	$C_{41}H_{24}N_9$	
Система, пр. гр., <i>Z</i>	Ромбическая, <i>Р</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ , 4	Триклинная, $P\overline{1}$, 2	
<i>Т</i> , К	180(1)	180(1)	
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å	7.8195(2), 12.6842(5), 32.2214(12)	7.6614(2), 14.5310(4), 15.9062(4)	
α, β, γ, град	90, 90, 90	112.300(2), 91.603(2), 91.492(2)	
<i>V</i> , Å ³	3195.85(19)	1636.43(8)	
$D_{\rm выч},$ г/см 3	1.317	1.304	
λ, мм ⁻¹	0.083	0.413	
Излучение; λ, Å	$MoK_{\alpha}; 0.71073$	GaK_{α} ; 1.34143	
Дифрактометр	Stoe StadiVari Eulerian		
Размер кристаллов, мм	0.38 imes 0.1 imes 0.03	$0.36 \times 0.34 \times 0.05$	
T_{\min}, T_{\max}	0.326, 0.995	0.078, 0.924	
Число отражений: измеренных/неза- висимых, R_{int} /с $I > 2\sigma(I)$	16428/7860, 0.019/6325	22109/7749, 0.016/6479	
Число параметров	444	547	
$R(F^2)/wR(F^2)$	0.040/0.104	0.035/0.110	
S	1.030	1.100	
$\Delta \rho_{min} / \Delta \rho_{max}, \Im \cdot \AA^{-3}$	-0.154/0.230	-0.203/0.221	
Программы	SHELXL [12], OLEX2 [13]		

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения структур APC (N-Xy-Py)(TCNQ)₂(CH₃CN) (1) и (N-Xy-iQn)(TCNQ)₂ (2)

троники и спинтроники [2] имеют очень большое биологическое значение. Органические комплексы с катионами на основе пиридина характеризуются антиоксидантными, антигрибковыми и антибактерицидными свойствами [6]. Катионы на основе изохинолина могут найти применение в медицине, например при количественном определении антибиотиков, замедляющих развитие грамположительных и грамотрицательных бактерий, отвечающих за кожные заболевания [7], а также в био- и нанотехнологии, например при количественном определении алифатических и ароматических аминов в воде, которое важно, поскольку амины — очень токсические соединения [8, 9].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали TCNQ фирмы Aldrich, который дополнительно был очищен при перекристаллизации. Соли (N-Xy-Py)⁺Br⁻ и (N-Xy-iQn)⁺Br⁻ синтезировали по реакции

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 67 № 3 2022

 $Am + BrCH_2 - C_6H_4 - CH_3 \rightarrow$ $\rightarrow (Am - CH_2 - C_6H_4 - CH_3)^+Br^-,$ Am = Py, isoQn.

Соответствующий алкил-бромид (0.2 моль) добавляли по каплям к раствору соответствующего амина (0.1 моль) в ацетоне (200 мл). Смесь перемешивали в атмосфере аргона в течение двух трех дней (полноту кватернизации контролировали методом бумажной хроматографии). По завершении реакции образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали ацетоном и сушили в вакууме при комнатной температуре (нагревание приводит к разложению). Полученные соли использовали без дальнейшей очистки.

АРС 1 и 2 синтезировали согласно реакции

LiTCNQ + TCNQ + $+ (Am - CH_2 - C_6H_4 - CH_3)^+Br^- \rightarrow$ $\rightarrow (Am - CH_2 - C_6H_4 - CH_3)^+ (TCNQ)_2^{\bullet-\downarrow} + LiBr.$



Рис. 1. Структуры молекул и схема нумерации в: $a - APC (N-Xy-Py)(TCNQ)_2(CH_3CN), \delta - APC (N-Xy-iQn)(TCNQ)_2$

Состав образовавшихся АРС определяли спектрофотометрически [10] с использованием спектрометра Merck Spectroquant Pharo 300. Использовали растворы АРС в ацетонитриле в кюветах толщиной 1 см. Для подтверждения полученных результатов проводили также элементный анализ на углерод, водород и азот с использованием прибора VarioMICRO Superuse. Согласно полученным данным АРС имеют состав: (N-Xy-Py) (TCNQ)₂(CH₃CN) (1) и (N-Xy-iQn)(TCNQ)₂ (2).

Для **1** найдено: С 73.78, Н 4.03, N 22.17 мас. %. Для $C_{39}H_{25}N_{10}$ вычислено: С 73.92, Н 3.98, N 22.10 мас. %. Для **2** найдено: С 76.53, Н 3.85, N 19.68 мас. %. Для $C_{41}H_{24}N_9$ вычислено: С 76.62, H 3.76, N 19.61 мас. %.

Рентгеноструктурное исследование АРС 1 и 2 проведено на монокристальном дифрактометре Stoe StadiVari Eulerian при 180 К с детектором Dectris Pilatus 300К с использованием монохроматического излучения MoK_{α} ($\lambda = 0.71073$ Å) для APC 1 и с детектором Dectris EIGER4M с GaK_{α} ($\lambda = 1.34143$ Å) для APC 2. Кристаллическая структура решена методом внутреннего фазирования с использованием пакета программ ShelXT [11] и уточнена полноматричным методом наименьших квадратов с использованием программ SHELXL [12] и OLEX2 [13]. Все атомы, кроме водорода, уточнены в анизотропном приближении параметров смещений. Атомы водорода были локализованы из карты Фурье и в случае APC **2** уточнены независимо от остальных атомов с использованием изотропных параметров смещения, а для APC **1** использовали модель "наездника" ($U_{iso} = 1.5U_{eq}$ для метильных групп, $U_{iso} = 1.2U_{eq}$ для прочих).

Основные кристаллографические и экспериментальные данные представлены в табл. 1. Для визуализации структурных данных использована программа Diamond 3.2k [14]. Молекулярные структуры изученных соединений представлены на рис. 1. Экспериментальные длины связей и углы представлены в ESI (табл. S1–S4).

ССDС № 2016745 (АРС 1) и 1983621 (АРС 2) содержат дополнительные кристаллографические данные. Их можно получить в Кембриджском банке структурных данных через www.ccdc.cam.ac.uk/structures.

Спектры ИК-поглощения порошкообразных образцов **1** и **2** регистрировали на приборе Nicoletis 10 instrument (Thermo Scientific) с при-

Таблица 2. Анализ длин связей в TCNQ и корреляция между длинами связей и зарядом частиц TCNQ

NC b c NC NC	CN CN							
	а	b	С	d	b-c	c-d	c/(b+d)	Q
TCNQ ⁰	1.345	1.448	1.374	1.441	0.074	-0.067	0.476	-0.001
TCNQ ^{-0.5}	1.354	1.434	1.396	1.428	0.040	-0.032	0.488	-0.500
TCNQ ⁻	1.374	1.423	1.420	1.416	0.003	0.004	0.500	-0.999
			•	(1)			•	
TCNQ A	1.356	1.431	1.404	1.425	0.027	-0.021	0.492	-0.660
TCNQ B	1.351	1.441	1.387	1.431	0.054	-0.044	0.483	-0.290
			•	(2)			•	
TCNQ A	1.365	1.426	1.412	1.421	0.014	-0.009	0.496	-0.830
TCNQ B	1.354	1.442	1.388	1.431	0.054	-0.044	0.483	-0.300

Примечание. Все расстояния усреднены и рассчитаны с использованием экспериментальных данных для соответствующих связей без учета погрешностей.

ставкой Smart MIRacle в диапазоне частот от 500 до 4000 см $^{-1}$ при комнатной температуре.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖЛЕНИЕ

Асимметричная часть элементарной ячейки обеих АРС содержит органический катион и два независимых анион-радикала TCNQ (A и B) (рис. 1). Кроме того, в структуре АРС 1 содержится одна молекула ацетонитрила. На основе формул АРС 1 и 2 средний заряд на частицах TCNO^{q-} должен быть равен -0.5 (или -1 на две частицы TCNQ). Известно, однако, что степень окисления TCNQ хорошо отражается на длинах связей в нем. Учитывая наличие в структуре двух кристаллографически неэквивалентных анион-радикалов, использовали соотношение Кистенмахера

$$q = -41.67[c/(b+d)] + 19.83$$

для нахождения распределения зарядов в стопках TCNQ [15, 16] (табл. 2). По данным табл. S1 и S3 найдены неодинаковые заряды частиц типа А и В. Отметим, что диспропорционирование зарядов должно привести к увеличению сопротивления по сравнению со стопками с одинаковыми зарядами -0.5 на частицах TCNQ.

Структуры обеих АРС образованы стопками анион-радикалов TCNQ, между которыми расположены катионы и молекулы растворителя (рис. 2). Подобный тип упаковки характерен для АРС

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 67 Nº 3 2022 TCNQ, что связано с сильным взаимодействием π -систем анион-радикалов, что обычно способствует высокой электропроводности вследствие делокализации π-электронов.

Стопки анион-радикалов в кристаллах АРС 1 и 2 представлены на рис. 3, 4. Вследствие пайерлсовской и спин-пайерлсовской неустойчивости должна происходить *п*-меризация стопок (здесь 1/n – степень заполнения зоны, в данном случае n = 4) [1, 2]. В кристаллах АРС 1 стопки анион-радикалов слегка димеризованы по типу *АВАВ* с межплоскостными расстояниями между соседними частицами TCNQ 3.24 и 3.32 Å. В кристаллах АРС 2 анион-радикалы упакованы по типу АВВА и проявляют тенденцию к тетрамеризации; соответствующие расстояния А...В, А...А и *В*…*В* равны соответственно 3.19, 3.32 и 3.36 Å.

В обеих кристаллических структурах имеются очень слабые водородные связи С-Н··· N (расстояния N···H находятся в пределах 2.47-2.70 Å). Можно предположить, что это скорее эффекты упаковки, и структурные элементы в кристалле связаны в основном за счет электростатических взаимодействий между катионами и анионами, а также упомянутых выше взаимодействий в стопках TCNQ. Следует также отметить наличие интересного взаимодействия С-H···π: C6-H6A...C7-12^{*i*} (i: 0.5 + x, 1.5 - y, 1 - z) в структуре 1 и С5-H5...C11-16^{*ii*} (*ii*: 2 - x, 1 - y, -z) в структуре 2 (рис. 5).



Рис. 2. Кристаллические структуры APC: $a - (N-Xy-Py)(TCNQ)_2(CH_3CN), \delta - (N-Xy-iQn)(TCNQ)_2$.

ИК-спектры АРС 1 и 2 не содержат особенностей, присущих высокопроводящим АРС TCNQ (рис. 6, 7). Отсутствует непрерывное поглощение, соответствующее возбуждению электронов проводимости, а также нет линий внутримолекулярных колебаний, аномально уширенных вследствие электрон-фононного взаимодействия [1, 2]. Причиной этого может быть неустойчивость Пайерлса, в результате которой происходит димеризация стопок в кристаллах АРС 1 и тетрамеризация стопок в кристаллах АРС 2. В ИК-спектре АРС 1 в области 3000–3600 см⁻¹ наблюдается широкая полоса с максимумом при 3409 см⁻¹ (рис. 6). Эту полосу, согласно [17], можно отнести к полосе с переносом заряда в стопках TCNQ. Как следует из табл. 2, это соответствует переходу

...
$$(TCNQ^{-0.66})(TCNQ^{-0.29})... \rightarrow$$

 $\rightarrow ...(TCNQ^{-0.29})(TCNQ^{-0.66})...$

Из ИК-спектров можно получить оценку ширины щели в результате перехода Пайерлса: 0.42 эВ. Это соответствует выигрышу энергии в результате перехода от гомогенных стопок TCNQ к димеризованным стопкам.



Рис. 3. Стопки анион-радикалов TCNQ вдоль оси *а* в АРС **1**.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы две новые APC TCNQ с катионами, содержащими пара-ксилильные радикалы. Обе соли относятся к солям сложного состава: (N-Xy-Py)(TCNQ)₂(CH₃CN) и (N-Xy-iQn)(TCNQ)₂.



Рис. 4. Стопки анион-радикалов TCNQ вдоль оси *b* в АРС **2**.

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 67 № 3 2022

Несмотря на слабое различие в строении катионов, структуры новых АРС различаются. АРС (N-Ху-Ру)(TCNQ)₂(CH₃CN) кристаллизуется в ромбической кристаллической системе, АРС (N-Ху-iQn)(TCNQ)₂ – в триклинной.

В структуре АРС 1 стопки TCNQ димеризованы, в структуре АРС 2 – тетрамеризованы. Согласно данным ИК-спектроскопии обе АРС низкопроводящие: в спектрах отсутствует непрерывное поглощение, обусловленное возбуждением электронов проводимости, и отсутствуют линии, аномально уширенные вследствие электрон-фононного взаимодействия.

В ИК-спектре АРС (N-Ху-Ру)(TCNQ)₂(CH₃CN) наблюдается одна интенсивная широкая полоса в области 3000—3600 см⁻¹, которая соответствует возбуждению с переносом заряда в стопках TCNQ. Энергетический выигрыш вследствие перехода Пайерлса равен 0.42 эВ.

Полученные результаты способствуют расширению данных в области химии TCNQ и APC на его основе, а также могут послужить стимулом для дальнейших исследований солей 7,7,8,8-тетрацианохинодиметана с катионами на основе производных пиридина и изохинолина, что, в



Рис. 5. Взаимодействие С-Н[…] π в кристаллах 1 (а) и 2 (б).



Рис. 6. ИК-спектр АРС 1.



Рис. 7. ИК-спектр АРС 2.

свою очередь, может привести к появлению новых органических проводников на основе APC TCNQ.

Вклад доктора В.О. Ярошенко в эту исследовательскую программу поддержан Национальным научным центром "COHATA 10" (грант № 2015/19/D/ST5/02774).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Starodub V.A., Starodub T.N. // Russ. Chem. Rev. 2014. V. 83. P. 391. https://doi.org/10.1070/RC2014v083n05ABEH004299
- 2. Стародуб В.А., Стародуб Т.Н., Кажева О.Н., Брегадзе В.И. // Материалы современной электроники и спинтроники. М.: Физматлит, 2018. С. 424.

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 67 № 3 2022

- Saito G., Murata T. // Philos. Trans. R. Soc. A 2008. V. 366. P. 139. https://doi.org/10.1098/rsta.2007.2146
- Ueda K., Sugimoto T., Endo S. et al. // Chem. Phys. Lett. 1966. V. 261. P. 295. https://doi.org/10.1016/0009-2614(96)00982-7
- Menard E., Podzorov V., Hur S.-H. et al. // Adv. Mater. 2004. V. 16. P. 2097. https://doi.org/10.1002/adma.200401017
- Piotrowska A., Drzeżdżon J., Jacewicz D., Chmurzyński L. // Wiadomości Chemiczne. 2017. V. 71. P. 220.
- 7. Martindale, The Extra Pharmacopoeia V. 33. London: Royal Pharmaceutical Society, 2020.
- Al-Sabha T.N., Al-Karemy N.M. // J. Anal. Methods Chem. 2013. V. 2013. P. 1.
- 9. Wang Ch., Wu Na, Jacobs Daniel L. et al. // Chem. Commun. 2017. V. 53. P. 1132.
- 10. Starodub V.A., Gluzman E.M., Kaftanova Yu.A. // J. Olejniczak. Theor. Experim. Chem. 1997. V. 33.

P. 95.

https://doi.org/10.1007/BF02765953

- 11. *Sheldrick G.M.* // Acta Cryst. A. 2015. V. 71. P. 3. https://doi.org/10.1107/S2053273314026370
- 12. *Sheldrick G.M.* // Acta Cryst. C. 2015. V. 71. P. 3. https://doi.org/10.1107/S2053229614024218
- Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339. https://doi.org/10.1107/S0021889808042726
- 14. *Brandenburg K.* Diamond 3.2k. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany (1999).
- Üngor Ö., Phan H., Choi E. Sang et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2020. V. 497. P. 165984. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.165984
- Kistenmacher Th.J., Emge Th.J., Bloch A.N., Cowan D.O. // Acta Cryst. B. 1982. V. 38. P. 1193. https://doi.org/10.1107/S0567740882005275
- Shirotani I., Sakai N. // J. Solid State Chem. 1976.
 V. 18. P. 17. https://doi.org/10.1016/0022-4596(76)90074-8

_____ СТРУКТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ __ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.3 + 54.02

СТРУКТУРА ДВУХ АЦЕТИЛЕНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

© 2022 г. С. А. Найферт¹, Д. А. Жеребцов^{1,*}, К. Раджакумар¹, Д. А. Южакова¹, Д. В. Спиридонова², М. А. Полозов¹, А. А. Осипов^{1,**}, А. И. Луценко¹

¹ Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия

² Научный парк, Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

*E-mail: zherebtsov_da@yahoo.com **E-mail: darkforshine2015@mail.ru Поступила в редакцию 29.08.2021 г. После доработки 05.10.2021 г. Принята к публикации 11.10.2021 г.

Описан синтез метил-2-гидрокси-5-[(триметилсилил)этинил]бензоата и метил-2-гидрокси-5-этинилбензоата, представлены их кристаллографические данные. Особенность структуры обоих соединений — их слоистое строение, являющееся следствием плоской структуры молекул. Вместе с тем плоские молекулы не образуют стопочной упаковки. В метил-2-гидрокси-5-этинилбензоате молекулы в слое связаны между собой водородными связями, в том числе с участием терминального протона этинильной группы. Для обоих соединений приведены ИК-спектры и интерпретированы основные полосы поглощения. Приведен спектр фотолюминесценции метил-2-гидрокси-5-[(триметилсилил)этинил]бензоата: максимум эмиссии в твердом состоянии находится около 566 нм, а в растворе в хлороформе — 500 нм.

DOI: 10.31857/S0023476122030146

ВВЕДЕНИЕ

Салициловая кислота и ее производные широко применяются в медицине и аналитической химии. Ацетиленовые производные салициловой кислоты, такие как метил-2-гидрокси-5-[(триметилсилил)этинил]бензоат (1) и метил-2-гидрокси-5-этинилбензоат (2), были получены ранее [1], однако их структура до сих пор не была известна. Данные соединения являются важными прекурсорами для получения более сложных производных, например, 2 путем окислительной димеризации по реакции Гляйзера может быть преобразован в диметиловый эфир диацетилендисалициловой кислоты, перспективной жесткой линкерной молекулы для синтеза металлоорганических каркасов [2], ковалентных органических каркасов [3], а также графеновых нанолент [4]. В работе приводятся и обсуждаются структуры данных производных салициловой кислоты, а также их ИК-спектры и спектры фотолюминесценции 1.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез 5-иодсалициловой кислоты (2-гидрокси-5-иодобензойной кислоты). В круглодонную колбу объемом 250 мл поместили 14 г металлического йода (0.055 моль), 100 мл уксусной кислоты, затем добавили 7 г салициловой кислоты (0.05 моль). Через полчаса добавили 13.5 г (NH_4)₂S₂O₈ (0.06 моль), и нагревали смесь при 80°С в течение суток с обратным холодильником. После того как на верхних стенках колбы начал конденсироваться йод, добавили 8 мл CCl₄ для смывания йода со стенок в раствор. Через 24 ч смесь охладили до комнатной температуры. Затем полученный раствор влили в 10%-й водный раствор Na₂SO₃ со льдом для того, чтобы нейтрализовать непрореагировавший йод и выделить целевой продукт, выпадающий в осадок. Раствор отфильтровали через воронку Бюхнера, а полученный осадок серого цвета высушили. Выход продукта составил 12.1 г (95%).

Синтез метилового эфира 5-иодсалициловой кислоты (5-иодметилсалицилата). В круглодонную колбу объемом 250 мл поместили 2-гидрокси-5-иодбензойную кислоту (10.5 г, 39.8 ммоль), 100 мл метанола и 5 мл концентрированного раствора H_2SO_4 . Полученный раствор перемешивали на магнитной мешалке с кипячением в течение 24 ч. Затем смесь охладили до комнатной температуры и отогнали основную часть метанола на роторном испарителе. Далее неочищенную смесь смешали с CHCl₃ и промыли водой. Органическую часть после испарения растворителя очи-

Эмпирическая формула	$C_{13}H_{16}O_3Si$	Эмпирическая формула
М, г/моль	248.35	М, г/моль
<i>Т</i> , К	100(2)	<i>Т</i> , К
Сингония, пр. гр., Z	Триклинная, <i>Р</i> 1, 2	Сингония, пр. гр., Z
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å	7.1105(3), 9.7128(3), 9.9672(2)	a, b, c, Å
$\alpha, \beta, \gamma,$ град	101.704(2), 92.679(3), 97.752(3)	β, град
<i>V</i> , Å ³	665.94(4)	$V, Å^3$
$ρ_{pacy}$, $Γ/cm^3$	1.239	$\rho_{\text{расч}}, \Gamma/cM^3$
μ, мм ⁻¹	1.520	μ, мм ⁻¹
F(000)	264.0	<i>F</i> (000)
Размер кристалла, мм	$0.28 \times 0.24 \times 0.2$	Размер кристалла, мм
Излучение; λ, Å	Cu K_{α} ; 1.54184	Излучение; λ, Å
20, град	9.088-139.9	20, град
Пределы <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	$-8 \le h \le 8, -10 \le k \le 11,$ $-12 \le l \le 12$	Пределы <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>
Количество отражений: измеренных/независи- мых ($N1$), R_{int} , R_{σ} /с $I \ge 2\sigma(I)$ ($N2$)	6988/2490, 0.0284, 0.0327/2259	Количество отражений: измеренных/независи- мых (<i>N</i> 1), R_{int} , R_{σ}/c $I \ge 2\sigma(I)$ (<i>N</i> 2)
Количество параметров	159	Количество параметров
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ по <i>N</i> 1	0.0387/0.0936	R_1/wR_2 по $N1$
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ по <i>N</i> 2	0.0355/0.0919	R_1/wR_2 по $N2$
S	1.055	S
$\Delta \rho_{min} / \Delta \rho_{max}$, 3 Å ⁻³	-0.24/0.37	$\Delta \rho_{min} / \Delta \rho_{max}$, $\Im Å^{-3}$

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения структуры соединения 1

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

> 176.16 100(2)

7.14552(18) 90, 95, 436(2), 90

832.82(4)

 $0.14 \times 0.12 \times 0.1$ CuK_a; 1.54184

9.664-139.838

0.0367/0.0923

0.0338/0.0902

5560/1562, 0.0253, 0.0251/1412

 $-8 \le l \le 8$

 $-11 \le h \le 11, -15 \le k \le 15,$

1.405 0.872 368.0 $C_{10}H_8O_3$

Моноклинная, $P2_1/c$, 4

9.1938(2), 12.7346(3),

S	1.073
$\Delta \rho_{min} / \Delta \rho_{max}$, э Å ⁻³	-0.20/0.19
7.97 (d , $J = 2.1$ Гц, 1H)	, 7.53 (dd , $J = 8.6$, 2.1 Γ ц,
111) $(01)(J) = 0 \in \Gamma_{T}$	111) 205(a 211) 024xx

120

стили методом колоночной хроматографии (элюент – гексан). Конечный продукт – твердое вещество белого цвета. Выход продукта составил 65%.

Синтез метил-2-гидрокси-5-[(триметилсилил)этинил /бензоата (1). В двугорлую колбу объемом 250 мл поместили 5-иодометилсалицилат (4.00 г, 14.39 ммоль), Pd(PPh₃)₄ (0.16 г, 0.14 ммоль), триметилсилилацетилен (2.54 мл, 17.99 ммоль) и CuI (27 мг, 0.14 ммоль) с добавлением триэтиламина (5 мл) и тетрагидрофурана (30 мл). Смесь перемешивали при 40°С в течение 24 ч в инертной атмосфере (Ar). Полученный раствор промыли водой и экстрагировали хлороформом. После испарения органического растворителя образовалось желтовато-коричневое твердое вещество. Его очистку провели методом колоночной хроматографии (силикагель, элюент – гексан). При испарении гексана были получены кристаллы светло-коричневого цвета (1.1 г, 45%), пригодные для структурного анализа. ¹Н ЯМР-спектроскопия подтвердила строение молекулы 1: ¹H NMR (400 МГц, CDCl₃) δ 10.88 (s, 1 H),

1H), 6.91 (*d*, *J* = 8.6 Гц, 1H), 3.95 (*s*, 3H), 0.24 м.д. (s, 9H).

Синтез метил-2-гидрокси-5-этинилбензоата (2). В коническую колбу объемом 100 мл добавили 28 мл метилового спирта, K₂CO₃ (10 ммоль) и 1.1 г (4 ммоль) метил-2-гидрокси-5-[(триметилсилил)этинил бензоата. Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 12 ч. Затем реакционный раствор отфильтровали и осадок промыли CHCl₃. Полученную смесь промыли водой, экстрагировали CHCl₃, органическую часть осушили с помощью Na₂SO₄. Раствор упарили, при этом удалось найти монокристаллы. Выход составил 0.48 г (61%). ¹Н ЯМР-спектроскопия подтвердила строение молекулы 2: ¹Н NMR (400 МГц, CDCl₃) δ 10.90 (s, 1H), 8.00 (d, J = 2.1 Γμ, 1H), 7.55 (dd, J = $= 8.6, 2.1 \Gamma_{\text{II}}, 1\text{H}, 6.94 (d, J = 8.6 \Gamma_{\text{II}}, 1\text{H}), 3.96 (s, 3\text{H}),$ 2.99 м.д. (s, 1H).

Рентгеноструктурное исследование образцов проведено с использованием монокристального



Рис. 1. Проекция структуры соединения **1** на плоскости: а – *bc*, б – *ac*. Пунктирные линии обозначают водородные связи.

дифрактометра Rigaku XtaLab Synergy-S с детектором HyPix-6000HE (Cu K_{α} , $\lambda = 1.54184$ Å). Температуру съемки 100 К поддерживали с помощью системы Oxford Cryostream 800. ИК-спектры по-

лучены на спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S, в качестве матрицы использовали бромид калия. ¹Н ЯМР-спектроскопия проведена на спектрометре Bruker Avance III 400 МГц.



Рис. 2. ИК-спектр соединения 1.

Первичная обработка экспериментальных данных, поправка на поглощение, введенная при помощи алгоритма SCALE3 ABSPACK, выполнены в пакете программ CrysAlisPro [5]. Структуры соединений 1 и 2 решены с использованием программ Olex2 [6], SHELXT [7] и уточнены в анизотропном приближении смещений для всех атомов, кроме водорода с помощью программы SHELXL [8]. Атомы водорода помещали в геометрически рассчитанные положения и уточняли с использованием модели "наездника" ($U_{iso}(H) = nU_{eq}(C)$, где n = 1.5 для CH₃-групп, n = 1.2 для CH- и CH₂-групп).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджский банк структурных данных (№ 2098429 для 1 и № 2098428 для 2; deposit@ccdc.cam.ac.uk; http:// www.ccdc.cam.ac.uk). Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур соединений 1 и 2 приведены в табл. 1 и 2.

Плоская форма молекул 1 обусловила их упаковку в слоистую структуру (рис. 1). Расстояние между слоями составляет $\sim 3.532(2)$ Å, что несколько больше, чем расстояние между слоями графена в графите (3.35 Å).

Водородные связи в 1 – только интрамолекулярные, между протоном гидроксогруппы и кислородом карбонильной группы. Их длина обу-

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 67 № 3 2022

словлена геометрией молекулы и составляет 1.872(2) Å.

ИК-спектр соединения 1 (рис. 2) хорошо соответствует его структуре. В ИК-спектре отчетливо видна интенсивная полоса валентных колебаний С=С-связей около 2156 см⁻¹, полоса валентных колебаний С–Н-связей четырех метильных групп около 2957 см⁻¹, широкая полоса валентных колебаний О–Н-связей гидроксогрупп около 3119 см⁻¹, слабая полоса валентных колебаний С–Н-связей ароматического ядра около 2895 см⁻¹, сильная полоса валентных колебаний С=О-связей карбонильных групп около 1682 см⁻¹, многочисленные полосы колебаний других групп и связей между 400 и 1650 см⁻¹.

Особенностью упаковки молекул 2 также является формирование слоистой структуры (рис. 3). Расстояние между слоями составляет \sim 3.230(2) Å, что меньше, чем в 1 и в графите. Образование слоев становится возможным благодаря плоской жесткой структуре молекул.

Доминирующим фактором формирования слоев является образование сетки водородных связей. Наиболее прочные водородные связи – интрамолекулярные связи между протоном гидроксогруппы и кислородом карбонильной группы. Ее длина обусловлена геометрией молекулы 2, однако по сравнению с 1 она увеличена и составляет 1.878(2) Å. Удлинение этой связи можно объяснить участием как протона, так и карбонильного кислорода в образовании водородных связей с другими атомами. Связывание соседних молекул



Рис. 3. Структура соединения **2**: а – проекция на плоскость *ac*, б – произвольная проекция. Пунктирные линии обозначают водородные связи.

между собой происходит за счет формирования водородных связей между протоном этинильной группы и атомом кислорода той же карбонильной группы. В этом случае длина связи составляет 2.296(2) Å. Именно эти сравнительно короткие

связи формируют цепочки молекул, а цепочки формируют слои. Кратчайший О…Н-контакт между цепочками молекул составляет 2.619(2) Å, что можно интерпретировать как слабую водородную связь.



Рис. 4. ИК-спектр соединения 2.



Рис. 5. Спектр фотолюминесценции соединения **1** в растворе в хлороформе (*1*) и в твердом состоянии (*2*). Длина возбуждающей волны 369 нм.

Снятие триметилсилильной группы в **2** приводит к появлению в ИК-спектре валентных колебаний (H—C≡C) протона при тройной связи около 3260 см⁻¹ (рис. 4). Интересной особенностью спектра является практически полное исчезновение полосы валентных колебаний С≡С-связи, что может быть обусловлено ее малой полярностью после удаления электродонорной триметилсилильной группы. Снятие триметилсилильной группы выразилось и в резком снижении интенсивности полосы С–Н метильных групп около 3002 см⁻¹. Полоса поглощения ОН-группы около 3142 см⁻¹

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 67 № 3 2022

осталась уширенной. Полоса валентных колебаний С=О-связей карбонильных групп — около 1676 см⁻¹.

Несмотря на то что оба соединения бесцветны, при возбуждении УФ-источником с длиной волны 369 нм, они способны флуоресцировать в голубой области (рис. 5). Максимум эмиссии соединения 1 в твердом состоянии находится около 566 нм, а в растворе в хлороформе — около 500 нм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Успешно проведен синтез метил-2-гидрокси-5-[(триметилсилил)этинил]бензоата и метил-2гидрокси-5-этинилбензоата. Отмечены особенности формирования их структур: слоистая упаковка плоских молекул и сетка водородных связей в метил-2-гидрокси-5-этинилбензоате. Образование слоев в структуре не характерно для такого родственного соединения, как их прекурсор 2-гидрокси-5-йодбензоат [9], образующий стопки молекул, связанные галогенными связями йод-кислород.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-73-20019). Исследование ¹Н ЯМР выполнено в Научном парке СПбГУ "Магнитно-резонансные методы исследования", а дифракционные исследования — в Научном парке СПбГУ "Рентгенодифракционные методы исследования". ИКспектры получены в научно-образовательном центре Нанотехнологий ЮУрГУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Takalo H., Kankare J., Haenninen E. // Acta Chem. Scand. B. 1988. V. 42 (7). P. 448.
- Gomez-Gualdron D.A., Gutov O.V., Krungleviciute V. et al. // Chem. Mater. 2014. V. 26. P. 5632. https://doi.org/10.1021/cm502304e
- Huang N., Wang P., Jiang D. // Nat. Rev. Mater. 2016.
 V. 1. Article 16068. https://doi.org/10.1038/natreymats.2016.68
- Li Y.L., Zee C.-T., Lin J.B. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2020. V. 142 (42). P. 18093. https://doi.org/10.1021/jacs.0c07657
- 5. CrysAlisPro 1.171.41.103a (Rigaku Oxford Diffraction, 2021).
- Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339. https://doi.org/10.1107/S0021889808042726
- Sheldrick G.M. // Acta Cryst. A. 2015. V. 71. P. 3. https://doi.org/10.1107/S2053273314026370
- 8. *Sheldrick G.M.* // Acta Cryst. C. 2015. V. 71. P. 3. https://doi.org/10.1107/S2053229614024218
- 9. CCDC №1403121. Y. Wang, R.M. Strongin, F.R. Fronczek. (2015) Private Communication.

_____ СТРУКТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ __ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.3 + 54.02

СТРУКТУРА И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ((2,9-ДИБРОМДИБЕНЗО[С,PQR]ТЕТРАФЕН-7,14-ДИИЛ)БИС(ЭТИН-2,1-ДИИЛ))БИС(ТРИИЗОПРОПИЛСИЛАНА)

© 2022 г. Д. А. Жеребцов^{1,*}, В. В. Шарутин¹, С. А. Найферт¹, М. А. Полозов¹, Ч. П. Сактхи Дхаран¹, К. Раджакумар¹

> ¹ Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия *E-mail: zherebtsov_da@yahoo.com Поступила в редакцию 19.11.2021 г.

После доработки 20.12.2021 г. Принята к публикации 20.12.2021 г.

Описана кристаллическая структура ((2,9-дибромдибензо[с,pqr]тетрафен-7,14-диил)бис(этин-2,1диил))бис(триизопропилсилана), а также его спектры в видимой и ИК-области и спектры фотолюминесценции. Кристаллическая структура соединения представляет собой упаковку плоских молекул, организованных в стопки благодаря π - π -взаимодействию ароматических ядер.

DOI: 10.31857/S0023476122030274

ВВЕДЕНИЕ

Полициклические соединения имеют важное значение как компоненты полупроводниковых органических приборов и солнечных элементов [1-4]. Одним из перспективных полициклических соединений является ((2,9-дибромдибен-зо[*c,pqr*]тетрафен-7,14-диил)бис(этин-2,1-ди-ил))бис(триизопропилсилан) С₄₆H₅₂Si₂Br₂ (1), отличающийся наличием устойчивых к гидролизу триизопропилсилильных групп. До настоящего времени это соединение не было описано, и его структура была неизвестна. Ближайший аналог, не содержащий атомов брома, был недавно синтезирован и исследован как компонент полевых транзисторов [1].

В работе исследована кристаллическая структура 1, а также оптические спектры в видимой и ИК-области и спектры фотолюминесценции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединение 1 синтезировали из соответствующего хинона подобно известным аналогам [1–4]. Для синтеза 1 использовали 2,9-дибромодибензо[c,pqr]тетрафен-7,14-дион С₂₄H₁₀Br₂O₂ (5.0 г, 0.010 ммоль) и триизопропилсилилацетилен (4.0 г, 0.022 ммоль). Предварительно был синтезирован фениллитий, с помощью которого был приготовлен триизопропилсилилэтиниллитий. К его раствору в тригидрофуране был добавлен хинон, после чего суспензию выдерживали течение 24 ч при комнатной температуре с образованием виннокрасного раствора. Этот раствор был восстановлен раствором $SnCl_2$ в HCl, после чего продукт экстрагировали хлороформом. Темно-красные игольчатые кристаллы **1** выращены из раствора в хлороформе при испарении растворителя. Выход составил 0.4 г, или 5%. При нагревании разлагается выше 330°C без плавления.

Рентгеновские эксперименты выполнены на дифрактометре D8 Quest фирмы Bruker (Мо K_{α} -излучение, $\lambda = 0.71073$ Å, графитовый монохроматор) при 293(2) К. Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки, а также учет поглощения проведены по программам SMART и SAINT-Plus [5]. Все расчеты по определению и уточнению структур выполнены с использованием программ ShelXS [6], ShelXL [7] и Olex2 [8].

ИК-спектр соединения 1 с использованием таблетки КВг регистрировали с помощью спектрометра Shimadzu IRAffinity-1S. УФ-видимые спектры измеряли на спектрофотометре Shimadzu UV-2700. Процессы, происходящие с веществом при нагревании, исследовали с помощью синхронного термического анализатора Netzsch STA 449 F1 Jupiter в атмосфере аргона.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения структуры приведены в табл. 1. Структура расшифро-

Эмпирическая формула	$C_{46}H_{52}Si_2Br_2$
Молекулярная масса	820.88
Температура, К	293
Сингония, пр. гр. Z	Триклинная, $P\overline{1}$, 1
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å	7.726(16), 8.176(13), 18.03(3)
α, β, γ , град	93.39(5), 91.10(8), 110.81(6)
$V, Å^3$	1061(3)
$ ho_{pac4}$, г/см ³	1.284
μ, мм ⁻¹	1.995
<i>F</i> (000)	426.0
Размер кристалла, мм	$0.32 \times 0.13 \times 0.01$
Излучение; λ, Å	$MoK_{\alpha}; 0.71073$
20, град	5.64-55
Пределы hkl	$-9 \le h \le 9, -10 \le k \le 10, \\ -23 \le l \le 23$
Количество рефлексов измеренных ($N1$)/неза- висимых ($I > 2\sigma(I)$) ($N2$)/ R_{int} , R_{sigma}	23627/4811, 0.1110, 0.0781
Количество параметров	232
R_1/wR_2 по $N1$	0.1312/0.1818
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ по <i>N</i> 2	0.0587/0.1478
$S(F^2)$	1.020
$\Delta \rho_{min} / \Delta \rho_{max}$, $\Im / Å^3$	-0.69/0.67

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения структуры 1

вана прямыми методами и уточнена в анизотропном приближении параметров смещений всех атомов, кроме водорода. Позиции атомов водорода были рассчитаны и уточнены с использованием модели наездника. Сведения о кристаллической структуре размещены в Кембриджском банке структурных данных (ССDC № 1910782).

Плоская форма молекул 1 обусловила их стопочную упаковку (рис. 1а). Расстояние между молекулами в стопке составляет ~3.535 Å, что несколько больше, чем расстояние между слоями графена в графите (3.35 Å). Молекулы образуют стопки благодаря перекрытию π - π -систем между ядрами (рис. 1б). Угол между осью стопки и плоскостью молекул составляет 25.6°. Изоструктурный аналог без атомов брома [1] имеет близкие параметры: 3.391 Å и 23.7°. Вид по нормали к плоскости ядра (рис. 16) выявляет относительно слабую степень перекрытия соседних ядер и, соответственно, небольшую энергию π - π -связывания между ядрами. Причиной сравнительно слабого перекрытия, очевидно, является касание триизопропильных радикалов двух соседних молекул.

ИК-спектр соединения 1 (рис. 2) выявил полосу поглощения около 2129 см⁻¹, относящуюся к валентным колебаниям тройных связей, а также серию валентных полос поглощения алифатических С-Н-связей: 2866 (оч. сильн.), 2891 (сильн.), 2926 (сильн.), 2943 (оч. сильн.) и 2957 (сильн.) см⁻¹. Другими отчетливыми полосами поглошения являются 457 (слаб.), 513 (слаб.), 559 (слаб.), 601 (слаб.), 663 (сильн.), 677 (сильн.), 741 (слаб.), 773 (оч. сильн.), 796 (слаб.), 883 (сильн.), 919 (слаб.), 970 (слаб.), 995 (средн.), 1016 (слаб.), 1062 (слаб.), 1072 (слаб.), 1111 (слаб.), 1242 (слаб.), 1366 (слаб.), 1383 (средн.), 1462 (сильн.), 1603 (слаб.) см⁻¹. Отметим, что в кристалле 1 отсутствует полоса валентных колебаний карбонильной группы около 1655 см⁻¹, наблюдаемая в исхолном хиноне.

Видимые спектры поглощения 1 получены в твердом состоянии, а также в растворе в гексане (рис. 3). Интенсивность линий поглощения в растворе монотонно возрастает в ряду длин волн 446, 476 и 507 нм (рис. 3). Эти значения близки к найденным для не содержащего атомов брома аналога в растворе в CH_2Cl_2 : 446, 477 и 511 нм [1]. Спектр поглощения в твердом состоянии в целом подобен спектру в растворе, но хуже разрешен, можно оценить положение лишь главного максимума около 540 нм. Край поглощения находится около 577 нм, что соответствует ширине запрещенной зоны кристалла 2.15 эВ.

Спектры фотолюминесценции получены при возбуждении твердотельным лазером с длиной волны 409 нм. Максимумы фотолюминесценции кристалла 1 в растворе в CHCl₃ и в твердом состоянии находятся около 562 и 654 нм соответственно (рис. 3). Максимум фотолюминесценции имеющего такое же ароматическое ядро 2,9-дибромодибензо[c,pqr]тетрафен-7,14-дион в растворе в ортодихлорбензоле наблюдается около 586 нм.

Синхронный термический анализ позволил определить температуру и теплоту полиморфного перехода соединения 1: 136°С и 5.7 Дж/г (4.7 кДж/моль). Пик плавления на термограмме отсутствует, образец после охлаждения имел вид спеченных зерен. В интервале 120–330°С масса уменьшилась на 12.1 мас. %, что может быть отнесено к сублимации вещества. В интервале 385– 450°С одновременно с потерей массы (по-видимому, из-за выделения HBr и/или пропена) на-



Рис. 1. Кристаллическая структура **1**: а – упаковка в стопки (атомы водорода опущены для ясности), б – вид на молекулы в стопке по нормали к плоскости ядра.

блюдается сильный экзотермический пик, который можно объяснить теплотой полимеризации в кристалле с раскрытием тройных связей. Общая потеря массы при нагревании до 990°С составила 57.2 мас. %, что близко к ожидаемой потере 52.2 мас. % согласно схеме:

$$C_{46}H_{52}Si_2Br_2 = "C_{28}Si_2" + 2HBr + 6C_3H_6 + 7H_2.$$

Элементный анализ с помощью рентгенофлуоресцентного спектрометра позволил подтвердить присутствие кремния в твердом остатке после термического анализа, брутто-формула которого соответствует $C_{97.6}Si_{2.3}Br_{0.1}$. Отметим, что

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 67 № 3 2022



Рис. 2. ИК-спектры **1** (*1*) и 2,9-дибромодибензо[*c,pqr*]тетрафен-7,14-диона (*2*), спектр *2* смещен по ординате на 50%.



Рис. 3. Спектры кристалла 1: поглощения в растворе в гексане (1), фотолюминесценции в растворе в CHCl₃ (2), фотолюминесценции исходного хинона в растворе в ортодихлорбензоле (3), фотолюминесценции в твердом состоянии (4).

этот метод систематически завышает количество легких элементов, в данном случае — углерода.

Согласно рентгенофазовому анализу продукт является аморфным.



Рис. 4. Данные синхронного термического анализа соединения 1.

Работа С.А. Найферта и М.А. Полозова выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 20-33-90094, 20-33-90095). Структурный анализ и спектроскопические исследования проведены в научно-образовательном центре "Нанотехнологии" ЮУрГУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Shu Y., Collis G.E., Dunn C.J. et al. // J. Mater. Chem. C. 2013. V. 1. P. 6299.
- 2. Odom S.A., Parkin S.R., Anthony J.E. // Org. Lett. 2033. V. 5. № 23. P. 4245.

- 3. *Sirven A.M., Garbage R., Qiao Y. et al.* // Chem. Eur. J. 2015. V. 21. № 42. P. 15013.
- 4. Winzenberg K.N., Kemppinen P., Fanchini G. et al. // Chem. Mater. 2009. V. 21. P. 5701.
- Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
- 6. Sheldrick G.M. // Acta Cryst. A. 2008. V. 64. P. 112.
- 7. Sheldrick G.M. // Acta Cryst. C. 2015. V. 71. P. 3.
- Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339.

_____ СТРУКТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ __ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.3 + 54.02

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА 9,10-БИС(ТРИИЗОПРОПИЛСИЛИЛЭТИНИЛ)АНТРАЦЕНА

© 2022 г. Д. А. Жеребцов^{1,*}, Н. В. Сомов², С. А. Найферт¹, М. А. Полозов¹, Ч. П. Сактхи Дхаран¹, К. Раджакумар¹

¹ Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия ² Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

**E-mail: zherebtsov_da@yahoo.com* Поступила в редакцию 19.11.2021 г. После доработки 20.12.2021 г. Принята к публикации 23.12.2021 г.

Описана кристаллическая структура 9,10-бис(триизопропилсилилэтинил)антрацена при 100 и 295 К, а также его спектры в видимой и ИК-области, приведены данные фотолюминесценции и термического анализа. Кристаллическая структура соединения при 100 К описывается пр. гр. *Рbса* с параметрами элементарной ячейки a = 14.841(2), b = 1.4.207(2), c = 30.765(5) Å, тогда как при нагревании до 295 К симметрия структуры повышается с уменьшением числа уникальных атомов углерода. При 295 К структура описывается пр. гр. *Pbcm* с параметрами a = 15.1829(5), b = 15.1981(4), c = 15.1129(7) Å. Между двумя кристаллическими формами можно ожидать существования фазового перехода II рода в интервале 250–295 К. В структуре отсутствуют π - π -взаимодействия ароматических ядер.

DOI: 10.31857/S0023476122030286

ВВЕДЕНИЕ

Полициклические ароматические соединения приобретают важное значение благодаря уникальным свойствам, позволяющим использовать их в качестве компонентов органических светодиодов [1] и транзисторов [2–5]. Одним из известных полициклических соединений является ярко флуоресцирующий 9,10-бис(триизопропилсилилэтинил)антрацен (I), отличающийся наличием устойчивых к гидролизу триизопропилсилильных групп. До настоящего времени была известна лишь структура низкотемпературной модификации, причем без информации о тепловых эллипсоидах [6].

В работе исследована кристаллическая структура I при 100 и 295 К, а также оптические спектры в видимой и ИК-области, приведены данные фотолюминесценции и термического анализа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединение I синтезировано аналогично [1, 3, 4, 7]. Для синтеза использовали антрахинон (4.16 г, 20 ммоль) и триизопропилсилилацетилен (9.2 г, 50 ммоль). Предварительно из бромбензола и лития в диэтиловом эфире был приготовлен фениллитий, с помощью которого получено литиевое производное триизопропилсилилацетилена. К его раствору в тригидрофуране (**ТГФ**) был добавлен раствор антрахинона в ТГФ, полученную смесь перемешивали в течение 4 ч при комнатной температуре до образования оранжевого раствора. Его добавили к раствору $SnCl_2$ (10 мас. %) в HCl (15 мас. %), после чего оранжевый продукт экстрагировали несколькими порциями хлороформа, промыли водой и упарили на роторном испарителе. Выход составил 4.52 г, или 63%.

Монокристаллы вырастили из раствора I в хлороформе при испарении растворителя при 20° С в течение 4 сут. Оранжевые игольчатые кристаллы имели линейные размеры до 1 мм в длину и 0.1 мм в ширину.

Рентгеновские исследования. Структурное исследование монокристалла I проводили на дифрактометре Rigaku XtaLAB Pro MM003 (излучение Mo K_{α} , $\lambda = 0.71073$ Å) при T = 295 и 100 K (фазы 1 и 2 соответственно). Структуры фаз 1 и 2 решены прямыми методами и уточнены методом наименьших квадратов по $|F|^2$ в анизотропном приближении тепловых параметров всех атомов, кроме водорода, с использованием программных комплексов SHELX [8] и WinGX [9]. Атомы водорода помещены в геометрически рассчитанные положения и уточнены в приближении модели наездника с длиной связи С–Н, равной 0.95 Å, и $U_{iso}(H) = 1.5U_{eq}(C).$

Фаза	1	2
Формула	C ₃₆ H ₅₀ Si ₂	C ₃₆ H ₅₀ Si ₂
M	538.94	538.94
Сингония, пр. гр., Z	Ромбическая, Рbст, 4	Ромбическая, <i>Pbca</i> , 8
Т, К	295(2)	100(2)
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å	15.1829(5), 15.1981(4), 15.1129(7)	14.8406(2), 14.2073(2), 30.7647(5)
$V, Å^3$	3487.3(2)	6486.58(16)
D_x , г см ⁻³	1.026	1.104
μ, мм ⁻¹	0.122	0.131
T_{\min}, T_{\max}	0.57646, 1	0.4498, 1
<i>F</i> (000)	1176	2352
Размер кристалла, мм	$0.391 \times 0.255 \times 0.102$	$0.391 \times 0.255 \times 0.102$
Дифрактометр	Rigaku XtaLab MM003 P200K	
Излучение; λ, Å	Mo <i>K</i> _α ; 0.71073 Å	
Тип сканирования		υ
θ, град	2.683-26.362	2.386-26.372
Пределы <i>hkl</i>	$-17 \le h \le 18, -18 \le k \le 8, -18 \le l \le 18$	$-8 \le h \le 18, -17 \le k \le 17, -38 \le l \le 34$
Количество рефлексов измеренных/неза- висимых (<i>N</i> 1)/с $I > 2\sigma(I)$ (<i>N</i> 2), R_{int}	9149/3666/1993, 0.0276	16984/6595/5603, 0.0229
Число уточняемых параметров	222	525
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ по <i>N</i> 1	0.1346/0.326	0.0476/0.1072
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ по <i>N</i> 2	0.088/0.2798	0.0392/0.1022
S	1.1	1.038
$\Delta \rho_{\min} / \Delta \rho_{\max}, \exists \dot{A}^{-3}$	-0.276/0.41	-0.274/0.446
CCDC	2105586	2105584

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, данные экспериментов и результаты уточнения структур фаз 1 и 2

Спектроскопические исследования. ИК-спектр соединения I, диспергированного в KBr, получили с помощью спектрометра Shimadzu IRAffinity-1S. Спектры диффузного отражения в УФ-видимой области и спектры пропускания соединения I были измерены с помощью спектрофотометра Shimadzu UV-2700 в диапазоне длин волн 200– 850 нм.

Термический анализ. Дифференциальную сканирующую калориметрию (**ДСК**) и термогравиметрию (**ТГ**) проводили с помощью синхронного термического анализатора Netzsch STA 449C Jupiter. Образец нагревали в корундовом тигле в атмосфере аргона со скоростью 10 град/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения структуры приведены в табл. 1. Сведения о кристаллических структурах депонированы в Кембриджский банк структурных данных (ССDС № 2105584, 2105586).

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 67 № 3 2022

Отличием структур обеих фаз соединения І является отсутствие **π**-**π**-взаимодействия между антраценовыми ядрами (рис. 1а) вследствие слишком большого объема триизопропилсилильной группы, препятствующей упаковке плоских ароматических ядер в стопки. Вместо этого плоскости соседних молекул ориентированы друг относительно друга под углом ~70°. Данная особенность подобна особенности структуры 7,14бис(триэтилсилил-этинил)-дибензо[b,def]хризена [4]. В обоих случаях между молекулами в кристалле образуются только слабые ван-дер-ваальсовы связи, что сказывается, например, на отнотемпературе сительно низкой плавления соединения I и его хорошей растворимости в органических растворителях.

Атомная структура фазы 2 при температуре 100 К инвариантна относительно пр. гр. *Pbca*. Нагревание до 295 К приводит к повышению симметрии структуры: группа симметрии меняется на *Pbcm*, объем элементарной ячейки уменьшается в 2 раза (табл. 1). Структурный фазовый переход обусловлен тем, что положения нескольких



Рис. 1. Кристаллическая структура соединения **I** при температуре 100 (а, б) и 295 К (в). Атомы водорода и изопропильные радикалы опущены для ясности.

атомов, занимающих при низких температурах общие положения (рис. 1б), становятся частными при более высоких температурах (рис. 1в). Так, два бензольных кольца антраценового ядра становятся зеркально симметричными относительно плоскости, проходящей через положения 9 и 10 антрацена. Также симметричными относительно этой плоскости становятся триизопропильные радикалы. Опубликованные ранее результаты рентгеноструктурного анализа соединения I при температуре 250 К [6] по параметрам элементарной ячейки наиболее близки к результатам, полученным в настоящей работе при температуре 100 К (рис. 2). Можно предполагать, что температура превращения из низкотемпературной в высокотемпературную форму находится между 250 и 295 К. Данное превращение не приводит к разрушению моно-

406



Рис. 2. Разупорядочение атомов в структуре соединения I при 100 (а), 250 [6] (б) и 295 К (в). Позиции атомов с меньшей заселенностью и соответствующие связи показаны полупрозрачными. Атомы водорода опущены для ясности. При 100 и 250 К пр. гр. *Pbca*, при 295 К – *Pbcm*.

кристалла, его можно отнести к переходу порядок-беспорядок.

В определенной ранее при 250 К структуре [6] все атомы учтены в изотропном приближении параметров смещений и сильно разупорядочены (рис. 26). Так, позиции С17, С18, С19 и С17', С18',

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 67 № 3 2022

С19' частично заселены в соотношении 0.847 : 0.153, а позиции С28, С29, С30, С34, С35, С36 и С28', С29', С30', С34', С35', С36' частично заселены в соотношении 0.744 : 0.256.

Атомные структуры при 100 и 295 К содержат меньше разупорядоченных позиций. В структу-



Рис. 3. ИК-спектр соединения I.

ре 1 при 295 К позиции С14*A*, С15*A* и С14*B*, С15*B* разупорядочены с соотношением заселенностей 0.59 : 0.41, позиции С19 и С21 – 0.5 : 0.5 (рис. 2в). В структуре при 100 К разупорядочены всего два атома (рис. 2а): позиции С35*A*, С36*A* и С35*B*, С36*B* частично заняты в соотношении 0.785 : 0.215.

Порошковая дифрактограмма получена с помощью дифрактометра Rigaku Ultima IV (излучение Cu K_{α}) и хорошо совпадает с дифрактограммой, рассчитанной из данных для монокристалла при 295 K.

ИК-спектр соединения I (рис. 3) получен на спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S с использованием таблеток KBr. В спектре наблюдаются две сильные полосы поглощения, относящиеся к тройным связям, а также серия полос поглощения валентных колебаний С-Н-связей: алифатических 2863 (оч. сильн.), 2889 (средн.), 2922 (сильн.), 2941 (оч. сильн.), 2962 (сильн.) и ароматических 3061 см⁻¹ (слаб.). Существование двух полос поглощения тройных связей согласуется с кристаллографической неидентичностью двух этинильных групп. Длины двух тройных связей составляют 1.197 и 1.192 Å, что, очевидно, соответствует полосам 2122 (средн.) и 2147 см⁻¹ (средн.). Кроме этих полос следует отметить ряд полос, трудно интерпретируемых: 420 (слаб.), 446 (средн.), 463 (средн.), 489 (средн.), 505 (средн.),

569 (сильн.), 615 (слаб.), 646 (оч. сильн.), 665 (оч. сильн.), 677 (оч. сильн.), 769 (оч. сильн.), 801 (оч. сильн.), 883 (сильн.), 920 (слаб.), 940 (слаб.), 968 (средн.), 997 (сильн.), 1013 (средн.), 1043 (сильн.), 1072 (средн.), 1148 (слаб.), 1242 (средн.), 1291 (слаб.), 1365 (сильн.), 1377 (оч. сильн.), 1437 (средн.), 1460 (сильн.), 1600 (средн.), 1622 (средн.), 1630 см⁻¹ (средн.).

Видимый спектр кристалла I в диапазоне длин волн 185-850 нм получен в режиме диффузного отражения от таблетки в смеси с BaSO₄, а также в растворе в хлороформе (рис. 4). Интенсивность линий поглощения в растворе монотонно возрастает в ряду 370.5, 390.5, 412.5 и 437.5 нм, причем у самого сильного пика есть плечо около 431.0 нм. а в области более длинных волн наблюдаются слабые уширенные пики около 471 и 504.5 нм. Спектр поглощения в твердом состоянии в целом подобен спектру в растворе, но хуже разрешен и несколько отличается по интенсивности. Можно отметить линии около 371, 393, 412, 437, 495 и 526 нм. Это хорошо совпадает с данными [2, 7]. Край поглошения находится около 624 нм. что соответствует ширине запрещенной зоны кристалла 1.99 эВ.

Спектры фотолюминесценции возбуждали Не-Сd-лазером с длиной волны 325 нм. Интенсивность линий фотолюминесценции быстро


Рис. 4. Спектры соединения I: поглощения в твердом состоянии (1), поглощения в растворе в хлороформе (2), фотолюминесценции в растворе в ортодихлорбензоле (3).



Рис. 5. Термограмма соединения I.

убывает в ряду 479, 508, 544 нм зеркально симметрично спектру поглощения (рис. 4).

На кривой ДСК соединения I не наблюдаются тепловые эффекты в твердом состоянии вплоть до плавления при 203°С (рис. 5). Теплота плавления составляет 48 или 26 кДж/моль. На кривой ТГ при 280°С выявляется потеря массы 1.3 мас. %,

что свидетельствует о высокой устойчивости соединения I к термолизу и испарению как в твердом, так и в расплавленном состоянии. По литературным данным точка плавления соответствует $203-205^{\circ}$ C [10].

Работа Н.В. Сомова выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ

(госзадание № 0729-2020-0058), С.А. Найферта и М.А. Полозова при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 20-33-90094 и 20-33-90095). Элементный и фазовый анализы и микроскопические исследования проведены в научно-образовательном центре "Нанотехнологии" ЮУрГУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Odom S.A., Parkin S.R., Anthony J.E. // Org. Lett. 2003. V. 5. № 23. P. 4245.
- Dai G., Chang J., Luo J. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2016. V. 55. P. 2693.

- 3. Winzenberg K.N., Kemppinen P., Fanchini G. et al. // Chem. Mater. 2009. V. 21. P. 5701.
- Shu Y., Collis G.E., Dunn C.J. et al. // J. Mater. Chem. C. 2013. V. 1. P. 6299.
- 5. *Sirven A.M., Garbage R., Qiao Y. et al.* // Chem. Eur. J. 2015. V. 21. № 42. P. 15013.
- 6. *Anthony J.E., Parkin S.* 2016. CSD Private Communication. CCDC 962668.
- Payne M.M., Parkin S.R., Anthony J.E. // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127. P. 8028.
- 8. Sheldrick G.M. // Acta Cryst. A. 2015. V. 71. P. 3.
- 9. Farrugia L.J. // J. Appl. Cryst. 1999. V. 32. P. 837.
- Jiang X., Rodríguez-Molina B., Nazarian N., Garcia-Garibay M.A. // J. Am. Chem. Soc. 2014. V. 136. P. 8871.

_____ СТРУКТУРА МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ _____ Соединений

УДК 538.915

ИЗУЧЕНИЕ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ СВЯЗЫВАНИЯ ПЕПТИДНЫХ СУБСТРАТОВ В АКТИВНОМ ЦЕНТРЕ ОЛИГОПЕПТИДАЗЫ В ИЗ Serratia proteamaculans МЕТОДОМ MM-GBSA

© 2022 г. Д. Е. Петренко^{1,*}, В. И. Тимофеев^{1,2}, Д. М. Карлинский³, Д. Д. Плащинская^{3,4}, А. Г. Михайлова³, Т. В. Ракитина^{1,3,**}

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

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

³ Институт биоорганической химии им. академиков М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова РАН, Москва, Россия

⁴ Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Россия

*E-mail: dmitry.e.petrenko@gmail.com **E-mail: taniarakitina@yahoo.com Поступила в редакцию 12.05.2021 г. После доработки 26.05.2021 г. Принята к публикации 26.05.2021 г.

Проведены моделирование и термодинамические исследования фермент-субстратных комплексов, состоящих из олигопептидазы B (*OpB*) бактерии Serratia proteamaculans дикого типа (PSP) и ее мутантных форм, содержащих аминокислотные замены Е125А и D649А, которые увеличивают эффективность катализа и изменяют вторичную субстратную специфичность соответственно, и пептидных субстратов GRRG и GKRG, содержащих аргинин в Р1-положении и аргинин или лизин в Р2-положениях соответственно. Свободные энергии связывания пептидных субстратов в активных центрах ферментов, вычисленные методом, представляющим собой комбинацию молекулярной механики и решения обобщенного уравнения Борна (ММ-GBSA), сопоставлены с эффективностями гидролиза (kcat/Km), экспериментально измеренными для соответствующих фермент-субстратных пар. Показано, что свободная энергия связывания в комплексе PSP/GRRG почти в 2 раза больше, чем в комплексе PSP/GKRG, что хорошо коррелирует с повышенной в 2.7 раза эффективностью гидролиза. Аминокислотные замены Е125А и D649А приводили к увеличению свободной энергии связывания в обоих типах комплексов, что соответствовало повышенной по сравнению с PSP дикого типа каталитической эффективности PSP-E125А в отношении обоих субстратов и PSP-D649А в отношении лизинсодержащего субстрата. Полученные результаты показывают, что метод MM-GBSA позволяет прогнозировать специфичность бактериальных ОрВ в отношении пептидных субстратов, а также влияние аминокислотных замен на эффективность гидролиза, поэтому он может быть использован в исследованиях механизмов каталитической активации и при моделировании низкомолекулярных ингибиторов бактериальных ОрВ.

DOI: 10.31857/S002347612203016X

введение

В термодинамике свободной энергией называют количество внутренней энергии системы, которая может быть использована для выполнения работы. Изменение свободной энергии (ΔG) определяет направленность термодинамических процессов и управляет такими молекулярными процессами, как свертывание белков, молекулярные взаимодействия и химические превращения [1]. Таким образом, определение ΔG является одной из важных задач в биомолекулярных исследованиях белков и их комплексов с другими макромолекулами или низкомолекулярными лигандами (кофакторами, субстратами, ингибиторами).

Поскольку экспериментальные измерения термодинамических свойств биомолекулярных систем часто являются дорогостоящими и трудоемкими, точные теоретические расчеты ΔG с помощью методов вычислительной биологии становятся все более востребованными при изучении макромолекулярных комплексов и рациональном дизайне лекарств. В настоящее время наиболее широко используемым инструментом для определения ΔG молекулярных систем являются подходы, основанные на моделировании методами молекулярной динамики (**М**Д), которая позволяет не только моделировать физические процессы, происходящие в системе на атомарном уровне, но и выявлять термодинамические характеристики системы, определяющие ее устойчивость в различных состояниях. Наиболее популярными при вычислении ΔG являются метод, сочетающий использование молекулярной механики и решение уравнения Пуассона—Больцмана (MM-PBSA), и метод, сочетающий использование молекулярной механики и решение обобщенного уравнения Борна (MM-GBSA), поскольку они более точны, чем большинство скоринговых функций молекулярного докинга, но при этом не требуют значительных вычислительных мощностей [2].

Олигопептидазы В (ОрВ), представляющие собой сериновые пептидазы и обладающие трипсиноподобной субстратной специфичностью (КФ 3.4.21.83), найдены в бактериях, паразитических простейших и некоторых растениях [3]. ОрВ относятся к подсемейству S9A семейства пролилолигопептидаз (РОР) [4]. Все представители семейства РОР состоят из С-концевого каталитического α/β-гидролазного домена и N-концевого β-пропеллерного регуляторного домена, ограничивающего доступ высокомолекулярных субстратов к каталитической триаде. Два домена соединены шарнирным участком, что позволяет ферментам переходить из каталитически неактивной (открытой) конформации, в которой домены и аминокислотные остатки каталитической триады разобщены, в каталитически активную (закрытую) конформацию, в которой сами домены и остатки каталитической триады сближены [5].

ОрВ являются известными факторами патогенеза тяжелых паразитарных заболеваний и некоторых бактериальных инфекций [3, 6]. Данные пептидазы также участвуют в защите бактерий от антимикробных пептидов [7]. Эти факты, а также отсутствие *ОрВ* у млекопитающих делает эти ферменты перспективными мишенями для разработки противопаразитарных и антибактериальных препаратов. Моделирование низкомолекулярных ингибиторов требует знания пространственных структур ферментов-мишеней, имеющих каталитически активные конформации, и знания механизмов каталитической активации.

В пространственных структурах бактериальных OpB, полученных на сегодня, фермент находился в переходной конформации, в которой, несмотря на сближение доменов, каталитическая триада была разобщена [8, 9]. Однако структуры закрытых конформаций были получены для ферментов простейших, а также для бактериальных пролилэндопептидаз (**PEP**), относящихся к тому же подсемейству S9A, что и *OpB*; оба типа ферментов были закристаллизованы в комплексах с ковалентно связанными ингибиторами – аналогами переходного состояния [5, 10–12]. Знание пространственных структур *OpB* из лейшмании *Leishmania major* (PDBID 2XE4, [10]) и трипаносомы *Trypanosoma brucei* (PDBID 4BP9, [5]) в ком-

плексах с антипаином, а также бактериальных PEP из Myxococcus xanthus (PDBID 2BKL, [11]) и Aeromonas punctata (PDBID 3IVM, [12]) в комплексах с бензилоксикарбонил-Р/А-пролиналом позволяет моделировать каталитически активные конформации ОрВ бактерий. Однако механизм каталитической активации, предложенный в [5] для *ОрВ* простейших и бактериальных PEP, не может быть автоматически перенесен на ОрВ бактерий, так как в последних необходимые для реализации данного механизма аминокислотные остатки границы между доменами не являются консервативными [13]. Ранее, комбинируя методы молекулярного моделирования и динамики с направленным мутагенезом, проведенным для подтверждения результатов вычислительных методов, были идентифицированы альтернативные аминокислотные детерминанты каталитической активации, находящиеся на границе между доменами OpB из бактерии Serratia proteamaculans (PSP), взятой в качестве модельного бактериального фермента [13, 14].

В настоящей работе с целью изучения прогностической значимости термодинамических расчетов методом MM-GBSA и их применимости для исследования механизма каталитической активации бактериальных ОрВ провели сравнительные исследования модельных фермент-субстратных комплексов, состоящих из PSP дикого типа или мутантных форм данного фермента с измененной активностью и вторичной субстратной специфичностью и тетрапептидов GRRG и GKRG. Рассчитанная методом MM-GBSA свободная энергия связывания пептидных субстратов была сопоставлена с эффективностью катализа, экспериментально измеренной для каждой ферментсубстратной пары. Выявлено, что увеличение ΔG связывания пептида в активном центре олигопептидаз, как правило, коррелирует с повышенной эффективностью катализа, что указывает на применимость метода MM-GBSA для прогнозирования каталитической эффективности бактериальных ОрВ в отношении различных субстратов, а также изучения влияния аминокислотных замен на каталитическую активность.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Построение начальных моделей комплекса. Модель PSP с закрытой конформацией построена как описано в [13], модели комплексов PSP с тетрапептидами GRRG и GKRG — как описано в [15]. Модели комплексов мутантных форм PSP получены с помощью программы PyMol, как описано в [12].

МД-моделирование. Полученные модели олигопептидаз в комплексах с тетрапептидами GRRG и GKRG использованы как стартовые для проведения МД-экспериментов. Для обеих систем моделирование проводили с помощью программы GROMACS 2020.3 [16]. В качестве силового выбрано поле ff14SB с улучшенной точностью моделирования боковых цепей аминокислотных остатков [17]. В качестве модели воды выбрана модель ТІРЗР, как наиболее подходящая для использования с силовым полем ff14SB. Молекула белка была помещена в ячейку в форме параллелепипеда таким образом, чтобы расстояние от молекулы белка до краев ячейки составляло 1.5 нм. Ячейка была заполнена молекулами воды. Кроме того, в каждую из систем было добавлено 0.15 мМ КСІ, а также ионы K⁺ для уравновешивания заряда системы. На первом этапе моделирования для каждой из систем проведена минимизация энергии с шагом 1 фс до максимальной силы 1000.0 кДж/моль⁻¹ нм⁻¹. Далее системы были уравновешены при температуре 298 К и давлении 1 атм путем моделирования в NVT и NTP (100 пс в каждом) соответственно. Температуру и давление в системах контролировали с использованием модифицированного термостата Берендсена [18] и баростата Паринелло-Рахмана [19] с временными константами tau_t = = 0.1 и tau p = 2 пс соответственно. Продуктивное 50 нс МД-моделирование для каждой системы проводили в изотермоизобарическом ансамбле с шагом в 2 фс. Алгоритм LINCS [20] использовали для ограничения водородных связей. Дальние электростатические взаимодействия рассчитывали с использованием схемы суммирования по Эвальду [21]. Ван-дер-Ваальсовы и кулоновские взаимодействия были усечены до 1.4 нм, что является оптимальным для используемого силового поля [17]. Поскольку при моделировании выполнялись периодические граничные условия, были выполнены перецентрирование белковых молекул и их возврат в ячейку моделирования с использованием команды gmxtrjconv программного пакета GROMACS с флагом-pbcnojump.

Расчет энергии взаимодействия тетрапептидных субстратов с ферментами. Для расчета ΔG взаимодействия тетрапептидов GRRG и GKRG с модельными ферментами использовали метод MM-GBSA [22]. Расчет осуществляли с использованием программы gmx_MMPBSA версия v1.4.0 (http://doi.org/10.5281/zenodo.4569307), которая с помощью программного пакета Amber Tools 2020 и программы MMPBSA.py [23] позволяет применять метод MM-GBSA для траекторий, полученных с использованием программного пакета GROMACS. Для расчета ΔG использовали 5000 структур для каждой из смоделированных систем. При вычислениях использовали модифицированную обобщенную модель Борна [24].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Ранее были выявлены заряженные аминокислотные остатки PSP, участвующие в формирова-

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 67 № 3 2022

нии границ между доменами. Замены этих остатков на аланин моделировали активность и вторичную субстратную специфичность фермента [13]. Данные о каталитической эффективности PSP дикого типа и ее мутантных вариантов в отношении п-нитроанилидных субстратов, содержащих остатки аргинина в P1-положениях и остатки аргинина или лизина в P2-положениях, позволяли исследовать прогностический потенциал метода MM-GBSA, основанного на использовании МДэксперимента, для определения изменения свободной энергии [2] и его применимость для исследования механизмов каталитической активации и поиска ингибиторов бактериальных *OpB*.

Метод MM-GBSA позволяет сравнить свободную энергию сольватированной молекулы в двух разных состояниях (связанном и свободном). Величина ΔG при связывании лиганда белком-акцептором может быть рассчитана по формуле

$$\Delta G = \Delta G_{\text{вак}} + \Delta G_{\text{ком}} - (\Delta G_{\text{лиг}} + \Delta G_{\text{рец}}), \qquad (1)$$

где $\Delta G_{\text{вак}}$ — изменение свободной энергии при переходе от несвязанного к связанному состоянию молекул в вакууме, $\Delta G_{\text{ком}}$ — изменение свободной энергии при переходе комплекса из вакуума в раствор, $\Delta G_{\text{лиг}}$ — изменение свободной энергии при переходе лиганда из вакуума в раствор, $\Delta G_{\text{рец}}$ — изменение свободной энергии при переходе лиганда из вакуума в раствор, $\Delta G_{\text{рец}}$ — изменение свободной энергии при переходе акцептора из вакуума в раствор. Три последних параметра определяют энергию сольватации, изменение которой ($\Delta G_{\text{солв}}$) вычисляется путем решения обобщенного уравнения Борна [23, 24] для каждого из трех переходев:

$$\Delta G_{\rm conb} = \Delta G_{\rm end} + \Delta G_{\rm fugp}, \tag{2}$$

где $\Delta G_{3\pi}$ — электростатический, а $\Delta G_{\text{гидр}}$ — гидрофобный вклад в свободную энергию сольватации;

$$\Delta G_{\rm Bak} = \Delta G_{\rm MM} - T\Delta S,\tag{3}$$

где $\Delta G_{\rm MM}$ рассчитывается с помощью молекулярной механики путем усреднения энергий взаимодействия лиганда с белком-акцептором на основе записанных снимков, а $T\Delta S$ – энтропийный фактор, которым можно пренебречь, если требуется сравнить состояния с одинаковой энтропией, например связывание двух лигандов с одним и тем же белком-акцептором.

Впервые такой подход был применен в [22], где использовались расчеты на основе уравнения Пуассона—Больцмана (метод MM-PBSA). Позднее для ускорения расчетов стали использовать обобщенное уравнение Борна [25, 26]. В настоящей работе применен усовершенствованный метод MM-GBSA, разработанный для макромолекул, в котором борновские радиусы масштабируются для учета межузельных пространств между атомными сферами [24, 27].

В качестве белков-акцепторов выбраны PSP дикого типа и мутантные формы фермента PSP-E125A

Таблица 1. Изменения свободной энергии (ΔG) при взаимодействии PSP дикого типа и ее мутантных форм с тетрапептидами GKRG и GRRG

Белки и пептиды	Расчетные значения <i>ΔG</i> , ккал/моль	П-нитро- анилидные субстраты	Эффективности гидролиза* kcat/Km, µM ⁻¹ мин ⁻¹					
		PSP						
GKRG	-16.6 ± 5.1	Z-KR-pNA	162					
GRRG	-29.8 ± 5.7	Z-RR-pNA	431					
ļ	PS	P-E125A	I					
GKRG	-38.3 ± 7.4	Z-KR-pNA	299					
GRRG	-34.6 ± 8.0	Z-RR-pNA	972					
PSP-D649A								
GKRG	-33.0 ± 5.1	Z-KR-pNA	357					
GRRG	-33.5 ± 6.4	Z-RR-pNA	184					

Примечание. Для сравнения приведены значения эффективности гидролиза (kcat/Km) соответствующих п-нитроанилидных субстратов, взятые из [11].

* По данным [11] (0.1 М Трис-HCl, pH 8.0; 2% ДМСО, 25°С).

и PSP-D649A, обладающие повышенной активностью и измененной вторичной субстратной специфичностью соответственно. Известно, что ОрВ, включая PSP, гидролизуют пептидную связь, образованную карбоксильной группой положительных аминокислотных остатков (R или K). находящихся в Р1-положении субстрата. Эффективность гидролиза увеличивается, если предшествующий остаток, занимающий Р2-положение, тоже положительный. Все охарактеризованные ОрВ, включая PSP и PSP-E125A, предпочитают субстраты с остатком аргинина в Р2-положении, тогда как PSP-D649А эффективнее гидролизует субстраты с остатком лизина в Р2-положении. В качестве лигандов использованы тетрапептиды GRRG и GKRG, содержащие остаток аргинина в Р1-положениях и остатки аргинина или лизина в Р2-положениях соответственно. Для всех шести систем проведено МД-моделирование продолжительностью по 50 нс.

Первоначальный анализ траекторий включал в себя расчет среднеквадратичных отклонений (СКО) Сα-атомов от начального положения (рис. 1), изменения радиусов инерции комплексов (рис. 2), а также анализ подвижности отдельных аминокислотных остатков в процессе МДмоделирования (рис. 3).

Из графика на рис. 1а видно, что в случае PSP дикого типа сначала (через 1.5 нс моделирования) величины СКО для обеих систем (комплексы с GRRG и GKRG) стабилизируются на уровне около 0.275 нм, затем (на 6-й нс) опять наблюдается увеличение СКО до 0.35 нм (комплекс с GKRG) и до 0.45 нм (комплекс с GRRG). В конце моделирования (начиная с 43 нс) значения СКО в обеих системах стабилизируются на уровне 0.33 нм. В случае PSP-E125A обе системы стабилизируются на 15 нс, при этом величины СКО составляют 0.29 и 0.42 нм для комплекса с GKRG и GRRG соответственно (рис. 16). Комплекс PSP-D649A/ GKRG стабилизируется на 10 нс при значении СКО 0.31 нм, а комплекс PSP-D649A/GRRG – на 20 нс, СКО 0.36 нм (рис. 1в). Учитывая размер моделируемых комплексов (молекулярная масса PSP 76 кДа), можно сказать, что значения СКО свидетельствуют о высокой устойчивости систем, при этом комплексы с пептидом GKRG немного более стабильны при МД-моделировании.

Рисунки 2а и 2в показывают, что в случае PSP дикого типа и PSP-D649A радиусы инерции обеих систем практически не меняются, находясь в диапазоне от 2.6 до 2.65 нм, что указывает на то, что во время МД-моделирования компактность систем существенно не меняется. Это, в свою очередь, свидетельствует о том, что в процессе моделирования не происходит существенного движения доменов друг относительно друга. В то же время радиус инерции комплекса PSP-D649A/GRRG немного увеличивается, оказываясь в диапазоне 2.65–2.7 нм (рис. 26), что коррелирует с увеличением СКО (рис. 16) и указывает на незначительное расхождение доменов.

Из графиков на рис. 3 следует, что в случае PSP дикого типа и обоих мутантных белков значения среднеквадратичных флуктуаций (СКФ) С α -атомов аминокислотных остатков каталитического домена PSP (С-концевая область белка, начиная с 410 аминокислоты) во всех системах не превышают 0.4 нм. Более высокие (>0.4 нм) значения RMSF С α -атомов наблюдаются только в области петлевых участков пропеллерного домена.

Таким образом, все исследуемые комплексы являются стабильными и позволяют применить метод MM-GBSA для расчета энергии связывания пептидов. Рассчитанные с помощью MM-GBSA изменения свободной энергии при связывании тетрапептидов GRRG и GKRG молекулами PSP дикого типа и мутантными формами фермента приведены в табл. 1.

Из табл. 1 следует, что значение ΔG для комплекса PSP/GRRG примерно в 2 раза больше, чем для комплекса PSP/GKRG, что указывает на более сильное связывание фермента дикого типа с первым пептидом. Это коррелирует с ранее полученными данными о большем количестве межмолекулярных контактов, возникающих между PSP и тетрапептидом с остатком аргинина в P2положении [15]. Полученные в [13, 14] кинетические параметры гидролиза п-нитроанилидных субстратов: Z-RR-pNA и Z-KR-pNA (Z – бензилоксикарбонил), которые можно рассматривать



Рис. 1. Среднеквадратичные отклонения (СКО) Сα-атомов ферментов в комплексах с пептидами GRRG (1) и GKRG (2) в процессе МД-моделирования, вычисленные для PSP дикого типа (а) и мутантных форм PSP-E125A (б) и PSP-D649A (в).

как аналоги тетрапептидов GRRG и GKRG, подтверждают, что PSP гидролизует субстрат с аргинином в P2-положении в 2.7 раза эффективнее, чем с лизином, что указывает на высокую точность расчетов методом MM-GBSA в случае фермента дикого типа.



Рис. 2. Радиусы инерции ферментов в комплексах с пептидами GRRG (1) и GKRG (2) в процессе МД-моделирования, вычисленные для PSP дикого типа (а) и мутантных форм PSP-E125A (б) и PSP-D649A (в).

Наиболее сильное связывание пептидов, исходя из расчетных данных, наблюдается в комплексах PSP-E125A, что коррелирует с более высокими значениями эффективности гидролиза обоих субстратов по сравнению с ферментом дикого типа (табл. 1). В случае субстрата, содержащего лизин в P2-положении, 2.3-кратное усиление связывания в комплексе PSP-E125A/GKRG по сравнению с комплексом PSP/GKRG хорошо коррелирует с 1.8-кратным увеличением эффективности гидролиза в первой фермент-субстратной паре. В случае субстрата, содержащего аргинин в P2положении, увеличение связывания в комплексе PSP-E125A/GRRG по сравнению с комплексом PSP/GRRG составляет только 14%, тогда как каталитическая эффективность мутантного белка в отношении данного субстрата увеличивается в 2.2 раза.

Расчетные энергии связывания пептидов в комплексах PSP-D649A/GKRG и PSP-D649A/GRRG увеличены в 2 раза и на 11% соответственно по сравнению с PSP-содержащими комплексами (табл. 1). В первом случае это хорошо коррелиру-



Рис. 3. Среднеквадратичные флуктуации (СКФ) Сα-атомов аминокислотных остатков ферментов в комплексах с пептидами GRRG (*1*) и GKRG (*2*) в процессе МД-моделирования, вычисленные для PSP дикого типа (а) и мутантных форм PSP-E125A (б) и PSP-D649A (в).

ет с кинетическими данными; каталитическая эффективность PSP-D649A в отношении Z-KR-pNA в 2.2 раза выше, чем у фермента дикого типа. Во втором случае расчетная величина ΔG оказалась выше, чем ожидалось согласно кинетическим данным. В этой связи нельзя не отметить, что для обоих мутантных белков точность предсказания вторичной субстратной специфичности была заметно более низкой, чем для фермента дикого типа. Можно предположить, что при введении мутаций стабилизация оптимальной конформации белка занимает определенное время, и расчет энергии по полной МД-траектории начинается еще до полной стабилизации системы, что и вносит ошибку. В то же время для большинства фер-

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 67 № 3 2022

мент-субстратных пар влияние мутации на величину свободной энергии связывания субстрата в активном центре фермента коррелировало с кинетическими данными.

Таким образом, результаты расчетов изменения свободной энергии при образовании фермент-субстратных комплексов в целом коррелируют с экспериментальными кинетическими данными. Это подтверждает целесообразность использования метода MM-GBSA для виртуальной оценки специфичности бактериальных *OpB* в отношении различных субстратов и изучения влияния аминокислотных замен на каталитическую эффективность ферментов, что в совокупности указывает на перспективность применения данного метода для решения таких задач, как изучение механизма каталитической активации бактериальных *ОрВ* и прогнозирование эффективности низкомолекулярных ингибиторов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-74-20154) в части моделирования, МД-экспериментов и термодинамических расчетов. Сравнительный анализ методов MM-PBSA и MM-GBSA проведен при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Christ C.D., Mark A.E., van Gunsteren W.F. // J. Comput. Chem. 2009. V. 31. P. 1569. https://doi.org/10.1002/jcc.21450
- Wang E., Sun H., Wang J. et al. // Chem. Rev. 2019.
 V. 119. № 16. P. 9478. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00055
- Motta F.N., Azevedo C.S., Neves B.P. et al. // Biochimie. 2019. V. 167. P. 207. https://doi.org/10.1016/j.biochi.2019.10.006
- Polgár L. // Cell. Mol. Life Sci. 2002. V. 59. P. 349. https://doi.org/10.1007/s00018-002-8427-5
- Canning P., Rea D., Morty R.E. et al. // PloS One. 2013.
 V. 8. № 11. P. e79349. https://doi.org/10.1371/journal.pone.0079349
- Coetzer T.H., Goldring J.P., Huson L.E. // Biochimie. 2008. V. 90 P. 336. https://doi.org/10.1016/j.biochi.2007.10.011
- Mattiuzzo M., Gobba C., Runti G. et al. // J. Microbiol. Biotechnol. 2014. V. 24 (2). P. 160. https://doi.org/10.4014/jmb.1310.10015
- Petrenko D.E., Timofeev V.I., Britikov V.V. et al. // Biology. 2021. V. 10. № 10. P. 1021. https://doi.org/10.3390/biology10101021
- 9. *Timofeev V.I., Petrenko D.E., Agapova Y.K. et al.* // Crystals. 2021. V. 11. № 11. P. 1438. https://doi.org/10.3390/cryst11111438
- 10. *McLuskey K., Paterson N.G., Bland N.D. et al.* // J. Biol. Chem. 2010. V. 285. № 50. P. 39249. https://doi.org/10.1074/jbc.M110.156679
- Shan L., Mathews I.I., Khosla C. // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 2005. V. 102. P. 359. https://doi.org/10.1073/pnas.0408286102

- Li M., Chen C., Davies D.R. et al. // J. Biol. Chem. 2010. V. 285. P. 21487. https://doi.org/10.1074/jbc.M109.092692
- Mikhailova A.G., Rakitina T.V., Timofeev V.I. et al. // Biochimie. 2017. V. 139. P. 125. https://doi.org/10.1016/j.biochi.2017.05.013
- Petrenko D.E., Mikhailova A.G., Timofeev V.I. et al. // J. Biomol. Struct. Dyn. 2020. V. 38. № 16. P. 4868. https://doi.org/10.1080/07391102.2019.1692694
- 15. *Agapova Y.K., Talyzina A.A., Zeifman Y.S. et al.* // Crystallography Reports. 2019. V. 64 № 5. P. 758. https://doi.org/10.1134/S106377451905002X
- Abraham M.J., Murtola T., Schulz R. et al. // SoftwareX. 2015. V. 1–2. P. 19. https://doi.org/10.1016/j.softx.2015.06.001
- 17. *Maier J.A., Martinez C., Kasavajhala K. et al.* // J. Chem. Theory. Comput. 2015. V. 11. № 8. P. 3696. https://doi.org/10.1021/acs.jctc.5b00255
- Berendsen H.J.C., Postma J.P.M., van Gunsteren W.F. et al. // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. № 8. P. 3684. https://doi.org/10.1063/1.448118
- Parrinello M., Rahman A. // J. Chem. Phys. 1982. V. 76. № 5. P. 2662. https://doi.org/10.1063/1.443248
- Hess B., Bekker H., Berendsen H.J.C. et al. // J. Comput. Chem. 1997. V. 18. P. 1463. https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-987X(199709)18:12< 1463::AID-JCC4>3.0.CO;2-H
- Darden T., York D., Pedersen L. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 10089. https://doi.org/10.1063/1.464397
- 22. Kollman P.A., Massova I., Reyes C. et al. // Acc. Chem. Res. 2000. V. 33. № 12. P. 889. https://doi.org/10.1021/ar000033j
- 23. *Miller B.R., McGee T.D., Swails J.M. et al.* // J. Chem. Theory Comput. 2012. V. 8. № 9. P. 3314. https://doi.org/10.1021/ct300418h
- 24. Onufriev A., Bashford D., Case D.A. // Proteins. 2004. V. 55. P. 383. https://doi.org/10.1002/prot.20033
- 25. Srinivasan J., Trevathan M.W., Beroza P. et al. // Theor. Chem. Acc. 1999. V. 101. P. 426. https://doi.org/10.1007/s00214990m185
- 26. Still W.C., Tempczyk A., Hawley R.C. et al. // J. Am. Chem. Soc. 1990. V. 112. P. 6127. https://doi.org/10.1021/ja00172a038
- Onufriev A., Bashford D., Case D.A. // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. P. 3712. https://doi.org/10.1021/jp994072s

_____ СТРУКТУРА МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ _____ Соединений

УДК 577.1245: 548.734

РЕЗУЛЬТАТЫ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА БАКТЕРИАЛЬНОЙ НАНОЦЕЛЛЮЛОЗЫ, СИНТЕЗИРОВАННОЙ ПРОДУЦЕНТАМИ *Komagataeibacter xylinus* B-12429 И B-12431 НА ФЕРМЕНТАТИВНЫХ ГИДРОЛИЗАТАХ МИСКАНТУСА И ШЕЛУХИ ОВСА

© 2022 г. Л. А. Алешина^{1,*}, Е. К. Гладышева², В. В. Будаева^{2,**}, Г. Ф. Миронова², Е. А. Скиба², Г. В. Сакович²

¹ Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск, Россия ² Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН, Бийск, Россия *E-mail: alkftt@mail.ru **E-mail: budaeva@ipcet.ru Поступила в редакцию 06.10.2021 г. После доработки 06.10.2021 г. Принята к публикации 17.11.2021 г.

Представлены результаты рентгеноструктурного анализа бактериальной наноцеллюлозы (БНЦ), синтезированной продуцентами *Komagataeibacter xylinus* B-12429 и *Komagataeibacter xylinus* B-12431 на ферментативных гидролизатах мискантуса, шелухи овса и синтетической питательной среды. Методом полнопрофильного анализа установлено, что во всех исследованных образцах БНЦ независимо от продуцента и питательной среды преобладает алломорф Iα, содержание которого колеблется в интервале от 96 до 100%. Определены характеристики надмолекулярной структуры образцов: степень кристалличности, размеры и форма поперечного сечения элементарных фибрилл, а также размер области когерентности (длина) элементарных фибрилл вдоль оси фибриллы.

DOI: 10.31857/S002347612203002X

введение

Бактериальная наноцеллюлоза (**БНЦ**) синтезируется различными бактериями и отличается от растительной целлюлозы структурными характеристиками, в частности преимущественным содержанием алломорфа Іα и высокой степенью кристалличности [1, 2].

Именно преимущественное содержание алломорфа Іα позволяет идентифицировать микробиальное происхождение целлюлозы. Согласно данным [1, 3, 4] этот показатель для БНЦ может варьироваться в одних случаях от 70 до 100%, в других – алломорфы Ια и Ιβ присутствуют в равных пропорциях. Но изменение условий культивирования БНЦ может повлиять на содержание алломорфа Ια, например переход от статического к динамическому режиму биосинтеза, введение в питательные среды особых веществ и обработка ультрафиолетом понижают содержание алломорфа Іα [4]. При культивировании продуцента Komagataeibacter medellinensis на питательных средах из отходов сельского хозяйства содержание алломорфа Іα в образцах БНЦ снижается от 86 до 71% [5], а использование виноградного жмыха

приводит к снижению этого показателя от 72 до 56% [6].

Степень кристалличности (СК) является одним из наиболее важных параметров для описания структуры БНЦ, поскольку определяет физические, химические и механические свойства целлюлозы, конкретизируя области ее применения. Превосходные механические характеристики БНЦ даже во влажном состоянии связывают в первую очередь с высокой СК [1]. Но под действием различных факторов в процессе биосинтеза СК может изменяться. К одному из таких факторов можно отнести состав питательной среды. Например, при культивировании продуцента Komagataeibacter hansenii GA2016 на гидролизных средах с различными источниками углерода показатель СК варьируется от 80 до 92% [7]. Незначительное изменение в питательной среде содержания сырной сыворотки от 54 до 56%, финикового сиропа от 44 до 46%, витамина C от 0 до 0.4% приводит к снижению СК от 56 до 39% [8]. Использование в качестве питательной среды яблочного сока, кешью и гидролизата мелассы для получения БНЦ привело к снижению СК от 87 до

1	1	1
Образец	Продуцент	Питательная среда
1	Komagataeibacter xylinus B-12429	Синтетическая среда ХШ
2	Komagataeibacter xylinus B-12429	Ферментативный гидролизат технической целлюлозы М
3	Komagataeibacter xylinus B-12429	Ферментативный гидролизат технической целлюлозы ПОО
4	Komagataeibacter xylinus B-12431	Синтетическая среда ХШ
5	Komagataeibacter xylinus B-12431	Ферментативный гидролизат технической целлюлозы М
6	Komagataeibacter xylinus B-12431	Ферментативный гидролизат технической целлюлозы ПОО

Таблица 1. Образцы БНЦ, культивированные двумя продуцентами на трех питательных средах

79% по сравнению с синтетической питательной средой [9].

Таким образом, крайне важным является анализ структурных характеристик БНЦ. Это позволит установить условия культивирования БНЦ, необходимые для обеспечения заданного качества целевого продукта.

Для определения структурных характеристик БНЦ в настоящее время используются следующие методы: рентгеноструктурный анализ, твердофазная 13С-ЯМР [4, 10] и ИК-фурье-спектроскопия [10–14]. Все три указанных метода дают согласующиеся между собой результаты при условии, что расчеты СК на основе данных РСА выполняются модифицированным методом Ритвельда с оценкой степени совпадения контуров рассчитанной и экспериментальной рентгенограмм [15], как это было сделано в [16, 17].

Цель настоящей работы — рентгенографические исследования образцов БНЦ, синтезированных двумя разными продуцентами на ферментативных гидролизатах мискантуса и шелухи овса и синтетической питательной среде.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для биосинтеза БНЦ использовали два продуцента из Всероссийской коллекции промышленных микроорганизмов: *Komagataeibacter xylinus* B-12429 и *Komagataeibacter xylinus* B-12431 (Scientific Center "Kurchatov Institute" – Research Institute for Genetics and Selection of Industrial Microorganisms, Россия). Для культивирования данных штаммов использовали питательные среды следующих составов:

– синтетическая среда Хестрина–Шрамма (**XIII**): глюкоза – 2.0%, пептон – 0.5%, дрожжевой экстракт – 0.5%, Na_2HPO_4 – 0.27%, лимонная кислота – 0.115% [18];

– ферментативный гидролизат технической целлюлозы мискантуса (**M**), полученной азотнокислым способом: массовая доля (м.д.) α -целлюлозы – 79.2%, м.д. пентозанов – 2.5%, м.д. кислотонерастворимого лигнина – 1.5%, м.д. золы – 0.2% [19];

ферментативный гидролизат технической целлюлозы плодовых оболочек овса (ПОО), полученной азотнокислым способом: м.д. α-целлюлозы – 94.2%, м.д. пентозанов – 0.8%, м.д. кислотонерастворимого лигнина – 1.2%, м.д. золы – 3.8% [19].

Биосинтез БНЦ на данных питательных средах проводили в следующих условиях: температура – 30° С, продолжительность – 14 сут, статический способ культивирования в климатической камере (Binder-400, Germany).

Промывку образцов БНЦ от компонентов питательной среды и клеток осуществляли поэтапной обработкой раствором 2.0%-ного гидроксида натрия и 0.25%-ным раствором разбавленной соляной кислоты с последующей промывкой дистиллированной водой. Гель-пленки БНЦ высушивали в развернутом состоянии при комнатной температуре.

Синтезированы шесть типов образцов БНЦ, которые приведены в табл. 1. Их дифракционные картины получены с помощью Си K_{α} -излучения в интервале углов рассеяния $2\theta_{Cu}$ от 3° до 145° на дифрактометрах ДРОН-3м и ДРОН-6 (Буревестник, Россия). Шаг по углу рассеяния $2\theta_{Cu}$ составлял 0.1°. Регистрацию рентгенограмм проводили в двух геометриях: на отражение и прохождение (просвет).

Подробно методика расчета СК, размеров областей кристалличности (блоков мозаики, область когерентного рассеяния (**OKP**)) и методика полнопрофильного анализа описаны в [16, 17].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены рентгенограммы исследованных образцов БНЦ, зарегистрированные на отражение и просвет. Для всех шести образцов рентгенограммы, полученные в геометрии на отражение, типичны для БНЦ: на них присутствуют два наиболее интенсивных максимума с индексами (100) и (110) и более слабая линия с индексами (010) [1, 2, 20, 21].



Рис. 1. Область 2θ_{Cu} от 3° до 50° рентгенограмм образцов БНЦ *1*-6, отснятых на отражение и просвет. Указаны индексы отражений для алломорфа Iα.

На рентгенограммах, отснятых на прохождение, самой слабой из этих трех отражений является линия (100). Такое перераспределение интенсивности обусловлено преимущественной ориентацией кристаллитов (текстурой) в образцах [15–17, 22].

Отметим, что на рентгенограммах образцов БНЦ 1–3 в геометрии на отражение наблюдаются слабые линии, обозначенные на рисунке как 1

 $(2\theta_{Cu} = 5.45^{\circ}$ и 5.13° для образцов 1 и 2 соответственно) и 2 $(2\theta_{Cu} \sim 12^{\circ}-12.5^{\circ}$ для всех трех образцов). На рентгенограмме образца 3 отражение, обозначенное цифрой *1* для образцов 1 и 2, размывается, практически сливаясь с фоном. Фазовый анализ, выполненный методом Ритвельда, показал, что эти отражения не относятся ни к одной из известных модификаций целлюлозы.

рентенограммам													
Образец		С, %	<i>a</i> , Å	b, Å	c, Å	$lpha^{\circ}$	β°	γ°	$R_{wp}, \%$	$R_p, \%$	S	Т	{uvw}
1	α	100	6.78(1)	5.92(1)	10.49(3)	117.5(2)	114.4(1)	80.4(5)	9.8	7.7	1.2	0.5	100
2	α	100	6.78(2)	5.92(1)	10.49(3)	117.5(2)	114.4(1)	80.4(4)	9.7	7.1	0.4	0.5	100
3	α	100	6.74(1)	5.93(6)	10.36(1)	117.0(1)	113.0(1)	81.3(1)	7.1	5.4	0.4	0.8	100
4	α	94	6.74(4)	5.90(1)	10.36(7)	117.0(2)	113.0(5)	81.0(1)	17.8	13.4	1.7	0.4	100
	β	6	7.84(1)	8.17(3)	10.30(1)	90	90	96.4(1)				1	
5	α	93	6.74(4)	5.90(1)	10.36(7)	117.0(2)	113.0(5)	81.1(1)	22.6	15.6	4.0	0.4	100
	β	7	7.84(1)	8.17(3)	10.30(1)	90	90	96.4(1)				1	
6	α	94	6.74(4)	5.90(1)	10.36(7)	117.0(2)	113.0(5)	81.1(1)	17.5	12.1	2.9	0.3	100
	ß	6	7.84(1)	8.17(3)	10.30(1)	90	90	96.4(1)				1	

Таблица 2. Параметры элементарной ячейки и факторы недостоверности R_{wp} (весовой профильный) и R_p (профильный), достигнутые в результате расчета методом полнопрофильного анализа по отснятым на отражение рентгенограммам

Примечание. Т – параметр аксиальной текстуры с осью {100}; С – содержание алломорфов Ια и Ιβ.

Известно, что максимум под углом рассеяния $2\theta_{Cu} \sim 5.45^{\circ}$ наблюдался на рентгенограммах образцов БНЦ, синтезированных продуцентом *Gluconacetobacter xylinus* (РТСС 1734) [23] и образца БНЦ, синтезированного на питательной среде, содержащей карбоксиметилцеллюлозу [24]. В первом случае все дополнительные максимумы, наблюдающиеся на рентгенограммах, в [23] отнесены к рассеянию на компонентах питающих сред. Во втором случае [24] природа данного максимума не обсуждалась.

Результаты расчета методом полнопрофильного анализа рентгенограмм, полученных в геометрии на отражение, показали, что структура всех исследованных образцов преимущественно соответствует алломорфу Іα с периодами элементарной ячейки, представленными в табл. 2. Отметим, что большие значения факторов недостоверности для образцов 4—6 обусловлены тем, что преимущественная ориентация зерен в них соответствует двум осям текстуры: {100}и {110} (рис. 2), причем обе текстуры аксиальные. В образцах 1-3 имеет место только аксиальная текстура $\{100\}$. В результате при уточнении контуров рентгенограмм методом Ритвельда с учетом текстуры $\{100\}$ на рассчитанных и экспериментальных рентгенограммах образцов 1-3 практически нет расхождения интенсивностей в области отражений (100) и (110) (рис. 2а). При тех же условиях на рассчитанных и экспериментальных рентгенограммах образцов 4-6 наблюдается заметное различие в интенсивностях линий (110) (рис. 2б), что и приводит к росту значений факторов недостоверности. Имеющиеся в настоящее время программы в этой ситуации не позволяют одновременно учитывать оба варианта текстуры.

Данные табл. 2 показывают, что в образцах, синтезированных продуцентом *Komagataeibacter xylinus* B-12429, содержание алломорфа Ia составляет 100% (без учета вклада компонента, дающего слабые линии 1 и 2). В образцах, синтезированных продуцентом *Komagataeibacter xylinus* B-12431,



Рис. 2. Результаты уточнения профилей рентгенограмм образцов 3 (а) и 5 (б). Неучет текстуры с осью {110} приводит к расхождению в интенсивностях линии (110) рассчитанной и экспериментальной рентгенограмм образца 5 (б).

Образец	1 2			3		4		5		6		
Геометрия съемки	0	pr	0	pr	0	pr	0	pr	0	pr	0	pr
CK, %	76	88	74	75	87	90	94	100	90	100	91	89
(hkl) Ia		D_{hkl} , Å										
100	62	88	63	66	63	121	52	101	54	110	52	60
010	*	51	55	58	88	112	64	106	58	78	78	78
110	62	58	64	64	54	56	62	82	62	64	62	64
$11\overline{4}$	*	90	*	*	*	163	*	161	*	81	*	106

Таблица 3. Результаты расчета степени кристалличности (СК) и размеров областей когерентного рассеяния

Примечание. Указаны индексы отражений на дифрактограммах алломорфа Ia. о – геометрия на отражение, pr – геометрия на прохождение.

* На соответствующей рентгенограмме образца невозможно выделить линию с данными индексами.

наряду с алломорфом І α появляется алломорф І β в количестве ~6%. В обоих случаях содержание алломорфа І α не зависит от состава питательной среды. Известно, что алломорф І α , как правило, является основной фазой БНЦ [1, 2, 25–27].

Таким образом, исследованные образцы, синтезированные продуцентами B-12429 и B-12431, характеризуются отсутствием зависимости содержания в БНЦ алломорфа Iα от состава питательной среды. Этот результат отличается от опубликованных в [5, 6] данных для других продуцентов, что позволяет рекомендовать продуценты B-12429 и B-12431 для биосинтеза БНЦ на альтернативных питательных средах с обеспечением высокого качества метаболитов.

Значения СК и линейные размеры ОКР в направлениях нормалей к отражающим плоскостям приведены в табл. 3. Индексы отражений указаны для целлюлозы Iα, размеры ОКР соответствуют средним значениям, рассчитанным в приближениях Коши и Гаусса.

Различие в значениях СК, определенной из рентгенограмм, отснятых на отражение и просвет, находится на пределе погрешности ($\pm 5\%$) для образца l и не выходит за пределы погрешности для всех остальных образцов. Это позволяет анализировать средние значения СК по данным геометрии на отражение (о) и прохождение (pr).

Из образцов БНЦ 1–3, синтезированных продуцентом В-12429, наибольшую СК (88 \pm 2%) имеет образец 3, синтезированный на ферментативном гидролизате технической целлюлозы ПОО, а наименьшую – (74 \pm 2%) образец 2, синтезированный на ферментативном гидролизате технической целлюлозы М.

Из образцов БНЦ 4–6, синтезированных продуцентом В-12431, наибольшую СК (97 ± 3%) имеет образец 4, синтезированный на синтетической среде ХШ. У образцов БНЦ, синтезированных на ферментативных гидролизатах технической целлюлозы М и ПОО, СК на 2 и 7% ниже соответственно.

Таким образом, в отличие от опубликованных данных: 28% [29], 50% [28], 54% [23], 60% [30], 62% [20], оба использованные в данной работе продуцента обеспечивают очень высокие значения СК: СК образцов БНЦ 1–3 (продуцент В-12429) – 74–88%, СК образцов БНЦ 4–6 (продуцент В-12431) – 90–97%. Отсутствие зависимости СК от состава питательной среды дополнительно обосновывает успешное использование данных продуцентов для синтеза БНЦ высокого качества при удешевлении углеродного источника.

Известно [16, 31, 32], что рассчитанные по ширинам отражений размеры кристаллитов (ОКР) определяются в направлении нормалей к отражающим плоскостям. Следовательно, если плоскость с индексами (*hkl*) параллельна поверхности образца, то D_{hkl} — это размер кристаллита в направлении, перпендикулярном поверхности образца. Плоскостям триклинной структуры алломорфа І α (табл. 2) в моноклинной решетке алломорфа І β ставятся в соответствие следующие направления:

$$\begin{array}{ll} [100]\alpha \rightarrow [1\ 10]\beta; & [010]\alpha \rightarrow [110]\beta; \\ [110]\alpha \rightarrow [100]\beta; & [11\overline{4}]\alpha \rightarrow [001]\beta. \end{array} \end{array}$$

Первым двум направлениям (осям *a* и *b* элементарной ячейки алломорфа I α) соответствуют диагонали основания элементарной ячейки алломорфа I β , а третьему (диагонали основания элементарной ячейки алломорфа I α) – ось *a* элементарной ячейки алломорфа I β . Рассчитанные по ширинам соответствующих отражений величины D_{hkl} определяют размеры и форму поперечного сечения элементарных фибрилл. Направление [114] α (триклинная структура) и соответствующее ему [001] β (моноклинная структура) параллельны оси фибриллы, и рассчитанные по шири-



Рис. 3. Схемы поперечного сечения элементарных фибрилл образцов: 1 (а, г), 2 (б, д), 3 (в, е), 4 (ж, к), 5 (з, л), 6 (и, м), исследованных в геометрии на отражение (а–в, ж–и) и просвет (г–е, к–м). Масштаб в ангстремах соответствует данным табл. 3. В центрах всех схем показана базисная плоскость *ab* элементарной ячейки целлюлозы Іа.

не соответствующих им отражений величины D_{hkl} определяют длину элементарной фибриллы вдоль оси фибрилл (ось *с* элементарной ячейки алломорфа Іβ). Подробно связь между элементарными ячейками алломорфов І α и І β рассмотрена в [16, 31, 32].

На рис. 3 представлены схемы поперечного сечения элементарных фибрилл, построенные на основе данных табл. 3. Проекции структуры алломорфа Iα на плоскость *ab* построены по программе Mercury.

Поперечные размеры элементарных фибрилл, лежащих в плоскости пленки, заметно больше, чем размеры фибрилл, перпендикулярных поверхности, для всех образцов, кроме образца 2 (продуцент В-12429, питательная синтетическая среда ХШ) и образца 6 (продуцент В-12431, питательная среда М) (рис. 36, 3д и 3и, 3м соответственно).

У образцов БНЦ 1–3, синтезированных продуцентом В-12429, размеры и форма поперечного сечения элементарных фибрилл, как параллельных, так и перпендикулярных поверхности образца, зависят от питательной среды. Минимальное поперечное сечение имеют элементарные фибриллы, синтезированные на синтетической питательной среде XШ (образец 1, рис. 3а). При этом размер упорядоченных областей (ОКР) в направлении [010] настолько мал (не больше одного-двух периодов b элементарной ячейки алломорфа I α), что соответствующее отражение на рентгенограмме сливается с фоном.

Необычная форма поперечного сечения для параллельных поверхностей образца 3 элементарных фибрилл (рис. 3е), по всей вероятности, обусловлена в данном случае разбросом как их размеров, так и формы.

У образцов БНЦ 4–6, синтезированных продуцентом В-12431, размеры и форма поперечного сечения элементарных фибрилл, перпендикулярных поверхности образцов (рис. 3ж–3и), практически не зависят от питательной среды. Размеры поперечного сечения элементарных фибрилл, параллельных поверхности образцов (рис. 3к–3м), максимальны для образца, синтезированного на питательной среде ХШ, и минимальны для образца, синтезированного на питательной среде ПОО. Таким образом, только для образцов 2 и 6 поперечные размеры элементарных фибрилл практически не зависят от направления в решетке алломорфа Iα и от ориентации кристаллитов относительно поверхности образцов.

Длина элементарных фибрилл, т.е. длина упорядоченной области (OKP) элементарных фибрилл оценивается по ширине отражения (11 $\overline{4}$). Для кристаллитов, направление которых перпендикулярно поверхности образцов, размеры OKP вдоль оси фибриллы (длина элементарных фибрилл) практически невозможно определить, так как при регистрации рентгенограммы в геометрии на отражение линия (11 $\overline{4}$) перекрывается с более интенсивными по сравнению с ней отражениями.

Длина элементарных фибрилл (направление [114], параллельное поверхности) образцов 1 и 3, синтезированных продуцентом В-12429 на питательных средах XШ и ПОО, составляет 90 и 163 Å соответственно.

Образец 2 выпадает из общей картины: размер ОКР в направлении $[11\overline{4}]$, параллельном поверхности образцов, оказывается предельно мал, т.е. не превышает периода элементарной ячейки алломорфа І α .

Длина элементарных фибрилл в направлении [114], параллельном поверхности образцов 4—6, максимальна для образца 4, синтезированного продуцентом B-12431 на питательной среде XШ (163 Å), и минимальна для образца 5, синтезированного на питательной среде для ферментативного гидролизата M (81 Å).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что в образцах, синтезированных продуцентом В-12429, независимо от питательной среды содержание алломорфа Іα практически 100%, а в образцах, синтезированных продуцентом В-12431, содержание алломорфа Іα на 6-7% меньше за счет появления алломорфа І β . СК образцов БНЦ, синтезированных продуцентом В-12431, выше, чем для образцов БНЦ, синтезированных продуцентом В-12429 (90-97 и 74-88% соответственно). В целом, несмотря на обнаруженные различия между образцами, синтезированная в работе БНЦ характеризуется высокими значениями содержания алломорфа Іα (от 93 до 100%) и степени кристалличности (от 74 до 100%). Наиболее однородными по размерам и форме поперечного сечения элементарных фибрилл оказались образцы, синтезированные продуцентом В-12429 на ферментативном гидролизате М и продуцентом В-12431 на питательной среде ПОО. Длина элементарных фибрилл для образ-

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 67 № 3 2022

цов, синтезированных обоими продуцентами, зависит от питательной среды.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (проект № 17-19-01054). Работа по биосинтезу БНЦ выполнена на оборудовании Бийского регионального центра коллективного пользования СО РАН (ИПХЭТ СО РАН, г. Бийск, Россия).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Urbina L., Corcuera M.A., Gabilondo N. et al. // Cellulose. 2021. V. 28. P. 8229. https://doi.org/10.1007/s10570-021-04020-4
- Gregory D.A., Tripathi L., Fricker A. T.R. et al. // Mater. Sci. Eng. R. 2021. V. 145. P. 100623. https://doi.org/10.1016/j.mser.2021.100623
- Campano C., Balea A., Blanco A., Negro C. // Cellulose. 2016. V. 23. P. 57. https://doi.org/10.1007/s10570-015-0802-0
- Meza-Contreras J.C., Manriquez-Gonzalez R., Gutierrez-Ortega J.A., Gonzalez-Garcia Y. // Carbohyd. Res. 2018. V. 461. P. 51. https://doi.org/10.1016/j.carres.2018.03.005
- Molina-Ramírez C., Castro C., Zuluaga R., Gañán P. // J. Polym. Environ. 2018. V. 26. P. 830. https://doi.org/10.1007/s10924-017-0993-6
- Velásquez-Riaño M., Bojacá V. // Cellulose. 2017. V. 24. P. 2677. https://doi.org/10.1007/s10570-017-1309-7
- Güzel M., Akpinar Ö. // Int. J. Biol. Macromol. 2020. V. 162. P. 1597. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.08.049
- Raiszadeh-Jahromi Y., Rezazadeh-Bari M., Almasi H., Amiri S. // J. Food Sci. Technol. 2020. V. 57. P. 2524. https://doi.org/10.1007/s13197-020-04289-6
- Souza E.F., Furtado M.R., Carvalho C.W.P. et al. // Int. J. Biol. Macromol. 2020. V. 146. P. 285. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.12.180
- 10. *Kljun A., Benians T.A.S., Goubet F. et al.* // Biomacromolecules. 2011. V. 12. № 11. P. 4121. https://doi.org/10.1021/bm201176m
- Atykyan N., Revin V., Shutova V. // AMB Expr. 2020.
 V. 10. P. 84. https://doi.org/10.1186/s13568-020-01020-8
- Park S., Baker J.O., Himmel M.E. et al. // Biotechnol. Biofuels. 2010. V. 3. P. 10. https://doi.org/10.1186/1754-6834-3-10
- Kruer-Zerhusen N., Cantero-Tubilla B., Wilson D.B. // Cellulose. 2018. V. 25. P. 37. https://doi.org/10.1007/s10570-017-1542-0
- Revin V.V., Dolganov A.V., Liyaskina E.V. et al. // Polym. 2021. V. 13. № 9. P. 1422. https://doi.org/10.3390/polym13091422
- French A.D. // Cellulose. 2014. V. 21. P. 885. https://doi.org/10.1007/s10570-013-0030-4
- 16. *Aleshina L.A., Gladysheva E.K., Budaeva V.V. et al.* // Crystallography Reports. 2018. V. 63. № 6. P. 955. https://doi.org/10.1134/S1063774518050024

- Torlopov M.A., Mikhaylov V.I., Udoratina E.V. et al. // Cellulose. 2018. V. 25. P. 1031. https://doi.org/10.1007/s10570-017-1624-z
- Hestrin S., Schramm M. // Biochem. J. 1954. V. 58. P. 345.
- 19. *Kashcheyeva E.I., Gismatulina Y.A., Budaeva V.V. //* Polym. 2019. V. 11. № 10. P. 1645. https://doi.org/10.3390/polym11101645
- Lopes T.D., Riegel-Vidott I.C., Grein A. et al. // Int. J. Biol. Macromol. 2014. V. 67. P. 401. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2014.03.047
- Lee C.M., Gu J., Kafle K. et al. // Carbohyd. Polym. 2015. V. 133. P. 270. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.06.091
- Bohn A., Fink H.P., Ganster J., Pinnow M. // Macromol. Chem. Phys. 2000. V. 201 (15). P. 1913. https://doi.org/10.1002/1521-3935(20001001)201: 15<1913::AID-MACP1913>3.0.CO;2-U
- 23. Monammadkazemi F., Doodthoseinik K., Azin M. // Cell. Chem. Technol. 2015. V. 49 (5–6). P. 455.
- Huang H.-Ch., Chen L.-Ch., Lin Sh.-B. et al. // Bioresource Technol. 2010. V. 101. № 15. P. 6084. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.03.031

- 25. Huang Y., Zhu C., Yang J. et al. // Cellulose. 2014. V. 21. P. 1. https://doi.org/10.1007/s10570-013-0088-z
- 26. *Vanderhart D.l., Atalla R.H.* // Macromolecules. 1984. V. 17. P. 1465.
- 27. *Wang J., Tavakoli J., Tang Y.* // Carbohyd. Polim. 2019. V. 219. P. 63.
- https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.05.008
 28. *Revin V., Liyaskina E., Nazarkina M. et al.* // Braz. J. Microbiol. 2018. V. 49. P. 151.
- https://doi.org/10.1016/J.BJM.2017.12.012
 29. Goelzer F.D.E., Faria-Tischer P.C.S., Vitorino J.C. // Mater. Sci. Eng. C – Bio S. 2009. V. 29. № 2. P. 546. https://doi.org/10.1016/j.msec.2008.10.013
- Cavka A., Guo X., Tang S.J. // Biotechnol. Biofuels. 2013. V. 6. P. 25. https://doi.org/10.1186/1754-6834-6-25
- 31. *Khandelwal M*. Structure and processing of fibrous cellulose: bacterial and ascidian material (doctoral thesis). University of Cambridge, 2013.
- Cheng K., Catchmark J., Demirci A. // J. Biol. Eng. 2009. V. 3. № 12. P. 1. https://doi.org/10.1186/1754-1611-3-12

_____ ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА __ КРИСТАЛЛОВ

УДК 548.55, 54.03, 548.736

НЕКОТОРЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРАВЫХ И ЛЕВЫХ КРИСТАЛЛОВ СЕМЕЙСТВА ЛАНГАСИТА И ИХ СТРУКТУРНАЯ ОСНОВА

© 2022 г. А. Ф. Константинова¹, Т. Г. Головина^{1,*}, А. П. Дудка¹, Н. Л. Сизова¹

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

**E-mail: tatgolovina@mail.ru* Поступила в редакцию 01.12.2021 г. После доработки 21.12.2021 г. Принята к публикации 24.12.2021 г.

Проведено сравнение некоторых оптических и механических свойств ряда кристаллов семейства лангасита. Показано, что структурной основой оптической активности являются области электронной плотности в виде спиралей, закрутка которых для правых и левых кристаллов противоположна. Для некоторых кристаллов семейства лангасита рассчитаны характеристические поверхности модуля Юнга и объяснено различие между ними с точки зрения структуры. Для пяти кристаллов рассмотрена анизотропия разрушения при индентировании по Берковичу плоскости базиса (0001). Показано, что кристаллографические трещины, прямые и выходящие точно из углов отпечатков, получаются при поворотах индентора через 60° из положения, в котором углы индентора совпадают с направлениями $\langle \bar{1}010 \rangle$. Показаны структурная основа пьезоэлектричества лангаситов и разница в пьезоэлектрических свойствах между правыми и левыми кристаллами, которая важна при изготовлении пьезоэлектрических устройств.

DOI: 10.31857/S0023476122030109

введение

Кристаллы семейства лангасита (пр. гр. *P*321) изучаются с начала 1980-х годов [1, 2] и привлекают внимание специалистов как перспективные пьезоэлектрические материалы, особенно для высокотемпературного применения. По сравнению с традиционными материалами (пьезокерамикой и кварцем), применяемыми в датчиках физических величин, монокристаллы семейства лангасита имеют ряд преимуществ: термостабильность пьезоэлектрических характеристик, отсутствие пироэлектрического эффекта и фазовых переходов ниже температуры плавления.

В последние годы большой интерес привлекли соединения этого семейства, которые являются мультиферроиками [3–5]. Для того чтобы к пьезосвойствам лангаситов добавилось возможное магнитное упорядочение, необходимо вырастить кристаллы с магнитными катионами, что удалось сделать сравнительно недавно [5, 6]. В частности, было обнаружено, что в лангаситах, содержащих ионы железа в позициях 3f, наблюдается антиферромагнитное упорядочение с температурой Нееля T_N около 30 K [7, 8]. Структурной основой магнитного упорядочения является геликоид из магнитных атомов в позиции 3f. При любом катионном заполнении этот геликоид определяет хиральность и оптическую активность лангаситов [9, 10].

В настоящей работе проведено сравнение некоторых оптических и механических свойств ряда кристаллов семейства лангасита: $La_3Ga_5SiO_{14}$ (LGS), $La_3Ta_{0.5}Ga_{5.5}O_{14}$ (LTG), $La_3Nb_{0.5}Ga_{5.5}O_{14}$ (LNG), $La_3Ta_{0.25}Ga_{5.25}Si_{0.5}O_{14}$ (LTGS), $La_3Ta_{0.25}Zr_{0.5}Ga_{5.25}O_{14}$ (LTZG), $Ca_3Ga_2Ge_4O_{14}$ (CGG), $Sr_3Ga_2Ge_4O_{14}$ (SGG), $Ca_3TaGa_3Si_2O_{14}$ (CTGS), $Sr_3TaGa_3Si_2O_{14}$ (STGS). Показана разница между правыми и левыми кристаллами в проявлении оптической активности, величинах модуля Юнга, пьезоэлектрических свойствах.

ОПТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ КРИСТАЛЛОВ СЕМЕЙСТВА ЛАНГАСИТА

Оптическая активность наблюдается в 18 классах симметрии, из которых 11 классов обладают энантиоморфизмом, т.е. существуют в двух модификациях (правая и левая), являющихся зеркальными отражениями друг друга. К этим классам относятся примитивные (1, 2, 3, 4, 6, 23) и аксиальные (222, 32, 422, 622, 432) кристаллы [11].

КОНСТАНТИНОВА и др.



Рис. 1. Вращение плоскости поляризации света ρ_x, ρ_z и гирационные поверхности для кристалла CGG (a); спирали электронной плотности в направлении оптической оси для CGG (б).

Удельное вращение плоскости поляризации света параллельно (z) и перпендикулярно (x) оптической оси определяется выражениями [12]:

$$\rho_z = \frac{\pi g_{33}}{\lambda \overline{n}}, \quad \rho_x = \frac{\pi g_{11}}{\lambda \overline{n}}, \tag{1}$$

где g_{ij} — компоненты псевдотензора гирации, \bar{n} — средний показатель преломления, λ — длина волны. Вращение плоскости поляризации света в произвольном направлении без учета двупреломления характеризуется поверхностью гирации [12].

Покажем различия характеристик оптической активности для правых и левых кристаллов семейства лангасита (рис. 1).

В [13] выявлено, что в правых кристаллах семейства лангасита $\rho_z < 0$, $\rho_x > 0$ (рис. 1а). Структурной основой такой анизотропии оптической активности кристаллов являются области электронной плотности в виде спиралей (рис. 16) [9].

Если моделировать атомы точками, то между ними можно провести большое количество соединительных линий, в том числе составляющих спирали любого знака. Для правильного определения знака спиралей необходимо использовать результаты структурного анализа и изображать атомы с учетом их реальных смещений из положения равновесия, возможного разупорядочения или даже расщепления. На рис. 16 для правого кристалла CGG приведена модель с расщеплением кислорода (видны светлые вставки в эллипсоидах атомных смещений), для левого кристалла показана модель без расщепления. Потенциальные соединительные линии между атомами определяются наклоном и ориентацией эллипсоидов атомных смещений. В лангаситах такие линии соединяют атомы разных химических сортов (катионы и анионы), в этом состоит отличие данных кристаллов от кристаллов, имеющих винтовые оси симметрии, которые преобразуют и связывают координаты каждого конкретного атома своего сорта. Несмотря на отсутствие жесткого закона преобразования координат атомов, соединительные линии в лангаситах приближены к спиралям, так как имеются атомы, почти равноудаленные от осей спиралей и разнесенные по координатам соответствующим образом.

Эти спирали имеют разную закрутку в направлениях параллельно и перпендикулярно оптической оси. В правых кристаллах в направлении



Рис. 2. Зависимости вращения плоскости поляризации света от двупреломления для правых (снизу, $\rho_z < 0$) и левых (сверху, $\rho_z > 0$) кристаллов семейства лангасита.

оптической оси спирали правые (рис. 1б), а в перпендикулярном направлении — левые. Принципиально важно, что по данным структурного анализа для левых кристаллов направления закрутки спиралей меняются на противоположные, а по данным оптических измерений такой переход меняет физические свойства кристаллов, т.е. вращение плоскости поляризации света в любом направлении меняет знак (рис. 1а).

В [13] показана зависимость вращения плоскости поляризации света от двупреломления для ряда кристаллов семейства лангасита. На рис. 2 представлены зависимости для правых и левых кристаллов. Кристаллы, исследуемые в настоящей работе, показаны кружками, четыре кристалла, рассмотренные в [13], – квадратиками. Из рисунка видно, что зависимость $\rho(\Delta n)$ приблизительно аппроксимируется прямой линией. В [13] проведен расчет показателей преломления и оптической активности по программе WinOptAct [14, 15] и получено хорошее соответствие с экспериментальными результатами там, где они есть, и с расчетами показателей преломления методом молекулярной рефракции [16].

МОДУЛЬ ЮНГА ДЛЯ КРИСТАЛЛОВ СЕМЕЙСТВА ЛАНГАСИТА

Рассмотрим кристаллическую пластинку, вырезанную произвольно относительно кристаллографических направлений. Нормаль к этой пластинке обозначим единичным вектором $\mathbf{l} = (l_1, l_2, l_3)$. Модуль Юнга *E* для пластинки, вырезанной из правого (знак "+") или левого (знак "-") кристаллов класса симметрии 32, можно рассчитать по формуле [17]:

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

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

где угол φ отсчитывается от оси *a*, угол θ – от оси *c* (оптической оси). Здесь s_{ij} – коэффициенты упругой податливости кристалла. Для правого и левого кристаллов величины s_{14} имеют разные знаки, а знаки остальных компонент s_{ij} не меняются [18].

С помощью выражения (2) рассчитаны характеристические поверхности модуля Юнга для правых и левых кристаллов семейства лангасита: LGS, LTG, LNG, CTGS, STGS, CGG, SGG. Для расчета использовали значения s_{ii} кристаллов CGG, SGG, взятые из [19], для остальных кристаллов коэффициенты s_{ii} получены согласно [17] из коэффициентов упругой жесткости с_{іі}, приведенных в [20]. Для шести кристаллов на рис. 3 показаны примеры полученных поверхностей и их сечений плоскостями $\{01\overline{1}0\}, \{\overline{1}2\overline{1}0\}$ и $\{1\overline{2}10\},$ параллельными оптической оси. Видно, что сечения плоскостями {0110} симметричны относительно оптической оси (т.е. значения модуля Юнга не меняются при отклонении от оптической оси на углы $-\theta$ и $+\theta$), а плоскостями { $\overline{1}2\overline{1}0$ } и $\{1\overline{2}10\}$ – асимметричны. Отметим, что для кристаллов CTGS и STGS разница между значениями модуля Юнга в плоскостях $\{01\overline{1}0\}, \{\overline{1}2\overline{1}0\}$ и $\{1\overline{2}10\}$ заметно менее выражена, чем для остальных рассмотренных кристаллов. Особенно это касается кристалла CTGS – для него полученная характеристическая поверхность близка к поверхности вращения.

Если сравнивать пары кристаллов CTGS и STGS, CGG и SGG, то в каждой паре для кри-

КОНСТАНТИНОВА и др.

Правые кристаллы семейства лангасита



Рис. 3. Характеристические поверхности модуля Юнга $E(\Gamma\Pi a)$ и их сечения плоскостями, параллельными оптической оси ($\{01\overline{1}0\}$ – сплошная линия, ($\overline{1}2\overline{1}0$) – пунктир, ($1\overline{2}10$) – точки), для кристаллов семейства лангасита.

сталла со Sr различие значений модуля Юнга в разных плоскостях, параллельных оптической оси, более выражено, чем для кристалла с Ca.

Для кристаллов LGS и LTG получаемые картинки очень похожи (рис. 3), для LNG картинки аналогичны (на рисунке не приведены).

Указанные особенности анизотропии модуля Юнга имеют следующее структурное обоснование. С точки зрения атомной структуры кристалл СТGS наиболее упорядочен среди всех лангаситов [21] и дает самые совершенные дифракционные картины. При этом образцы СТGS имеют анизотропную механическую твердость (сферические образцы, необходимые для прецизионного структурного анализа, сделать из них не получается) и ангармонизм в смещениях атомов, которые заселяют свои позиции на 100%. Замена Са на более крупный Sr снижает совершенство кристалла со Sr по сравнению с кристаллом с Са [22].

Кристаллы LGS, LTG и LNG являются "близнецами" с точки зрения структуры, особенно LTG и LNG. Для последних установлена близость их пьезоэлектрических характеристик [23]. Проведенные расчеты показывают, что их упругие свойства также близки.

АНИЗОТРОПИЯ РАЗРУШЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ СЕМЕЙСТВА ЛАНГАСИТА

В [24] проведено исследование анизотропии разрушения при индентировании по Берковичу [25] плоскости базиса (0001) правого кристалла LGS. Индентор Берковича представляет собой алмазную пирамиду с основанием в виде равностороннего треугольника. Грани пирамиды образуют с ее осью угол 76°54'. Такой индентор выбран потому, что его симметрия совпадает с симметрией плоскости базиса кристаллов семейства лангасита, имеющей тройную поворотную ось. Полученные результаты интерпретированы с помощью структурной модели мультиячейки [26]. В настоящей работе исследования с помощью индентирования по Берковичу выполнены для пяти правых кристаллов семейства лангасита: LGS, LTG, LTGS, LTZG, CGG.

Для исследования анизотропии разрушения плоскости (0001) получены картины индентирования при разных положениях индентора Берковича при нагрузке P = 100 г. В начальной установке углы индентора направлены по [1010], [0110], [1100], далее положения этих углов меняли с шагом 30°. Для всех исследованных кристаллов выявлено, что отпечатки, при которых трещины прямые и выходят точно из углов индентора (т.е. являются "кристаллографическими"), получаются через 60° в шести направлениях [1010], [0110],



Рис. 4. Примеры отпечатков индентора на плоскости базиса (0001) для правых кристаллов семейства лангасита: а – диагонали индентора совпадают с направлениями [1010], [0110], [0110], [1100], [0110], [1100]; б – пример отпечатков для LGS при поворотах индентора через 30°.

[1100], [1010], [0110], [1100] (рис. 4а). Если поворачивать на другие углы, трещины выходят не точно из углов индентора и не параллельны биссектрисам этих углов. На рис. 46 показаны примеры отпечатков индентора при его поворотах с разницей в 30° для кристалла LGS [24]. Видно, что при отклонении на $\pm 30^{\circ}$ (правый и левый рис. 46 соответственно) от направлений, при которых трещины идут параллельно биссектрисам углов индентора (в центре рис. 46), трещины отклоняются от биссектрис углов в разные стороны. Для остальных исследованных лангаситов трещины возникают аналогичным образом.

Прецизионные структурные исследования около двух десятков кристаллов семейства лангасита привели к общему выводу, что независимо от химического состава и наличия смешанных атомных позиций все кристаллы имеют характерные особенности в разупорядочении атомных позиций. Новые результаты по измерению анизотропии разрушения показывают, что предположение [24] о том, что трещины идут в направлении смешанной катионной позиции, является неполным, хотя и справедливым в случае LGS. Реально трещины идут в направлении жесткого 2d-тетраэдра на оси 3, который и в LGS, и во многих других кристаллах семейства лангасита имеет смешанное заселение. Следовательно, образец кристалла состоит из микрообластей, элементарные ячейки в которых имеют разную структуру [26]. Микрообласти могут быть изначально повернуты друг относительно друга на 60° вслед за разворотом 2d-тетраэдров на 60° , 120° , ..., что практически не нарушает трансляционную симметрию.

При приложении давления в указанных характерных направлениях в образце эти микрообласти раздвигаются как целое с наименьшими механическими разрушениями собственно элементарных ячеек. Это следствие строения именно кристаллов семейства лангасита — наличие малого жесткого тетраэдра на тройной оси симметрии и рыхлая остальная структура, которая подстраивается под жесткий тетраэдр.

ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРАВЫХ И ЛЕВЫХ КРИСТАЛЛОВ

Пьезоэлектрический эффект состоит в том, что под действием механического напряжения (деформации) в кристалле возникает электрическая поляризация [17, 27]:

$$P_i = d_{ikl}\sigma_{kl}.$$
 (3)

Здесь σ_{kl} — механическое напряжение, d_{ikl} — компоненты тензора пьезомодулей, i, k, l = 1, 2, 3. Величины d_{ikl} обычно принято записывать с двумя индексами в виде d_{ik} , тогда i = 1, 2, 3, k = 1, 2, ..., 6 [17, 27]. Пьезоэлектрический эффект наблюдается в 20 классах симметрии.

Существует также обратный пьезоэлектрический эффект, когда при приложении к кристаллу электрического поля в нем появляется механическая деформация [17, 27]:

$$\varepsilon_{ik} = d_{ikl} E_l, \tag{4}$$

где *ε*_{*ik*} – компоненты тензора деформации.



Рис. 5. Указательные поверхности продольного пьезоэлектрического эффекта для правых и левых кристаллов класса 32 и их сечения плоскостью *XY*.

В кристаллах семейства лангасита и кварца (класс 32) есть два ненулевых пьезомодуля: d_{11} и d_{14} . Знаки пьезомодулей зависят от выбора стандарта системы координат [28] и противоположны в правом и левом кристаллах.

В кристаллах класса 32 присутствуют одна ось третьего порядка и три нормальные к ней полярные оси второго порядка, расположенные под углом 120° друг к другу. Не имеется ни плоскостей симметрии, ни центра инверсии. Электрическими осями в кристаллах класса 32 являются их полярные оси 2. Перпендикулярно электрическим осям и оптической оси расположены так называемые "механические" оси. Обычно систему координат выбирают так, чтобы ось X совпадала с одной из полярных осей 2, а ось Y— с одной из "механических" осей.

Тензор пьезомодулей *d*_{ikl} является тензором третьего ранга и не может быть представлен единственной характеристической поверхностью. Но можно показать такую поверхность для продольного пьезоэлектрического эффекта. Предположим, что на поверхность пластинки, вырезанной из кристалла перпендикулярно произвольному

направлению X', действует нормальное напряжение растяжения σ'_{11} . При этом возникает поляризация во всех направлениях. Продольная компонента поляризации, параллельная направлению X', определяется выражением [27]:

$$P_1' = d_{111}' \sigma_{11}', \tag{5}$$

где $d'_{111} = l_{1i}l_{1j}l_{1k}d_{ijk}$, $l_{11} = l_1$, $l_{12} = l_2$, $l_{13} = l_3$ – направляющие косинусы X'.

Величина $r = d'_{111}$ определяет поверхность продольного пьезоэффекта, для которой длина каждого радиус-вектора пропорциональна заряду, возникающему на поверхности пластинки под действием единичной силы на единичную площадку, нормальную к вектору силы.

На рис. 5 представлена поверхность продольного пьезоэффекта для правых и левых кристаллов класса 32, которая определяется выражением

$$d'_{111} = d_{11}l_1(l_1^2 - 3l_2^2) \tag{6}$$

и зависит только от одного пьезомодуля d_{11} [27]. Из (6) видно, что для любых кристаллов классов 32 данные поверхности будут иметь аналогичный вид. Так как для правых и левых кристаллов вели-



Рис. 6. Расположение пьезоэлектрических осей в левом и правом кварце (а), примеры пьезоэлектрических срезов правого кварца (б) [31].

чины d_{11} противоположны по знаку, поверхность левого кристалла оказывается развернутой на 180° относительно поверхности правого кристалла (рис. 5).

Прямой пьезоэффект используется, например, в микрофонах, звукоснимателях, датчиках механических сил, датчиках перемещений и ускорений, бытовых зажигалках для газовых плит и др. Обратный пьезоэффект послужил основой для создания телефонов, громкоговорителей, ультразвуковых излучателей, реле, двигателей и т.п.

Одним из наиболее применяемых пьезоэлектрических кристаллов является кварц, но его возможности ограничены. Например, это касается применений при высоких температурах, так как кварц претерпевает фазовый переход при 573°С [29]. Поэтому активно исследуются кристаллы семейства лангасита, являющиеся перспективными пьезоэлектриками, по ряду параметров превосходящими кварц. Например, в кристалле LTG нет фазовых переходов ниже температуры плавления 1510°C, высокий коэффициент электромеханической связи, более чем в 2 раза превышающий соответствующий коэффициент для кварца, высокое удельное сопротивление, а также постоянный в диапазоне температур до 600°С пьезомодуль d_{11} [30].

Отметим, что для правых и левых кристаллов необходимо использовать разные системы координат. Примеры ориентации осей координат относительно граней кристалла для правого и левого кварца показаны на рис. 6а [31].

Первоначально кварцевые кристаллические элементы вырезались перпендикулярно электрической оси X и назывались кристаллическими элементами X-среза. Пьезоэлектрический эффект в таких элементах выражен наиболее сильно, но они имеют ряд недостатков — плохую стабильность частоты при изменении температуры и ряд нежелательных изменений параметров. Это стало причиной поиска других срезов, число которых для кварца в настоящее время достигает нескольких десятков (некоторые из срезов показаны на рис. бб) [31]. Виды и стандарты обозначений различных срезов описаны в [28, 31].

Так как кристаллы семейства лангасита активно исследуются в качестве перспективных пьезоматериалов, для их использования, очевидно, потребуются косые срезы. Для правильного определения ориентировки среза пьезоэлемента необходимо знать, правый кристалл или левый, а также направление оси *X*. Энантиоморфизм и полярность кристалла можно определить по характеру фигур травления поверхностей, ориентированных должным образом [29], по знаку оптической активности, а также с помощью определения абсолютной конфигурации кристалла.



Рис. 7. Зависимость величины пьезомодуля $|e_{11}|$ от параметра элементарной ячейки *а*. Перекрыта точка, соответствующая LNG, структурному "двойнику" LTG.



Рис. 8. Вклады отдельных атомов кристаллов семейства лангасита в пьезомодуль по расчетам *ab initio*, усредненные по нескольким кристаллам [33]. Крупные стрелки означают подвижки катионов, 32 – пересечение осей 3 и 2.

Выявлено, что структурная основа пьезоэффекта заключается в следующем. В кристаллах класса 32 направлениями, в которых продольный пьезоэффект наиболее сильно выражен, являются оси симметрии второго порядка. По результатам структурного анализа катионы в позициях 3eи 3f и окружающие их атомы кислорода имеют дополнительные положения равновесия вдоль оси 2. Это следует как из анализа ангармонических составляющих атомных смещений, так и из сравнения структур с изоморфными замещениями атомов (изменение внутреннего давления). Координирующие анионы сдвигаются как в противоположных от катионов направлениях в больших полиэдрах, так и увлекаются за ними в случае малых тетраэдров. Экспериментальные результаты были подкреплены расчетами *ab initio* [20, 32].

Следовательно, чем сильнее разупорядочена структура (например, из-за замены Са на Sr), тем больше пьезоэлектрический коэффициент e_{11} (рис. 7). Величины e_{ij} связаны с d_{ij} соотношением $e_{ij} = d_{ik}c_{kj}$ (c_{kj} – коэффициенты упругой жесткости) [17]. При приложении давления вдоль оси симметрии 2 крупный атом в позиции 3*e* в томсоновском кубе и окружающие его атомы кислорода сдвигаются разнонаправленно вдоль этой оси с образованием некомпенсированных электрических диполей. Именно этот атом и его окружение дают основной вклад (69–82%) в пьезосвойства (рис. 8). Сдвиг катиона 3f в тетраэдре на двойной оси симметрии происходит однонаправленно со сдвигами ближайших анионов кислорода, он увлекается сильными химическими связями за анионами своего тетраэдра, что ослабляет пьезосвойства на 17-32% (рис. 8). Катионы в октаэдрах и тетраэдрах на оси 3 слабо влияют на пьезосвойства вдоль оси симметрии 2 [33].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для правых и левых кристаллов семейства лангасита показано различие между некоторыми оптическими и механическими свойствами. Главное различие между правыми и левыми кристаллами заключается в проявлении оптической активности: величины вращения плоскости поляризации света в любых направлениях для них противоположны. Структурной основой оптической активности являются области электронной плотности в виде спиралей. Для правых кристаллов атомные спирали в направлении оптической оси являются правыми, в перпендикулярном направлении — левыми, для левых кристаллов наоборот.

Рассчитаны характеристические поверхности модуля Юнга для некоторых правых и левых кристаллов семейства лангасита и их сечения плоскостями, параллельными оптической оси. Полученные поверхности для правых и левых кристаллов совмещаются поворотом на 60°, но их сечения кристаллографическими плоскостями с одними и теми же индексами различаются.

Рассмотрена анизотропия разрушения при индентировании по Берковичу плоскости базиса (0001) для пяти кристаллов семейства лангасита. Для шести направлений углов индентора, полученных при поворотах на 60° из положения, в котором углы индентора совпадают с направлениями $\langle \overline{1}010 \rangle$, получены кристаллографические трещины, прямые и выходящие точно из углов отпечатков. Это можно объяснить наличием в образцах микрообластей (мультиячеек), которые подстраиваются под особенности жесткого тетраэдра 2d на тройной оси симметрии, развернутого относительно оси a (или b) ячейки на 60°. При попытке разрушения образца жесткие тетраэдры (и следующие за ними мультиячейки) раздвигаются как целое.

Показана разница в проявлении пьезоэлектрического эффекта между правыми и левыми кристаллами, которая очень важна при изготовлении пьезоэлектрических устройств, поскольку для таких устройств часто используют пластинки, вырезанные под косыми углами к кристаллографическим осям.

Причины пьезосвойств, проявляемых кристаллами семейства лангасита, объяснены их структурными особенностями, а их относительные величины моделированы квантовомеханическими расчетами. Основа существования пьезосвойств — наличие крупного полиэдра (полости) для первого катиона в химической формуле, где этот катион имеет ряд минимумов потенциальной энергии, т.е. имеет возможность сдвигаться.

Анализ совокупности характеристик кристаллов семейства лангасита и особенно новые данные по их анизотропии разрушения показывают, что совершенство и прочность кристаллов зависят от степени различия между микрообластями с "одинаковыми" элементарными ячейками (между мультиячейками). Если мультиячейки различаются слабо, как в случае CTGS, то структурная регулярность образцов и когерентность рассеяния оказываются выше. Замена катионов на более крупные (Ca \rightarrow Sr \rightarrow Ba, Si \rightarrow Ge или Ga \rightarrow Fe) ухудшает трансляционную инвариантность и приводит к размытию дифракционных пиков. А замены атомов, создающие смешанные атомные позиции, еще более разупорядочивают структуру и ухудшают брэгговскую дифракцию. Эти "структурные процессы" находят свое отражение в обсуждаемых механических и упругих характеристиках кристаллов семейства лангасита (модуль Юнга, анизотропия разрушения, пьезоэлектрические свойства).

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.
- Ivanov V.Y., Mukhin A.A., Prokhorov A.S., Mill B.V. // Solid State Phenom. 2009. V. 152–153. P. 299. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.152-153.299
- 4. Zhou H.D., Lumata L.L., Kuhns P.L. et al. // Chem. Mater. 2009. V. 21. P. 156. https://doi.org/10.1021/cm8018082
- Marty K., Bordet P., Simonet V. et al. // Phys. Rev. B. 2010. V. 81. P. 054416. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.054416
- 6. Дудка А.П., Балбашов А.М., Любутин И.С. // Кристаллография. 2016. Т. 61. № 1. С. 31. https://doi.org/10.7868/S0023476116010057
- Lyubutin I.S., Naumov P.G., Mill' B.V. et al. // Phys. Rev. B. 2011. V. 84. P. 214425. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.214425
- Pikin S.A., Lyubutin I.S. // Phys. Rev. B. 2012. V. 86. P. 064414. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.064414
- 9. Дудка А.П., Милль Б.В. // Кристаллография. 2013. Т. 58. № 4. С. 593. https://doi.org/10.7868/S0023476113040085

- Дудка А.П., Милль Б.В. // Кристаллография. 2014. Т. 59. № 5. С. 759. https://doi.org/10.7868/S0023476114050038
- 11. *Федоров Ф.И*. Теория гиротропии. Минск: Наука и техника, 1976. 456 с.
- Шубников А.В. Основы оптической кристаллографии. М.: Изд-во АН СССР, 1958. 207 с.
- Константинова А.Ф., Головина Т.Г., Дудка А.П. // Кристаллография. 2018. Т. 63. № 2. С. 218. https://doi.org/10.7868/S0023476118020091
- 14. *Glazer A.M., Stadnicka K.* // J. Appl. Cryst. 1986. V. 19. P. 108.
 - https://doi.org/10.1107/S0021889886089823
- 15. *Glazer A.M.* // J. Appl. Cryst. 2002. V. 35. P. 652. https://doi.org/10.1107/S0021889802013997
- 16. Бацанов С.С. Структурная рефрактометрия. М.: Высшая школа, 1976. 304 с.
- 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.
- 18. *Блистанов А.А.* Кристаллы квантовой и нелинейной оптики. М.: МИСИС, 2000. 432 с.
- 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
- 20. Дудка А.П. // Кристаллография. 2012. Т. 57. № 1. С. 138.
- 21. Дудка А.П. // Кристаллография. 2016. Т. 61. № 2. С. 209.

https://doi.org/10.7868/S0023476116020077

- 22. Дудка А.П., Милль Б.В. // Кристаллография. 2011. Т. 56. № 3. С. 478.
- 23. Дудка А.П., Милль Б.В., Писаревский Ю.В. // Кристаллография. 2009. Т. 54. № 4. С. 599.
- Сизова Н.Л., Головина Т.Г., Константинова А.Ф., Дудка А.П. // Кристаллография. 2021. Т. 66. № 6. С. 913. https://doi.org/10.31857/S0023476121060345

nttps://doi.org/10.5105//500254/0121000545

- 25. *Григорович В.К.* Твердость и микротвердость металлов. М.: Наука, 1976. 230 с.
- 26. *Дудка А.П.* // Кристаллография. 2017. Т. 62. № 2. С. 202.

https://doi.org/10.7868/S0023476117020102

- 27. *Най Дж*. Физические свойства кристаллов. М.: Мир, 1967. 386 с.
- 28. https://www.comsol.ru/blogs/piezoelectric-materialsunderstanding-standards/
- Дэна Дж., Дэна Э.С., Фрондель К. Системы минералогии. Минералы кремнезема. М.: Мир, 1966. 430 с.
- 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
- 31. Глюкман Л.И. Пьезоэлектрические кварцевые резонаторы. 3-е изд. М.: Радио и связь, 1981. 232 с.
- Chen J., Zheng Y., Kong H., Shi E. // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 89. P. 012901. https://doi.org/10.1063/1.2219123
- Дудка А.П., Симонов В.И. // Кристаллография. 2011. Т. 56. № 6. С. 1047.

_ ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ

УДК 541.135.4

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ КРИСТАЛЛОВ LiNbO₃ В УСЛОВИЯХ ТЕМПЕРАТУРНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ В ВАКУУМЕ

© 2022 г. Н. И. Сорокин^{1,*}

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

**E-mail: nsorokin1@yandex.ru* Поступила в редакцию 24.04.2021 г. После доработки 21.06.2021 г. Принята к публикации 29.06.2021 г.

Методом импедансной спектроскопии изучена температурная зависимость статической электропроводности $\sigma_{dc}(T)$ монокристалла LiNbO₃ (пр. гр. *R3c*), ориентированного вдоль кристаллографической оси *с*. Измерения импеданса проводились в условиях температурного воздействия в вакууме в цикле нагрев—охлаждение. При нагреве получена зависимость $\sigma_{dc}(T)$ с энергией активации $E_a =$ = 1.22 эВ, обусловленная миграцией вакансий лития V'_{Li} . При охлаждении кривая $\sigma_{dc}(T)$ разбивается на три участка с энергиями активации 0.66, 0.915 и 0.285 эВ. После измерений в вакууме в объеме кристалла образуются центры окраски, содержащие вакансии кислорода $V_0^{\bullet\bullet}$ и электроны. Тепловое воздействие в вакууме на кристалл LiNbO₃ приводит к смене ионного механизма электропроводности на смешанный ионно-электронный механизм. При 673 К ионная проводимость при охлаждении равна 3.2 × 10⁻⁶ См/см и превышает σ_{dc} при нагреве в ~4 раза. При 500 К электронная проводимость при охлаждении равна 4.3 × 10⁻⁷ См/см и превышает σ_{dc} при нагреве в ~515 раз (экстраполяция).

DOI: 10.31857/S0023476122030195

введение

Кристаллы ниобата лития обладают перспективными сегнетоэлектрическими и нелинейнооптическими свойствами, относятся к важнейшим функциональным материалам электронной техники, интегральной оптики и нелинейной фотоники, являются эффективными преобразователями частоты лазерного излучения [1-4]. Сегнетоэлектрический переход в LiNbO3 из полярной (пр. гр. *R3c*) в параэлектрическую центросимметричную фазу (пр. гр. *R3m*) происходит незадолго до плавления ($T_{\rm C} \approx 1413$ К и $T_{fus} \approx 1528$ К [2]). Физические свойства кристаллов LiNbO₃ в большой степени зависят от условий выращивания и технологических воздействий [5, 6]. Например, температура Кюри Т_с является неявной функцией концентрации дефектов и может изменяться в пределах 150 К.

Ниобат лития имеет ильменитоподобную кислородно-октаэдрическую структуру (пр. гр. *R3c*, Z = 6) [7, 8]. Параметры элементарной ячейки и плотность для конгруэнтного состава (48.45 мол. % Li₂O и 51.55 мол. % Nb₂O₅) следующие: a = 5.150, c = 13.864 Å, $\rho = 4.647$ г/см³ [2, 9]. Катионы Li⁺ и Nb⁵⁺ окружены искаженными октаэдрами из анионов кислорода (координационное число (**KU**) 6). Октаэдры [LiO₆] и [NbO₆] соединяются ребрами и общими гранями, образуя пространственный каркас. Катионы Nb⁵⁺, находящиеся в центрах координационных октаэдров [NbO₆], определяют дипольное упорядочение и сегнетоэлектрические свойства ниобата лития.

Кристаллохимический анализ указывает на возможность реализации Li⁺-ионного переноса в структуре сложного оксида LiNbO₃. Ионы Li⁺ имеют единичный заряд и малую величину ионного радиуса, поэтому, как правило, обладают высокой подвижностью в кристаллических структурах химических веществ. Способствуют подвижности ионов Li⁺ в структуре ниобата лития и более слабые химические связи Li–O в координационных октаэдрах [LiO₆] по сравнению со связями Nb–O в октаэдрах [NbO₆] [7, 8]. По этим причинам именно расположенные в октаэдрах [LiO₆] подвижные катионы Li⁺ являются ответственными за появление ионной проводимости в кристаллах LiNbO₃.

Ниобат лития имеет склонность к проявлению нестехиометрии (отношение концентраций катионов [Li]/[Nb] < 1), поэтому выращенные кри-

сталлы обладают высокой концентрацией собственных дефектов [2, 10]. Основными собственными дефектами являются вакансии лития V'_{Li} и кислорода $V_0^{\bullet\bullet}$ (обозначение дефектов приведено в символах Крегера–Винка [11]). Также кристаллы LiNbO₃ могут содержать значительные концентрации несобственных дефектов за счет примесей. Повышение концентрации вакансий V'_{Li} приводит к увеличению ионной проводимости, в то время как повышение концентрации вакансий $V_0^{\bullet\bullet}$, образующих донорные центры, приводит к росту электронной проводимости *n*-типа.

Активно проводятся исследования электропроводности сегнетоэлектрических и нелинейно-оптических кристаллов LiNbO₃ [12–23]. Однако приведенные в этих работах сведения о природе электропроводности, типе носителей заряда и механизме электропереноса противоречивы. Номинально чистые кристаллы LiNbO₃ характеризуются высокой чувствительностью электрофизических свойств к способам получения, внешним воздействиям и степени нестехиометрии [Li]/[Nb] [4, 14, 20].

При комнатной температуре электропроводность ниобата лития невысока. Так, по данным [22] кристаллы LiNbO₃ имеют ионную (Li⁺) проводимость $\sigma \sim 10^{-12}$ См/см при 373 K, что существенно ниже литий-ионной проводимости в катион-дефицитном твердом растворе Li_{3x}La_{1/3-x}NbO₃ со структурой перовскита [24]. Для Li_{3x}La_{1/3-x}NbO₃ проводимость $\sigma = (1-5) \times 10^{-5}$ См/см при 298 K и энергия активации ионного переноса $E_{\sigma} = 0.3-0.4$ эВ (вакансии лития V'_{Li}). Анизотропия электропроводности в кристаллах LiNbO₃ практически отсутствует [17, 25].

В [12, 13, 26, 27] на температурной зависимости ионной электропроводности кристаллов LiNbO₃ наблюдали скачок проводимости при $T_0 \approx 760$ К. В области температур ниже сегнетоэлектрического перехода ($T < T_C$) ниобат лития не имеет других фазовых переходов [4, 28], поэтому скачок проводимости в [12, 13, 26] связали с ориентационным (торсионным) движением октаэдров [NbO₆]. При этом ионы кислорода смещаются, увеличивая "окно проводимости" для миграции катионов Li⁺. Наличие вакансий $V_0^{\bullet\bullet}$ и увеличение с ростом температуры тепловых колебаний ионов кислорода, находящихся на гранях полиэдров [LiO₆], способствуют миграции катионов Li⁺.

Путем восстановительного (в том числе вакуумного) отжига кристаллы LiNbO₃ можно перевести в полупроводниковое состояние [5, 19, 29– 32]. В кристаллах, подвергнутых восстановительному отжигу, энергия активации электронного переноса равна 0.3 эВ (при 80–450 K) [19], что в несколько раз меньше энергии активации ионного переноса (0.7–1.2 эВ по данным [13, 14, 16–18]).

В работе представлены результаты измерений зависимости статической электропроводности $\sigma_{dc}(T)$ в условиях температурного воздействия в вакууме и обсуждаются структурные механизмы электропереноса для конгруэнтно плавящегося кристалла LiNbO₃ в цикле нагрев—охлаждение.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В кондуктометрических экспериментах использовали монодоменные конгруэнтные кристаллы LiNbO₃ [33], на которых ранее [5, 34] проводились измерения пироэлектрических свойств. Оптические монокристаллы конгруэнтного состава выращены из расплава методом Чохральского. Конгруэнтный состав ниобата лития является дефицитным по литию с отношением концентраций [Li]/[Nb] = 0.94 (дефицит по Li равен ~6 мол. %). Параметры элементарной ячейки равны a = 5.150, c = 13.861 Å и c/a = 2.69 для гексагональной установки и хорошо совпадают с данными [2, 9].

Монокристаллический образец ориентирован вдоль кристаллографической оси *с* пр. гр. *R3c*. Он выполнен в виде цилиндра высотой 4.7 мм и диаметром 12 мм. На торцы образца нанесены металлические электроды в виде круга диаметром 5 мм. В качестве материала электродов использована серебряная паста (Leitsilber). Описание экспериментальной установки и методика электрофизических измерений даны в [35]. Относительная погрешность измерений σ_{dc} равна 5%.

Статическую электропроводность σ_{dc} определяли из спектров импеданса в диапазоне частот (5–5) × 10⁵ Гц и сопротивлений 1–10⁷ Ом (прибор Tesla BM-507). Температурные измерения импеданса выполнены в цикле нагрев—охлаждение от комнатной температуры до 818 К. Из-за низкой электропроводности кристаллов LiNbO₃ значения σ_{dc} из спектров импеданса удалось определить только в температурных интервалах 665–818 К (нагрев) и 818–513 К (охлаждение).

Температурные зависимости электропроводности $\sigma_{\parallel c}(T)$ кристалла LiNbO₃ в цикле нагрев охлаждение показаны на рис. 1. Кондуктометрические данные обрабатывали в соответствии с уравнением Аррениуса—Френкеля:

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

где σ_0 – предэкспоненциальный множитель электропроводности и E_{σ} – энергия активации электропереноса. При нагреве на кривой $\sigma_{dc}(T)$ никаких аномалий не обнаружено (участок I), параметры уравнения Френкеля–Аррениуса приведены в

табл. 1. Значения σ_{dc} при 665 и 812 К равны 6.3 × × 10⁻⁷ и 2.7 × 10⁻⁵ См/см соответственно. Изменение величины электропроводности на участке I составляет ~40 раз. Полученное значение энергии $E_{\sigma} = 1.22$ эВ хорошо совпадает с данными [14, 16, 17] для ионной электропроводности (1.16–1.25 эВ). Ионный перенос в кристаллах LiNbO₃ происходит по вакансионному механизму [12, 15], в котором подвижными ионными дефектами являются вакансии V'_{Li} . По данным ⁷Li-ядерного магнитного резонанса [16] диффузионное движение ионов Li⁺ в кристаллах LiNbO₃ начинается при ~700 К. При 800 К ионная проводимость кристалла LiNbO₃ соответствует уровню проводимости одномерного (1*D*) ионного проводника Li₂B₄O₇ [36].

В структуре ниобата лития вдоль кристаллографической оси *с* располагаются цепочки октаэдров ...[LiO₆]–[NbO₆]–[$V'_{\rm Li}O_6$]...[LiO₆]–[NbO₆]– [$V'_{\rm Li}O_6$]..., где $V'_{\rm Li}$ – вакантная позиции лития. Октаэдрические пустоты в кислородном каркасе на 1/3 заняты катионами Li⁺, на 1/3 – катионами Nb⁵⁺ и на 1/3 пустые. Колонки кислородных октаэдров вытянуты вдоль полярной оси *с* и имеют общие грани. Химические связи Nb–O являются преимущественно ковалентными, а связи Li–O – ионными (кулоновское взаимодействие). Ионный транспорт катионов Li⁺ осуществляется через грани полиэдров [LiO₆]. Катионы Li⁺ внутри колонок октаэдров могут переходить из одного кислородного октаэдра в другой.

Для конгруэнтных кристаллов LiNbO₃ ([Li]/[Nb] = 0.94) структурными исследованиями [37–41] доказано нахождение "нестехиометрических" катионов Nb⁵⁺ в позициях Li⁺. Ионные радиусы катионов Li⁺ (0.76 Å для KЧ 6 [42]) и Nb⁵⁺ (0.64 Å) не сильно различаются. Собственные дефекты образуются путем замещения катионов Li⁺ на катионы Nb⁵⁺ в октаэдрических позициях:

$$Nb_{Nb}^{\times} + 4Li_{Li}^{\times} \rightarrow Nb_{Li}^{\bullet\bullet\bullet\bullet} + 4V_{Li}'$$
.

Существование дефектов $Nb_{Li}^{\bullet\bullet\bullet\bullet}$ и V'_{Li} лежит в основе всех моделей дефектной структуры ниобата (танталата) лития [2, 3, 10, 27, 37–41].



Рис. 1. Температурные зависимости электропроводности кристалла LiNbO₃ вдоль кристаллографической оси c в цикле нагрев—охлаждение: участок I нагрев, участки II—IV — охлаждение.

Отметим, что возникновение вакансий $V'_{\rm Li}$ является предпочтительным способом создания разупорядоченной подсистемы мобильных катионов проводимости в литийпроводящих кристаллических электролитах [43]. Появление вакансий $V'_{\rm Li}$ приводит к увеличению подвижности катионов Li⁺ без изменения пространственного расположения каналов проводимости. Взяв типичную для литийпроводящих твердых электролитов энергию миграции вакансий $V'_{\rm Li}$, равной $E_m \approx 0.3$ эВ, можно оценить энергию ассоциации дефектов Nb^{••••} + 4 $V'_{\rm Li}$:

$$E_a = 2(E_{\sigma} - E_m) \approx 1.8 \ \Im \mathbf{B}_a$$

Таблица 1. Параметры участков температурной зависимости электропроводности кристалла LiNbO₃ в цикле нагрев—охлаждение

Режим	Участок кривой $\sigma_{dc}(T)$	Интервал температур, К	Множитель σ ₀ , СмК/см	Энергия <i>Е</i> _о , эВ
Нагрев	Ι	665-812	8.2×10^{5}	1.22
Охлаждение	II	776-818	4.5×10^{2}	0.66
	III	651-752	1.55×10^{4}	0.915
	IV	513.5-626	1.6×10^{-1}	0.285



Рис. 2. Корреляция между электрофизическими параметрами $\lg \sigma_0$ и E_{σ} для участков I–III ионной проводимости кристалла LiNbO₃.

При охлаждении поведение электропроводности кристалла LiNbO₃ кардинально изменяется. Кривая $\sigma_{dc}(T)$ разбивается на три области (участки II–IV на рис. 1), для которых параметры уравнения Френкеля—Аррениуса приведены в табл. 1. По величине E_{σ} можно предположить, что в областях II и III доминирует ионная составляющая проводимости. Этот вывод подтверждается линейной корреляцией (правило Майера—Нейдела [44]) между параметрами проводимости $\lg \sigma_0$ и E_{σ} для участков I–III: представленной на рис. 2 (коэффициент корреляции $R^2 = 0.999$):

$$\lg \sigma_0 = 5.81 E_{\sigma} - 1.16.$$

В [23] показано, что правило Майера—Нейдела выполняется для большой группы кислороднооктаэдрических сегнетоэлектриков, к которым относится и ниобат лития.

На кривой $\sigma_{dc}(T)$ наблюдается скачок проводимости при $T_0 = 764 \pm 12$ К, разделяющий участки II и III. Эта аномалия проводимости хорошо совпадает со скачком проводимости при 760 К, обнаруженным в [13, 26]. Скачок проводимости при $T_0 \approx 760$ К соответствует порогу Таммана T_{diff} (T_{diff} – температура активации объемной диффузии) [45], ниже которого замораживаются диффузионные процессы в кристалле: $T_{diff} \approx 0.52T_{fus} =$ = 794 К. После кондуктометрических измерений в вакууме образец потемнел, что прямо указывает на образование в ходе проведения эксперимента стабильных центров окраски, содержащих вакансии кислорода $V_0^{\bullet\bullet}$ и электроны [5, 31]. При измерениях кристалла LiNbO₃ в вакууме протекает реакция:

$$O_{O}^{\times} \rightarrow V_{O}^{\bullet \bullet} + 2e' + 1/2O_2^{\uparrow}.$$

Часть электронов локализуется на вакансиях кислорода $V_0^{\bullet\bullet}$, что приводит к образованию разных типов центров окраски, поглощающих свет в видимой области спектра и к потере прозрачности кристаллом. Центры окраски вносят в кристаллическую структуру LiNbO₃ возмущения, приводящие к понижению энергетического рельефа для движения подвижных дефектов (вакансий V_{Li}) и, как следствие, к снижению энтальпии активации ионного транспорта.

При доминировании ионного переноса в кристалле LiNbO₃ значение σ_{dc} при 665 К в режиме охлаждения равно 2.7 × 10⁻⁶ См/см, что превышает соответствующее значение σ_{dc} при нагреве в ~4 раза. Улучшению ионного транспорта катионов Li⁺ может способствовать "искажение" полиэдров [LiO₆] за счет образования вакансий $V_0^{\bullet\bullet}$.

электропроводности Энергия активации (0.28 эВ) на участке IV значительно ниже, чем на участках I-III с ионной проводимостью. В этой низкотемпературной области доминирует электронная проводимость [19, 46]. Ширина запрещенной зоны в конгруэнтном кристалле LiNbO₃ равна $E_g = 3.7$ эВ [23, 47], поэтому механизм электронной проводимости несобственный. Электронная проводимость чувствительна к появлению в кристалле LiNbO₃ центров окраски. Таким образом, тепловое воздействие в вакууме приводит к появлению смешанной ионно-электронной проводимости в кристалле LiNbO₃. При охлаждении электропроводность образца определяется как катионами Li+, так и электронами. Экстраполированные значения σ_{dc} при 500 К составляют 8.3×10^{-10} См/см (нагрев) и 4.3×10^{-7} См/см (охлаждение). Проводимость при охлаждении по отношению к нагреву возрастает в ~515 раз.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обнаружена невоспроизводимость электрофизических данных для кристалла LiNbO₃ в кондуктометрических измерениях, проведенных в вакууме в цикле нагрев—охлаждение. Проанализированы параметры электропереноса в разных температурных областях (участки I—IV на кривых $\sigma_{dc}(T)$). Тепловое воздействие в вакууме на кристалл LiNbO₃ приводит к изменению характера

электропроводности с ионного типа при нагреве на смешанный ионно-электронный тип при охлаждении. Это связано с тем фактом, что при температурном воздействии в вакууме в объеме кристалла LiNbO₃ появляются электроны и вакансии $V_0^{\bullet\bullet}$, часть электронов локализуется на вакансиях $V_0^{\bullet\bullet}$, образуя центры окраски, приводящие к потере прозрачности кристалла.

Ионная проводимость (участки I–III) обусловлена миграцией по кристаллической решетке вакансий V_{Li}^{\bullet} , которые образуются при выращивании из расплава конгруэнтных кристаллов LiNbO₃. Центры окраски вносят возмущения в энергетическую структуру этих кристаллов. Это приводит к понижению энергетического рельефа для движения ионов Li⁺ по вакантным кристаллографическим позициям и, как следствие, к снижению энтальпии активации ионного транспорта на участках II и III. Низкотемпературная проводимость кристалла LiNbO₃ на участке IV, по-видимому, обусловлена движением электронов.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Jackson R.A., Szaller Z. // Crystals. 2020. V. 10. P. 780.
- 2. *Volk T.R., Wohlecke M.* Lithium niobate: defects, photorefraction and ferroelectric switching. Berlin: Springer, 2008. 247 p.
- Сидоров Н.В., Волк Т.Р., Маврин Ю.Н., Калиников В.Т. Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны. М.: Наука, 2003. 255 с.
- Кузьминов Ю.С. Электрооптические и нелинейнооптические кристаллы ниобата лития. М.: Наука, 1987. 264 с.
- 5. Шалдин Ю.В., Габриэлян В.Т., Матыясик С. // Кристаллография. 2008. Т. 53. № 5. С. 896.
- 6. Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Габриэлян В.Т. и др. // Неорган. материалы. 2007. Т. 43. № 1. С. 66.
- Nassau K., Levinstein H.J., Loiacono G.M. // J. Phys. Chem. Solids. 1966. V. 27. P. 983.
- Abrachams S.C., Reddy J.M., Bernstein S.L. // J. Phys. Chem. Solids. 1966. V. 27. P. 997.
- Lerner P., Legras C., Dumas J.P. // J. Cryst. Growth. 1968. V. 3–4. P. 231.
- 10. Schirmer O.F., Thiemann O., Wohlecke M. // J. Phys. Chem. Solids. 1991. V. 52. № 1. P. 185.
- 11. *Kroger F.A.* The chemistry of inperfect crystals. Amsterdam: North-Holland, 1964. 1039 p.
- Palatnikov M.N., Yatsenko A.V., Sandler V.A. et al. // Solid State Ionics. 2020. V. 345. P. 115178. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2019.11517
- Палатников М.Н., Сандлер В.А., Сидоров Н.В., Макарова О.В. // ФТТ. 2019. Т. 61. № 7. С.1277.
- 14. El Bachiri A., Bennami F., Bousselamti M. // J. Asian Ceram. Soc. 2016. V. 4. P. 46.
- 15. Притуленко А.С., Яценко А.В., Евдокимов С.В. // Кристаллография. 2015. Т. 60. № 2. С. 293.

- Heitjans P., Masoud M., Feldhoff A. // Faraday Discuss. 2007. V. 134. P. 67.
- 17. Niitsu H.T., Nagata N., Rodrigues A.C.M. // J. Appl. Phys. 2004. V. 95. № 6. P. 3116.
- Bredikhin S., Scharner S., Klinger M. et al. // Solid State Ionics. 2000. V. 135. P. 737.
- Ахмаддулин И.Ш., Голенищев-Кутузов В.А., Мигачев С.А. // ФТТ. 1998. Т. 40. № 7. С. 1307.
- Габриелян В.Т., Касперович В.С., Климко С.А., Чарная Е.В. // ФТТ. 1996. Т. 38. № 6. С. 1884.
- Елистанов А.А., Гераськин В.В., Степанова А.В. и др. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 4. С. 1128.
- 22. Frauke H. // Phys. Status. Solidi. A. 1984. V. 83. P. 73.
- Гуревич В.М. Электропроводность сегнетоэлектриков. М.: Изд-во комитета стандартов, 1969. 383 с.
- 24. Kawakami Y., Ikuta H., Wakihara M. // J. Solid State Electrochem. 1998. V. 2. P. 206.
- 25. Яценко А.В., Палатников М.Н., Сидоров Н.В. и др. // ФТТ. 2015. Т. 57. № 5. С. 932.
- Палатников М.Н., Сандлер В.А., Сидоров Н.В., Макарова О.В. // Изв. СПбГТИ (ТУ). 2017. № 37. С. 75.
- 27. Яценко А.В., Палатников М.Н., Сидоров Н.В. // Кристаллография. 2019. Т. 64. № 1. С. 41.
- Lines M.E., Glass A.M. Principles and application of ferroelectrics and related materials. Oxford: Clarendon Press, 1977. 680 p.
- 29. Jorgensen P.J., Bartlett R.W. // Phys. Chem. Solids. 1969. V. 30. № 12. P. 2639.
- 30. Bergmann G. // Solid State Commun. 1968. V. 6. P. 77.
- Яценко А.В., Евдокимов С.В., Притуленко Д.Ю. и др. // ФТТ. 2012. Т. 54. № 11. С. 2098.
- Bredikhin S., Scharner S., Klingler M. et al. // J. Appl. Phys. 2000. V. 88. P. 5687.
- 33. Баласанян Р.Н., Габриэлян В.Т., Коканян А.Т. // Кристаллография. 1990. Т. 35. № 6. С. 1545.
- 34. Шалдин Ю.В., Matyjasik S., Рабаданов М.Х. и др. // Докл. РАН. 2007. Т. 417. № 3. С. 328.
- Иванов-Шиц А.К., Сорокин Н.И., Федоров П.П., Соболев Б.П. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 6. С. 1748.
- Sorokin N.I., Pisarevskii Yu.V., Lomonov V.A. // Crystallog. Rep. 2021. V. 66. № 6. P. 1051. https://doi.org/10.1134/S1063774521060377
- 37. *Abrachams S.C., Marsh P.* // Acta Cryst. B. 1986. V. 42. P. 61.
- Iyi N., Kitamura K., Izumi F. et al. // J. Solid State Chem. 1992. V. 101. P. 340.
- Zotov N., Boysen H., Frey F. et al. // J. Phys. Chem. Solids. 1994. V. 55. P. 145.
- Blumel J., Born E., Metzger T. // J. Phys. Chem. Solids. 1994. V. 55. P. 589.
- 41. Leroux Ch., Nihoul G., Malovichenko G. et al. // J. Phys. Chem. Solids. 1998. V. 59. P. 311.
- 42. Shannon R.D. // Acta Cryst. A. 1976. V. 32. № 5. P. 751.
- 43. *Иванов-Шиц А.К., Мурин И.В.* Ионика твердого тела. СПб.: Изд-во СПб-ГУ. 2000. Т. 1. 616 с.
- 44. Meyer W., Neldel N. // Z. Techn. Phys. 1937. B. 18. S. 588.
- 45. *Сорокин Н.И., Соболев Б.П.* // Электрохимия. 2007. Т. 43. № 4. С. 420.
- 46. *Esin A.A., Akhmatkhanov A.R., Shur V.Ya.* // Ferroelectrics. 2016. V. 496. P. 102.
- 47. Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Теплякова Н.А. и др. // Неорган. материалы. 2018. Т. 54. № 6. С. 611.

ПОВЕРХНОСТЬ, ТОНКИЕ ПЛЕНКИ

УДК 538.9

МИКРОСКОПИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОВЕРХНОСТИ КРИСТАЛЛОВ КИСЛЫХ СОЛЕЙ СУЛЬФАТОВ КАЛИЯ–АММОНИЯ

© 2022 г. Р. В. Гайнутдинов¹, А. Л. Толстихина^{1,*}, Е. В. Селезнева¹, И. П. Макарова¹

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

**E-mail: alla@crys.ras.ru* Поступила в редакцию 09.09.2021 г. После доработки 13.10.2021 г. Принята к публикации 15.10.2021 г.

Методами электрической атомно-силовой микроскопии исследованы монокристаллы твердых растворов ($K_{1-x}(NH_4)_x$)₃H(SO₄)₂ ($x \ge 0.57$). При 296 К для образцов с разной концентрацией катионов К и NH₄ измерены локальные вольт-амперные характеристики тригональных суперпротонных фаз в зависимости от ориентации оси *с* и установлена анизотропия проводимости. Показана степень зависимости проводящих свойств от состава. Прослежены и оценены временные изменения в морфологии, потенциале и производных емкости поверхности (001) ($K_{0.43}(NH_4)_{0.57}$)₃H(SO₄)₂ при выдержке образцов в воздушной среде в условиях постоянства влажности и температуры.

DOI: 10.31857/S0023476122030080

ВВЕДЕНИЕ

Настоящая работа продолжает исследования структуры и свойств новых кристаллов твердых растворов ($K_{1-x}(NH_4)_x$)₃H(SO₄)₂, выращенных в многокомпонентной водно-солевой системе $K_2SO_4-(NH_4)_2SO_4-H_2O[1-3]$. Эти соединения принадлежат семейству кислых солей щелочных металлов с общей формулой $M_mH_n(AO_4)_{(m+n)/2}$. · yH_2O (M = K, Rb, Cs, NH₄; $AO_4 = SO_4$, SeO₄, HAsO₄, HPO₄), проявляющих высокую протонную проводимость при температурах 300–500 K, благодаря чему считаются перспективными материалами для использования в различных электрохимических устройствах [4–7].

У вырашенных кристаллов выявлен ряд особенностей структуры и транспортных свойств, связанных с изоморфным замещением катионов К и NH₄. Впервые при комнатной температуре обнаружено формирование тригональной суперпротонной фазы в образцах (K_{0.43}(NH₄)_{0.57})₃ H(SO₄)₂. Замещение аммония на калий привело к повышению симметрии координационного окружения катионов, образованию динамически разупорядоченной системы водородных связей и появлению высокой протонной проводимости [1]. По данным диэлектрической спектроскопии при комнатной температуре величина проводимости кристаллов вдоль оси c составила 10^{-5} См см⁻¹, что соответствует проводимости исходных соединений $K_3H(SO_4)_2$ и $(NH_4)_3H(SO_4)_2$ при высоких температурах [2]. При повышении температуры

до 353 К проводимость смешанных кристаллов увеличилась на 2 порядка величины $7.42 \times 10^{-3} \, \mathrm{Cm} \, \mathrm{cm}^{-1}$ [2]. То есть кристаллы с замещением в катионной подрешетке ($\mathrm{K}_{1-x}(\mathrm{NH}_4)_x$)₃ $\mathrm{H}(\mathrm{SO}_4)_2$ ($x \ge 0.57$) показывают улучшенные транспортные свойства — высокую протонную проводимость в области более низких температур, что делает актуальным исследование их функциональных свойств.

Несмотря на неоспоримые достоинства устройств на основе кислых солей, ряд присущих им природных свойств, таких как гигроскопичность, твердофазные реакции при высоких температурах и для некоторых соединений узкий диапазон существования суперпротонной фазы, пока сдерживает их техническое использование [8-10]. Очевидно, что необходимы дополнительные усилия для усовершенствования составов соединений, улучшения их свойств и стабильности суперпротонных фаз. Сложность изучаемых объектов требует проведения фундаментальных исследований на монокристаллах, что позволит получить базовую информацию об атомной и реальной структуре, физических и химических свойствах и в итоге приведет к пониманию механизмов электрохимических процессов в объеме и на поверхности этих материалов, в том числе при использовании в качестве протонообменных мембран топливных элементов.

В работе рассмотрен ряд вопросов, связанных с устойчивостью поверхности кристаллов твердых растворов $(K_{1-x}(NH_4)_x)_3H(SO_4)_2$ ($x \ge 0.57$) (в исследуемых образцах аммоний превышает по количеству калий, но используется обозначение $(K_{1,x}(NH_{4})_{x})$ для сохранения единообразия формул соединений в системе K_2SO_4 -(NH₄)₂SO₄-H₂SO₄-H₂O) по отношению к воздействию окружающей воздушной среды. А именно, как влияет частичное изоморфное замещение катионов К и NH₄ на стабильность и свойства протонных проводников, каким образом изменяется во времени поверхность кристалла при атмосферных условиях, близких к нормальным. На микроскопическом уровне исследовали локальную проводимость на постоянном токе в зависимости от состава и кристаллографической ориентации образцов. Использование простого способа получения атомно-гладкой и чистой поверхности путем раскалывания кристаллов по плоскостям спайности и перпендикулярно им, а также измерение локальных вольт-амперных характеристик (ВАХ) позволили получить прямые данные о токах утечки и проводимости монокристаллических образцов и проанализировать особенности соединений разного состава. Для структурной характеризации образцов и изучения поверхностных явлений на наноуровне был использован комплекс электрических методик атомно-силовой микроскопии (ACM).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ УСТАНОВКИ И МЕТОДИКИ ИЗМЕРЕНИЙ

Наиболее подходящими объектами для изучения физических свойств кристаллических водородсодержащих материалов, включая процессы на поверхности, считаются монокристаллические образцы. Для изучения влияния катионного замещения на свойства фаз $(K_{1-x}(NH_4)_x)_3H(SO_4)_2$ были использованы монокристаллы с пластинчатым габитусом, выращенные в ИК РАН им. А.В. Шубникова методом управляемого снижения растворимости из водных растворов $K_3H(SO_4)_2$ и $(NH_4)_3H(SO_4)_2$ с соотношением K⁺: NH⁴₄ ~ 3:7−1:9 при температурах 303− 313 К. Полученные кристаллы твердых растворов обладают при комнатной температуре тригональной симметрией и высокой проводимостью, как и исходные фазы $K_3H(SO_4)_2$ и $(NH_4)_3H(SO_4)_2$ при повышенных температурах — 458 К [10] и 355 К [11] соответственно. При 296 Κ кристаллы (K_{0.43}(NH₄)_{0.57})₃ H(SO₄)₂, полученные из растворов с соотношением K^+ : NH₄⁺ ~ 3 : 7, имеют пр. гр. $R\overline{3}$, Z = 3, a = b = 5.7768(3), c = 22.0983(1) Å[1]. Kpuсталлы, выращенные из растворов с соотношением K^+ : NH₄⁺ ~ 2:8 и 1:9, по данным монокристаллического рентгеноструктурного анализа (РСА) являются изоструктурными (K_{0.43}(NH₄)_{0.57})₃H(SO₄)₂ (параметры элементарной ячейки a = b = 5.8048(3), c = 22.2363(1) Å u a = b = 5.8364(4), c = 22.4006(1) Å

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 67 № 3 2022

соответственно) и различаются соотношением заселенности позиций K/N ($x \approx 0.68$ и $x \approx 0.81$ соответственно). Исследование их атомной структуры будет опубликовано в отдельной работе.

Подготовку и исследование поверхности образцов методом АСМ проводили на микроскопе NTEGRA Prima (NT-MDT Spectrum Instruments, Зеленоград) в условиях чистой зоны контрольноизмерительного комплекса **"TRACKPORE** ROOM-05" (класс чистоты 5 ИСО (100), точность поддержания температуры (Т) воздушной среды в чистой зоне в диапазоне $298 \pm 5 \pm 0.05$ K, относительная влажность воздуха $35 \pm 1\%$). Локальные ВАХ измеряли в диапазоне напряжений смещения от -4 до +4 В. Кремниевый кантилевер (НА FM, балка B, Tipsnano, Эстония), покрытый Pt, имел следующие характеристики: резонансная частота f = 114 кГц, жесткость k = 6 H/м, радиус закругления острия R < 35 нм. Рельеф поверхности образцов изучали в прерывисто-контактном режиме с использованием кантилеверов той же марки. Регистрацию локального пьезоотклика материала проводили в контактном режиме при приложении переменного электрического напряжения амплитудой 4 В и частоты 350 кГц к проводящему Pt-зонду.

Методом сканирующей микроскопии Кельвина (СМК) в бесконтактном режиме регистрировали распределение поверхностного потенциала на основе компенсационного принципа (постоянную компоненту поданного напряжения U_{DC} подбирали таким образом, чтобы колебания кантилевера на частоте о переменной компоненты напряжения отсутствовали). Измерения потенциала проводили в режиме амплитудной модуляции. К образцу прикладывали напряжение смещения переменного тока $U_{4C} = 3$ В частоты 114 кГц. Для измерения поверхностной емкости применяли резонансную двухпроходную методику, в которой при первом проходе в процессе сканирования регистрируется рельеф, а при повторном, проводимом на постоянном расстоянии кантилевера от поверхности при поданном переменном напряжении $U = U_{DC} + U_{AC} \sin \omega t$ половине ($\omega/2$) и трети ($\omega/3$) резонансной частоты, измеряется амплитуда колебаний кантилевера на резонансной частоте [12-14]. Измерения емкостной силы на ($\omega/2$) проводили при приложении переменного электрического поля с амплитудой 5 В и частотой 57 кГц, $U_{DC} = 0$, а на ($\omega/3$) — с амплитудой 10 В и частотой 38 кГп.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Поверхность смешанных кристаллов и ее изменение во времени. Для ACM-исследований из кристаллов ($K_{1-x}(NH_4)_x$)₃H(SO₄)₂, обладающих спайностью по (001), выкалывали плоскопараллельные



Рис. 1. Микрофотография выколотой из монокристалла ($K_{0.43}(NH_4)_{0.57}$)₃H(SO₄)₂ плоскопараллельной пластины с ориентацией перпендикулярно тригональной оси *с*. Свежая (а) и трансформировавшаяся со временем (б) поверхность.

образцы. Наблюдения с помощью оптического поляризационного стереомикроскопа Nikon SMZ1270 показали, что поверхность образцов видоизменяется со временем. На рис. 1а показана свежая поверхность образцов (K_{0.43}(NH₄)_{0.57})₃H(SO₄)₂ с ориентацией перпендикулярно оси с тригональной фазы. За время выдержки на воздухе t = 840 ч в контролируемых условиях (296 К, 35%) поверхность скола модифицируется, особенно в местах с неоднородным грубым рельефом (рис. 1б). Наблюдаемые в оптическом диапазоне изменения коррелируют с составом соединений: поверхность образцов с более низким содержанием аммония (x = 0.57) подвержена меньшей модификации (показывают большую устойчивость), чем с повышенным количеством (x = 0.81). По данным АСМ при сколе по спайности кристаллов с повышенным содержанием аммония образуется неоднородная шероховатая поверхность (001), которая достаточно быстро изменяется даже в условиях пониженной влажности воздуха. Изменения кристаллов, включая их поверхность, в условиях влажности нежелательны для возможных практических применений, что, например, отмечалось для исходной моноклинной фазы $(NH_4)_3H(SO_4)_2$ при изготовлении топливных элементов [15]. Поэтому было выполнено отдельное исследование процесса модификации поверхности (001) тригональных фаз $(K_{1-x}(NH_4)_x)_3H(SO_4)_2$ при комнатной температуре и влажности воздуха 35%.

Для экспериментов отобрали кристалл с составом $(K_{0.43}(NH_4)_{0.57})_3H(SO_4)_2$ с достаточно гладкой поверхностью скола (001) и применили комплекс электрических методик ACM. Для суперпротонных кристаллов плоскость (001) рассматривается как основная с точки зрения транспорта протонов. Характерный ступенчатый нанорельеф поверхности свежего скола в виде ямок и отдельных выступов с устойчивыми параметрами по высоте (глубине) ~0.7 нм, соответствующими величине 1/3*с* в элементарной ячейке, показан на рис. 2а. В конкретном случае прослеживается корреляция данных ACM с параметрами слоистой структуры кристалла, найденными методом PCA (рис. 26).

Рассмотрим особенности строения нанорельефа поверхности (001) (K_{0 43}(NH₄)_{0 57})₃H(SO₄)₂ с помощью схемы, построенной на основе данных АСМ и структурного анализа (рис. 2). Если обратиться к деталям атомной структуры [1], то плоскую ступень высотой h = 1/3c можно представить в виде двойного слоя тетраэдров SO₄²⁻, вершины которых соединены водородными связями (рис. 2б), посреди этого слоя расположены катионы K1/N1, а выше и ниже – слои K2/N2 (рис. 2в). В позициях K1/N1 отношение K⁺ : NH₄⁺ = 5 : 1, а в позициях K2/N2 – 1 : 3, т.е. в слоях K2/N2 накапливается наибольшее количество аммония. Очевидно, что расшепление кристалла по плоскостям (001) с наименьшими энергетическими затратами будет происходить по слоям K2/N2, как связанным слабее в структуре (рис. 2г). Наличие отрицательных катионных вакансий, локализованных на террасах, и отрицательных зарядов двойных слоев сульфат-ионов на кромках ступеней будет определять вклад в поверхностный электростатический потенциал, который может быть детектирован на наномасштабах с помощью СМК. Здесь уместна аналогия с получением поверхностей (001) щелочно-галоидных кристаллов и кристаллов MgO путем раскола, который приводил к появлению заряженных дефектов в объеме и на поверхности [16]. В результате метод СМК


Рис. 2. Нанорельеф поверхности (001) (а), атомная структура кристалла $(K_{0.43}(NH_4)_{0.57})_3H(SO_4)_2$ (б), расположение катионов в структуре (в) и схематическое представление строения поверхности в виде ступенек высотой 1/3*c*, каждая из которых состоит из чередующихся молекулярных слоев ... K2/N2...K1/N1, $SO_4-H-SO_4...K2/N2...$ (г). Показаны тетраэдры SO_4 , соединенные водородными связями, и расположение атомов K и N (в группах NH₄) (б, в).

фиксировал сдвиги напряжения в десятки вольт на свежих диэлектрических поверхностях [17, 18].

С помощью бесконтактных методов измерения потенциала и емкости изучены поверхность свежего скола образца $(K_{0.43}(NH_4)_{0.57})_3H(SO_4)_2$ и ее изменение при выдержке на воздухе во времени при условиях, близких к нормальным (296 K, 35%). Заметим, что в сканирующей емкостной силовой микроскопии градиент емкости dC/dZприменяют для картирования вариации емкости (и статической диэлектрической проницаемости) или вариации толщины тонких диэлектрических пленок [12–14]. Дифференциальную емкость *dC/dU* используют для картирования постепенных изменений количества и местоположения накопленного заряда, которые могут изменяться в зависимости от напряжения, времени, температуры или других экспериментальных переменных [12, 13]. Корреляционные измерения локальных электрических характеристик дополняют друг друга и наряду с топографическими данными обеспечивают обнаружение отдельных составляющих гетерогенных материалов и дефектных зон с высокой чувствительностью, что было продемонстрировано для ряда полимеров [19, 20] и сегнето-



Рис. 3. АСМ-изображения одного и того же участка поверхности (001) кристалла ($K_{0,43}(NH_4)_{0.57}$)₃H(SO₄)₂, полученной свежим сколом (a, б), и трансформировавшейся со временем (500 ч) (в). Топография (a, в), поверхностный потенциал (б), профиль сечения (г) вдоль линии (в).

электрического водородсодержащего кристалла с неоднородным распределением примеси [21].

На рис. За представлено характерное топографическое изображение участка свежей поверхности (001) размером 5 × 5 мкм². После расщепления кристалла (K_{0,43}(NH₄)_{0,57})₃H(SO₄)₂ образовался характерный нанорельеф в виде плоских террас, параллельных (001), с многочисленными мелкими выступами и ямками, с латеральными размерами от 40-250 нм и перепадами высот ~1/3с. Для данного гладкого участка (размах высот — максимальный перепад высот R_v не превышает параметра с элементарной ячейки) величина локальной поверхностной контактной разности потенциалов (U_{CPD}) составила $U_{CPD} = -114$ мВ. Судя по данным измерений электрических характеристик – распределения локального потенциала $U_{\rm CPD}$ (рис. 3б) и емкости (dC/dz, dC/dU), поверхность свежего скола отрицательно заряжена и энергетически однородна.

В воздушной среде со временем начинают происходить изменения морфологии и зарядового состояния поверхности образцов (скорее всего в результате реакции ионов активных центров с адсорбированной H₂O). После 24 ч сначала пропадают элементы 2D-рельефа, характерные для исходной свежей поверхности кристалла (заметно уменьшается количество выступов высотой 1/3с). Вместе с этим меняется знак потенциала с отрицательного на положительный и его величина $U_{\rm CPD}$ = +5.8 мВ. После 430 ч рельеф изменяется коренным образом: появляется слой с порами с размерами отверстий в сотни нанометров (рис. 3в), вместе с этим значительно увеличивается величина потенциала $U_{\rm CPD}$ = +84 мВ. Глубина отдельных пор, согласно профилю сечения на данном участке поверхности (рис. 3г), составляет ~250 нм.

Для характеристики новообразовавшегося слоя и оценки размеров внутренних объемных дефектов рассмотрим серию изображений одного и



Рис. 4. АСМ-изображения одного и того же участка поверхности (001) кристалла ($K_{0.43}$ (NH₄)_{0.57})₃H(SO₄)₂ размером 50 × 50 мкм² при воздействии окружающей среды в течение 500 ч при 296 К: топография (а), потенциал (б), распределение дифференциальной емкости dC/dz (в), dC/dU (г).

того же участка поверхности с большей площадью (50 \times 50 мкм²), а именно, топографическое (рис. 4а), потенциала (рис. 4б), производных емкости dC/dz (рис. 4в) и dC/dU (рис. 4г). Статистический анализ показывает, что шероховатость трансформировавшейся за 430 ч поверхности выросла почти в 40 раз ($R_v = 398.4$ нм, а $R_q = 28.5$ нм) по сравнению с исходной. На изображениях наблюдается большое количество пор с латеральными размерами и глубиной 300-800 и 50-300 нм соответственно. Местами поры выстраиваются в ряды и, объединяясь, образуют канавки. На основании измерения глубины пор можно сделать приближенные оценки толщины самого трансформировавшегося слоя — не менее 300 нм за 500 ч (примерная скорость роста слоя 10⁻² нм/мин). Распределение поверхностного потенциала на изображении остается достаточно равномерным, несмотря на то что на отдельных глубоких порах видны всплески сигнала, связанные с вкладом ре-

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 67 № 3 2022

льефа (рис. 46). Для данного участка поверхности $U_{\rm CPD} = +84$ мВ. Вне сомнения, образование слоя изменило зарядовое состояние и морфологию поверхности кристалла.

Дополнительную информацию о дефектности поверхностного слоя кристалла дает сопоставление изображений поверхностного распределения производных емкости и потенциала (рис. 4). Вследствие высокой чувствительности метода к перепадам рельефа на обоих емкостных изображениях dC/dz и dC/dU поверхностного слоя с хорошим контрастом выявляются элементы топографии: граница ступени, поры и каналы (рис. 4в, 4г). Кроме этого, видны крупные светлые области в одних и тех же относительно ровных участках поверхности, не коррелирующие с рельефом (рис. 4в, 4г). Возможно, в конкретном случае емкостные методы обнаруживают скрытые внутренние неоднородности модифицировавшегося слоя. На это указывает сопоставление



Рис. 5. ВАХ образцов $(K_{0.43}(NH_4)_{0.57})_3H(SO_4)_2$ (1) и $(K_{0.19}(NH4)_{0.81})_3H((SO_4)_2$ (2), зарегистрированные при 296 К вдоль (а) и перпендикулярно (б) тригональной оси *с*. Поверхность образцов получена свежим сколом.

изображений поверхностного распределения емкости и потенциала.

Итак, при выдержке образца во времени в воздушной атмосфере (296 К, 35%) в отсутствие внешних температурных и электрических полей наблюдается изменение локальных электрических характеристик поверхности, что указывает на самопроизвольное протекание химического процесса на поверхности (001) кристаллических образцов (K_{0 43}(NH₄)_{0 57})₃H(SO₄)₂. Характеристические стадии процесса во времени при неизменных внешних условиях: свежая наноструктурированная поверхность кристалла имеет отрицательный заряд, модифицированная – положительный. Образовавшийся на поверхности слой содержит микроскопические дефекты в виде сквозных пор и скрытых неоднородностей, что, по-видимому, связано с массопереносом на межфазовой границе. Добавим, что свойств поверхности, связанных с пьезо- и сегнетоэлектрической активностью, у образцов ($K_{0,43}(NH_4)_{0,57}$)₃ $H(SO_4)_2$, полученных свежим сколом, выдержанных во времени или подвергнутых полировке, при комнатной температуре не обнаружено.

Локальная проводимость смешанных кристаллов. Для изучения зависимости электропроводности от состава x и ориентации образцов были измерены локальные ВАХ перпендикулярно (рис. 5а) и вдоль (рис. 5б) оси c при 296 К. Учитывая упомянутые выше процессы модификации поверхности, измерения выполнены на образцах со свежими сколами. На рис. 5 представлены графики зависимостей I(U) контакта зонд—образец для составов $(K_{0.19}(NH4)_{0.81})_3H((SO_4)_2$ и $K_{0.43}(NH_4)_{0.57})_3H(SO_4)_2$, полученные при статичном положении зонда при подаче напряжения смещения от -4 до +4 В. Для повышения достоверности информации ВАХ усредняли по 25 кривым. Величины тока утечки (I) и локальной проводимости (σ_{DC}) приведены в табл. 1.

При измерении тока вдоль оси *с* (поперек двойных сульфатных слоев, рис. 2) электрические характеристики образцов с разным составом аналогичны: несимметричные ВАХ как у полупроводникового диода с очень маленькой проводимостью (при U = 3B ток утечки $I \sim 0.15-0.20$ нА) (рис. 5а). Небольшое различие между ними проявляется в интервале приложенных напряжений смещения от 0 до +4 В, а именно, для состава x = 0.81 характер зависимости I(U) ближе к омическому типу, тогда как для x = 0.57 - к экспоненциальному.

Анизотропия проводимости и различия между составами становятся более выраженными при измерении зависимости I(U) перпендикулярно оси c, т.е. вдоль сульфатных слоев и соединяющих их системы водородных связей (рис. 5б). Для образцов с бо́льшим содержанием ионов аммония

Таблица 1. Электропроводность локальной области под кантилевером при подаче напряжения смещения 3 В

x	Величина тока (І), нА		Толщина пластины, мм		Проводимость (σ_{DC}), См см ⁻¹	
	$\perp c$	c	$\perp c$	<i>c</i>	$\perp c$	<i>c</i>
0.57	1.86536	0.81103	1.27	0.27	7.95×10^{-4}	3.02×10^{-4}
0.81	13.63603	0.783	1.6	0.3	5.92×10^{-3}	2.94×10^{-4}

(x = 0.81) при U = 3 В величина тока больше почти в 7 раз, чем с меньшим (x = 0.57) (табл. 1). Так же как кристаллы $(NH_4)_3H(SO_4)_2$, образцы $(K_{1-x}(NH_4)_x)_3H(SO_4)_2$ при комнатной температуре продемонстрировали высокий уровень анизотропии проводимости. Соотношения величин предэкспоненциальных коэффициентов уравнения Аррениуса в направлении кристаллографических осей a и c моноклинного $(NH_4)_3H(SO_4)_2$ различались примерно в 5 раз (5.3×10^8 и 1.1 × $\times 10^{8}$ См см⁻¹ К соответственно) при *T* < 413 К [22]. При приложении напряжения, превышающего 3 В, для состава x = 0.19 наблюдается смена механизма проводимости (рис. 5б), одной из причин которой могут быть необратимые процессы изменения структуры вещества в зоне контакта с Pt-зондом.

В целом механизм электропроводности образцов твердых растворов $(K_{1-x}(NH_4)_x)_3H(SO_4)_2$ при комнатной температуре можно определить как структурно-чувствительный. Локальная проводимость образцов в направлении вдоль оси *с* одинаково невысокая, а в направлении, перпендикулярном *c*, увеличивается почти в 2 раза для x == 0.57 и на порядок величины для x = 0.81. Анизотропия статической проводимости отражает слоистую структуру кристалла $(K_{1-x}(NH_4)_x)_3H(SO_4)_2$, что наглядно показано на рис. 2. Разница в измеряемой величине локальной проводимости в плоскости (001) для тригональных фаз разного состава указывает на роль разной заселенности катионных позиций при переносе заряда.

ОБСУЖДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Микроскопический анализ показал, что свойства поверхностного слоя смешанных кристаллов $(K_{1-x}(NH_4)_x)_3H(SO_4)_2$ меняются со временем. В связи с этим обратимся к литературным данным и обсудим роль адсорбции воды в трансформашии поверхности. Изучение поверхности шелочно-галоидных кристаллов NaCl показало, что при относительной влажности менее 30% вода адсорбируется в основном на краях ступеней, при 35% образуется равномерный слой воды и наблюдается медленное развитие ступенек на поверхности, а при 73% ступенчатая структура становится нестабильной и размывается на поверхности соли [23]. Наблюдения за изменениями поверхности кристаллов (K_{0.43}(NH₄)_{0.57})₃H(SO₄)₂ на воздухе показывают, что при относительной влажности 35% также происходит постепенное равномерное сглаживание ступенчатой структуры, сопровождающееся переходом от отрицательно заряженной поверхности к нейтральной, а затем положительно заряженной. В кристаллах (K_{0.20}(NH₄)_{0.80})₃H(SO₄)₂ и $K_{0.33}(NH_4)_{0.67})_3H(SO_4)_2$ элементы ступенчатого строения свежей поверхности (001), еще различимые на топографических изображениях при 30%-ной влажности воздуха, полностью исчезали при повышении влажности до 40% [3]. Кинетика процесса и скорость образования модифицированного слоя зависят от влажности атмосферы и долевого соотношения ионов калия и аммония. Можно предположить, что в данном случае при комнатной температуре имеет место химическая адсорбция слоя воды, которая вызывает перестройку структуры поверхности кристаллов кислых солей и способствует образованию модифицированного дефектного слоя, вероятно, многофазного. Важную роль в процессе переноса адсорбата играют поры и другие поверхностные неоднородности.

Реальная структура и механизмы изменения кристаллов $(K_{1-x}(NH_4)_x)_3H(SO_4)_2$ нуждаются в дальнейшем исследовании. На данном этапе получена важная информация об анизотропии локальной проводимости, распределении поверхностного потенциала и емкости суперпротонных фаз, которая расширяет представления о функциональных свойствах кристаллов. В процессе выполнения работы предложен оригинальный подход к исследованию анизотропии проводимости, в котором проведение измерений осуществляется прямым методом на свежих поверхностях образцов различной кристаллографической ориентации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для анализа поверхности суперпротонных кристаллов твердых растворов $(K_{1-x}(NH_4)_x)_3H(SO_4)_2$ применен комплекс контактных и бесконтактных методов электрической ACM. С помощью проводящей ACM впервые обнаружена анизотропия локальной проводимости кристаллов $(K_{1-x}(NH_4)_x)_3H(SO_4)_2$ при комнатной температуре. Показано, что проводимость образцов в направлении вдоль оси *с* близка по величине (~3 × × 10⁻⁴ См см⁻¹), а в направлении, перпендикулярном *c*, существенно увеличивается – почти в 2 раза для *x* = 0.57 и на порядок величины для *x* = 0.81.

Методы СМК и емкостной силовой микроскопии способны давать дополнительную информацию об изменениях поверхности, связанных с локальным накоплением заряда и химическими реакциями в суперпротонных кристаллах. Установлено, что наноструктурированная поверхность (001), образующаяся при свежем сколе кристалла ($K_{0.43}(NH_4)_{0.57}$)₃H(SO₄)₂, имеет отрицательный заряд. Адсорбция влаги приводит к формированию на поверхности пористого слоя толщиной в несколько сот нанометров, при этом изменяются знак и величина поверхностного потенциала.

Авторы выражают благодарность В.В. Долбининой за предоставленные для исследований образцы.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Selezneva E.V., Makarova I.P., Malyshkina I.A. et al. // Acta Cryst. B. 2017. V. 73. P. 1105. https://doi.org/10.1107/S2052520617012847
- Малышкина И.А., Селезнева Е.В., Макарова И.П., Гаврилова Н.Д. // Вестн. МГУ. Сер. 3. Физика. Астрономия. 2019. № 4. С. 52. https://doi.org/10.3103/S002713491904012X
- 3. Гайнутдинов Р.В., Толстихина А.Л., Селезнева Е.В., Макарова И.П. // ЖТФ. 2020. Т. 9. № 11. С. 1843. https://doi.org/10.21883/JTF.2020.11.49972.116-20
- 4. *Баранов А.И.* // Кристаллография. 2003. Т. 48. № 6. С. 1081.
- 5. Norby T. // Nature. 2001. V. 410. № 6831. P. 877.
- 6. *Fitzgerald R.* // Physics Today. 2001. V. 54. № 7. P. 22. https://doi.org/10.1063/1.1397388
- Haile S.M., Boysen D.A., Chisholm C.R.I., Merle R.B. // Nature. 2001. V. 410. P. 910. https://doi.org/10.1038/35073536
- Baranov A.I., Grebenev V.V., Khodan A.N. et al. // Solid State Ionics. 2005. V. 176. № 39–40. P. 2871. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2005.09.018
- Boysen D.A., Uda T., Chisholm C.R.I., Haile S.M. // Science. 2004. V. 303. № 5654. P. 68.
- 10. *Макарова И.П., Черная Т.С., Филаретов А.А. и др. //* Кристаллография. 2010. Т. 55. № 3. С. 429. https://doi.org/10.1134/S1063774510030065

- Fukami T., Tobaru K., Kaneda K. et al. // J. Phys. Soc. Jpn. 1994. V. 63. P. 2829. https://doi.org/10.1143/JPSJ.63.2829
- Kobayashi K., Yamada H., Matsushige K. // Appl. Phys. Lett. 2002. V. 81. P. 2629. https://doi.org/10.1063/1.1510582
- 13. Kimura K., Kobayashi K., Yamada H., Matsushige K. // Appl. Surf. Sci. 2003. V. 210. P. 93. https://doi.org/10.1016/S0169-4332(02)01486-1
- Гайнутдинов Р.В., Толстихина А.Л., Лашкова А.К. и др. // ЖТФ. 2019. № 11. С. 1692. https://doi.org/10.1134/S1063784219110094
- Merle R.B., Chisholm C.R.I., Boysen D.A., Haile S.M. // Energy Fuels. 2003. V. 17. P. 210. https://doi.org/10.1021/ef0201174
- Barth C., Henry C.R. // Phys. Rev. Lett. 2007. V. 98. P. 136804. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.98.136804
- Harris L.B., Fiasson J. // J. Phys. C. 1985. V. 18. P. 4845. https://doi.org/10.1088/0022-3719/18/25/005
- Barth C., Foster A.S., Henry C.R., Shluger A.L. // Adv. Mater. 2011. V. 23. P. 477. https://doi.org/10.1002/adma.201002270
- Magonov S., Alexander J. // Beilstein J. Nanotechnol. 2011. V. 2. P. 15. https://doi.org/10.3762/bjnano.2.2
- Magonov S., Alexander J. // Microscopy and Microanalysis. 2011. V. 17. № 4. P. 587. https://doi.org/10.1017/S1431927611000122
- Gainutdinov R.V., Belugina N.V., Lashkova A.K. et al. // Ferroelectrics. 2019. V. 541. № 1. P. 39. https://doi.org/10.1080/00150193.2019.1574640
- Sohn Y.J., Sparta K.M., Meven M. et al. // Solid State Ionics. 2013. V. 252. P. 116. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2013.06.011
- Dai Q., Hu J., Salmeron M. // J. Phys. Chem. B 1997. V. 101. № 11. P. 1994. https://doi.org/10.1021/jp9625772

ПОВЕРХНОСТЬ, ТОНКИЕ ПЛЕНКИ

УДК 542.8

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ БИОМЕДИЦИНСКИХ МАТРИКСОВ ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКОЙ

© 2022 г. Е. В. Ястремский^{1,2}, Т. Д. Пацаев¹, А. А. Михуткин¹, Р. В. Шариков¹, Р. А. Камышинский^{1,2}, К. И. Луканина¹, Н. А. Шарикова¹, Т. Е. Григорьев¹, А. Л. Васильев^{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: a.vasiliev56@gmail.com* Поступила в редакцию 14.10.2021 г. После доработки 14.10.2021 г. Принята к публикации 26.10.2021 г.

Исследовано влияние обработки плазмой на изменение шероховатости и гидрофильности поверхности полимерных материалов, используемых в качестве биоразлагаемых матриксов – пленок, губок и нетканых волокнистых полотен из полилактида. Для количественной оценки изменений использовано два метода: трехмерная реконструкция поверхности матриксов по данным растровой электронной микроскопии и метод измерения физической адсорбции (БЭТ). По результатам экспериментов установлено, что плазменная обработка формирует нано- и микровпадины на поверхности образцов и увеличивает ее гидрофильность, при этом рельефом поверхности можно управлять, меняя длительность обработки. Показано, что обработка плазмой является эффективным способом контролируемого увеличения шероховатости полимерных материалов, позволяющим улучшить процессы адгезии и пролиферации клеток.

DOI: 10.31857/S0023476122030249

введение

Разработка биоразлагаемых искусственных внеклеточных матриксов из полимерных материалов представляет собой одно из активно растущих направлений заместительной и регенеративной медицины. Искусственный матрикс, вживленный в тело в месте повреждения, обрастает клетками, которые, пролиферируя и дифференцируясь, формируют ткань, в то время как сам искусственный матрикс деградирует и заменяется на естественный [1].

Согласно [2-4] морфология внеклеточных матриксов важна для роста и развития клеток и последующего формирования ткани. Клетки взаимодействуют с поверхностью внеклеточного матрикса, который осуществляет поддерживающую функцию, причем микроструктура этой поверхности может существенно влиять на характер такого взаимодействия. Матриксы с микро- и наношероховатостями могут увеличивать способность клеток к дифференциации, при этом по сравнению с более гладкими матриксами адгезия клеток и их рост улучшаются [2, 5]. Клетки более активно пролиферируют и развиваются, тогда как на гладких поверхностях замечено отставание в развитии (например, нейронные клетки имеют округлую форму и слаборазвитую ветвистость на

гладких матриксах) [2, 5–8]. Распространенный метод изменения морфологии поверхности, оставляющий общие свойства материала без изменений, — плазменная обработка, в результате которой соединения на поверхности претерпевают физико-химические изменения [9, 10]. Такие изменения поверхности формируют развитый рельеф, а также приводят к увеличению ее гидрофильности — все это способствует улучшению адгезии и пролиферации клеток [11–18], улучшению биосовместимости искусственных матриксов [7, 8]. Например, в [19] представлены данные о том, что модификация полимерных поверхностей холодной плазмой улучшает процесс пролиферации фибробластов и клеток эндотелия.

Основой искусственного внеклеточного матрикса могут быть различные полимерные материалы — пленки, губки и нетканые волокнистые материалы. Для варьирования микроструктуры их поверхности в настоящей работе предлагается способ изменения шероховатости путем плазменной обработки, который может быть количественно описан с помощью метода восстановления 3D-микроструктуры поверхности по изображениям, полученным с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) и методом математического описания физической адсорбции —

БЭТ (Брунауэр, Эммет, Теллер [20]). Кроме этого, методом РЭМ в условиях естественной среды (**ЕРЭМ**) исследована смачиваемость поверхности.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для получения образцов с различной морфологией использовали полилактид (ПЛА) марки 4032D (NatureWorks, США). В качестве растворителей использовали диоксан (ЧДА, "Компонент-Реактив"), хлороформ и этиловый спирт (ХЧ, "Компонент-Реактив").

Пленки были получены горячим прессованием полимерных гранул при температуре 190°С и давлении 7 МПа. Контроль аморфного состояния полимерной матрицы обеспечивали посредством ускоренного водяного охлаждения образцов при комнатной температуре. Толщина пленок варьировалась в пределах 70 ± 5 мкм. Характерный геометрический размер пленки — 50 × 50 мм.

Для получения пористых материалов на основе ПЛА полимер растворяли в 1,4-диоксане при постоянном перемешивании в магнитной мешалке в течение 24 ч. Концентрация раствора составила 3 мас. %. Затем раствор замораживали при температуре -22° С в рефрижераторе и перемешивали дважды в процессе заморозки для равномерного распределения кристаллов растворителя. После этого образцы лиофилизировали в течение 48 ч на установке Alpha 2-4LSC (Martin Christ, Германия). Диаметр шайбы составлял 25 ± 1 мм при высоте 3 ± 1 мм.

Нетканые материалы получали методом электроформования из раствора ПЛА (9 мас. %) в смеси растворителей: хлороформование проводили на установке, разработанной в НИЦ "Курчатовский институт", при комнатной температуре и следующих технологических параметрах: прикладываемое напряжение 12 ± 1 кВ, расстояние между капилляром и осадительным электродом 25 ± 1 см, объемный расход полимерного раствора 5 мл/ч. Характерный геометрический размер нетканого волокнистого материала — 50×50 мм при толщине 550 ± 50 мкм.

Все образцы были подвергнуты плазменной обработке с одной из сторон в установке PELCO easiGlow (Ted Pella, США) при токе 20 мА в течение 30 или 60 мин. Для РЭМ-исследований образцы, включая контрольные (без обработки плазмой), закрепляли на углеродном скотче, затем для улучшения качества изображений проводили напыление на них золота в течение 30 с в установке SPI Sputter Coater (SPI Supplies, США).

Изображения получены в РЭМ Versa 3D Dual-Beam (Thermo Fisher Scientific, США) при ускоряющем напряжении 2 кВ и токе пучка электронов 130 пА для пленок; 5 кВ, 27 пА для волокон и губок. Для численной оценки параметров рельефа по высоте и реальной площади объектов использовали метод 3D-реконструкции поверхности. Подробное описание метода 3D-реконструкции поверхности в РЭМ представлено в [21]. Метод заключается в регистрации пар изображений (стереопары) при эуцентрическом наклоне образца, т.е. наклоне с минимальным движением по оси, параллельной пучку электронов, на углы, составляющие $\pm 10^{\circ}$ в эксперименте восстановления поверхности пленок. Обработку изображений, 3D-реконструкцию поверхности и численный анализ проводили с помощью программного обеспечения MeX (Bruker Alicona, Австрия).

По 3D-моделям вычисляли следующие параметры: отношение реальной площади поверхности рельефа к площади проекции области R_s , необходимое для определения увеличения реальной площади поверхности при ее модификации плазмой, а также параметры, характеризующие разброс по высоте рельефа поверхности, т.е. шероховатость. Были определены среднее квадратичное отклонение Sq и наибольшая высота неровностей Sz, т.е. расстояние от самой низкой точки поверхности до самой высокой. Измерения отклонения высоты и глубины проводили от базовой плоскости, наиболее точно аппроксимирующей поверхность.

Измерения удельной площади поверхности методом БЭТ проводили на анализаторе удельной поверхности и пористости Autosorb iQ (Quantachrome Instruments, США) по результатам обработки изотермы адсорбции паров криптона при температуре 77 К в интервале относительных давлений p/p_0 от 0.05 до 0.3. Перед каждым измерением проводили дегазацию образца при температуре 50°С в течение 16 ч в условиях высокого вакуума. Пленки разрезали на кусочки размером 5 × 5 мм, вклад образовавшихся торцов в удельную площадь составил ~1%.

При помощи ЕРЭМ получены изображения ПЛА-пленок (образцы до и после обработки плазмой) во время конденсации капель воды. Изображения получены без напыления золота. Для этого в ЕРЭМ выбирали значение целевой влажности 100% при фиксированной температуре 10°С. Регулировка изменения давления в камере ЕРЭМ приводила к оседанию капель воды на поверхности пленок. Серии изображений получены при ускоряющем напряжении 10 кВ и токе 93 пА с шагом в одну минуту в течение 7 мин с начала повышения влажности.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

РЭМ-изображения образцов пленок, губок и нетканых волокнистых полотен до и после обработки плазмой в течение 30 и 60 мин, полученные



Рис. 1. РЭМ-изображения образцов матриксов (на вставках – увеличенные фрагменты изображений): а, б, в – исходные образцы – пленка, нетканый волокнистый материал и губка соответственно; г, д, е – те же образцы после обработки плазмой в течение 30 мин; ж, з, и – те же образцы после обработки плазмой в течение 60 мин. Масштабные метки одинаковы для всех изображений.

с помощью регистрации вторичных электронов, представлены на рис. 1. У всех обработанных образцов можно наблюдать значительные изменения шероховатости поверхностей. Наиболее отчетливо изменения морфологии поверхности проявляются в пленках, обработанных плазмой как в течение 30, так и 60 мин. Это связано с тем, что обработка плазмой является поверхностным методом, наиболее эффективным именно для обработки пленок, в то время как воздействие плазмы на внутренние поверхности губчатых и нетканых волокнистых материалов слабее. На гладких поверхностях пленочных матриксов адгезия клеток минимальна [22], поэтому увеличение шероховатости пленок может значительно усилить процессы адгезии и пролиферации клеток. В губках увеличение шероховатости проявляется значительно слабее вследствие экранировки пор стенками губки.

Результаты 3D-реконструкции поверхности пленок до и после обработки плазмой в течение 30 и 60 мин представлены на рис. 2. В представленных моделях изменение цвета соответствует высоте рельефа относительно базовой плоскости

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 67 № 3 2022

(шкалы на соответствующих рисунках). В процессе исследований поверхности пленок выявлено, что высота рельефа и площадь поверхности неоднородны в различных областях, особенно в образцах, обработанных плазмой. Так, на поверхности пленки, обработанной плазмой в течение 60 мин, встречаются области как с более, так и с менее развитым рельефом (рис. 2в), что приводит к заметному разбросу величин площади рельефа. Для оценки разброса величин площади поверхности пленок исследуемую область разбивали на участки размером 10 × 10 мкм и в каждом участке определяли значение параметра R_S. Полученные таким образом значения позволяют представить разброс величин площади поверхности в зависимости от длительности обработки образцов плазмой. Как и предполагалось, наиболее однородна необработанная плазмой пленка, степень разброса величин площади поверхности увеличивается со временем обработки. Результаты подсчета параметров площади и рельефа (шероховатости) поверхности для оригинальных и модифицированных плазмой в течение 30 и 60 мин пленок представлены в табл. 1 и на рис. 3.



Рис. 2. 3D-модели поверхностей образцов пленок: необработанной (а) и после обработки плазмой в течение 30 (б) и 60 мин (в).

Отметим, что оценка параметров рельефа необработанных плазмой образцов методом восстановления 3D-микроструктуры поверхности по изображениям РЭМ бывает затруднена. Это связано с необходимостью привязки изображений к каким-либо особенностям поверхности. У необработанных плазмой пленок и в меньшей степени волокон таких особенностей или мало, или нет вообще. В результате могут появляться артефакты, приводящие к искаженному, чаще увеличенному по высоте представлению рельефа [23-25]. Метод создания текстуры нанесением золотой пленки с последующим отжигом, использованный в [25], неприменим для исследуемых в настоящей работе полимерных образцов, чувствительных к температурному нагреву. Из-за такого эффекта приходилось выбирать участки необработанного плазмой образца с какиминибудь особенностями – неровностями или загрязнениями. При модификации образцов плазмой создается достаточно развитый рельеф, позволяющий легко сделать привязку двух изображений друг к другу и реконструировать поверхность с высокой точностью. В то же время наличие на поверхностях глубоких узких бороздок может приводить к некорректным результатам из-за перекрытия электронного пучка краями этого углубления при выбранном угле получения изображения. В результате значение глубины окажется заниженным. Такой эффект проявлялся на 3D-реконструкциях модифицированных плазмой поверхностях волокон, у которых углубления такой морфологии встречались достаточно часто. Поэтому здесь не приводим результаты 3D-реконструкции поверхности нетканых волокнистых матриксов и губок. В то же время локально поверхность губок и до определенной степени нетканых волокнистых материалов можно считать эквивалентной поверхности пленок, за исключением случая, когда существует упомянутый эффект экранирования из-за высокой нерегулярности пористой структуры.

Оценка изменения численных параметров шероховатости в пленках (рис. 3, табл. 1) однозначно свидетельствует о том, что при обработке плазмой степень шероховатости увеличивается. Так, по данным 3D-реконструкции площадь поверхности пленки уже после 30 мин обработки может увеличиться на 20%, а после 60 мин – приблизительно на 35–40%. В несколько раз возрастают размеры неровностей, причем при возрастании времени обработки размеры неровностей продолжают существенно расти.

	Значения			
Параметры	Оригинальная пленка	Обработанная плазмой пленка (30 мин)	Обработанная плазмой пленка (60 мин)	
R_S	1.07 ± 0.01	1.23 ± 0.03	1.38 ± 0.06	
Отношение реальной площади поверхности				
рельефа к площади проекции области				
<i>Sq</i> , нм	53	202	381	
Среднее квадратичное отклонение				
от базовой плоскости				
<i>Sz</i> , мкм	0.54	1.83	2.80	
Наибольшая высота неровностей				

Таблица 1. Параметры площади и рельефа (шероховатости) поверхности оригинальной и обработанной плазмой в течение 30 и 60 мин пленок по данным 3D-реконструкции стерео-РЭМ



Рис. 3. Гистограммы распределения высот области поверхности пленок: оригинальной (а) и модифицированных плазмой в течение 30 (б) и 60 мин (в).

Результаты оценки изменений морфологии поверхности образцов после обработки их плазмой подтверждаются данными измерений удельной площади поверхности методом БЭТ. Обработка пленки плазмой в течение 60 мин (с одной стороны) приводит к увеличению удельной площади поверхности почти в 1.5 раза — с 0.065 до 0.100 м²/г. Ошибка измерений была оценена как разброс измерений нескольких образцов и составила 8%.

Если предположить, что удельная поверхность одной стороны пленки до воздействия плазмой была равна a/m, где a — площадь одной плоской поверхности образца, m — масса образца, то, пренебрегая торцами образца (толщина пленки 70 мкм при размере 5 × 5 см, пленка разрезалась на 100 частей), общая удельная поверхность составляет $2a/m = 0.065 \text{ м}^2/\text{г}$.

После обработки одной стороны пленки плазмой удельная площадь всей поверхности образца составляет – $(a + b)/m = 0.1 \text{ м}^2/\text{г}$, где b – площадь обработанной плазмой поверхности образца. Изменениями массы можно пренебречь.

Отношение удельных площадей поверхностей обработанного (с одной стороны пленки) и необработанного образца составляет

$$(a+b)/m - 2a/m = 0.1 - 0.065,$$

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 67 № 3 2022

а отношение площадей обработанной и необработанной плазмой поверхностей

$$b/a = 0.2/0.065 - 1 \approx 2.$$

Этот результат оценки площади поверхности превышает оценку, полученную по результатам 3D-реконструкции поверхности. Следовательно, расхождение может быть связано с присутствием нанопор на поверхности пленки, обработанной плазмой, которые не разрешаются в РЭМ при выбранных условиях его работы с полимерными пленками, включающих также напыление тонкого слоя золота. Кроме этого, поверхность относительно глубоких пор с вертикальными стенками может искажаться при реконструкции.

Меньший эффект наблюдается у нетканого волокнистого материала — увеличение площади поверхности после обработки составило 15-20%(с 0.66 до 0.78 м²/г). Это может быть связано с тем, что при обработке плазмой изменение поверхности происходит у части волокон в образце, располагающихся ближе к поверхности. Этот эффект еще сильнее проявляется в образцах губок. Обработка поверхности губчатого материала плазмой не приводила к существенному изменению ее удельной поверхности, так как губка объемнее волокнистого полотна и обладает существенно более развитой поверхностью.



Рис. 4. ЕРЭМ-изображения процесса конденсации воды на поверхности пленки: а – до обработки плазмой, время осаждения паров воды в ЕРЭМ 2 мин; б – до обработки плазмой, время осаждения паров воды в ЕРЭМ 5 мин; в – после 60 мин обработки плазмой, время осаждения паров воды в ЕРЭМ 2 мин; г – после 60 мин обработки плазмой, время осаждения паров воды в ЕРЭМ 5 мин. После обработки плазмой капли не наблюдались, однако наблюдались образование и рост слоя воды, который выглядит как темная область в правой части изображений. Граница слоя воды отмечена пунктиром. На всех изображениях масштаб одинаковый.

Результаты РЭМ-исследований показали, что латеральные размеры впадин на поверхности пленки при обработке в течение 30 мин составляют от 0.3 до 2 мкм (рис. 1г), в течение 60 мин – от 0.5 до 15 мкм (рис. 1ж). Такое значительное увеличение длины канавок происходит вследствие объединения в ряд нескольких соседних впадин.

Оценка неровностей поверхности волокон нетканого волокнистого матрикса показала, что при обработке плазмой в течение 30 мин начинают формироваться впадины, латеральные размеры которых составляют от 0.2 до 1 мкм (рис. 1д). Значительные изменения в нетканом волокнистом материале наблюдаются в образцах, обработанных в течение 60 мин (рис. 1з): латеральные размеры впадин от 0.4 до 6 мкм. В процессе обработки материала сеть стенок, образующих впадины на поверхности волокон, фактически напоминает связку волокон меньшего диаметра, тянущихся вдоль первоначального волокна.

Поверхность губок после обработки плазмой в течение 30 мин (рис. 1е) незначительно отличается от необработанной поверхности, появляются только мелкие (по сравнению с необработанными поверхностями) шероховатости с латеральными размерами от 0.2 до 1.5 мкм. После обработки плазмой в течение 60 мин размеры неровностей незначительно увеличиваются, их плотность растет (рис. 1и), латеральные размеры составляют от 0.2 до 3 мкм.

На следующем этапе было исследовано изменение гидрофильности/гидрофобности поверх-

ности пленок в ЕРЭМ после обработки плазмой. Изображения капель на поверхностях необработанных плазмой пленок свидетельствуют, что при конденсации паров воды в течение 2 мин в камере ЕРЭМ формируются капли круглой формы размером от 5 до 15 мкм (рис. 4а). Отметим, что для визуализации капель образец приходилось наклонять на угол ~30°. При продолжении процесса конденсации до 5 мин капли начинали сливаться, увеличиваясь в диаметре до 40 мкм (рис. 4б). Конденсация паров воды на обработанных плазмой поверхностях пленок выглядит иначе. При конденсации паров в течение 2 мин (рис. 4в) в части поверхности пленки у нижнего края наклоненного образца появляется равномерный слой воды. Это свидетельствует о значительном увеличении гидрофильности пленки, так как капли растекаются по поверхности. Из-за малого значения угла смачивания граница слоя воды очень плохо визуализируется. С увеличением времени конденсации до 5 мин можно наблюдать движение слоя воды по поверхности пленки и увеличение площади пленки воды (рис. 4г). Смачиваемость имеет решающее значение для биосовместимости полимерного материала, так как от параметра гидрофильности/гидрофобности зависит активность функциональных белков. Присутствие на поверхности связанных молекул воды влияет на конформацию адгезивных белков в процессе прикрепления клеток к полимерной матрице. При первом контакте молекулы воды образуют слой на поверхности гидрофильного полимера,

который определяет связывание функциональных молекул, например альбуминов [26].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обработка полимерных матриксов из полилактида увеличивает шероховатость и гидрофильность поверхности. Особенно сильно этот эффект проявляется в пленках и нетканых волокнистых матриксах. По данным БЭТ площадь пленок после 1 ч обработки может увеличиться в 2 раза, оценки методом 3D-реконструкции поверхности приводят к более скромным результатам: увеличение удельной площади составляет до 40%. По-видимому, разница связана с образованием нанопор, неразличимых методом 3D-реконструкции поверхности по данным РЭМ. Размеры неровностей поверхности пленочного матрикса увеличиваются более чем в 5 раз при обработке плазмой в течение 1 ч. Воздействие плазмы на губки не приводит к существенному увеличению шероховатости, поскольку плазма экранируется верхним слоем материала, а сами губки изначально имеют развитую поверхность. Параметрами модификации поверхности можно управлять, изменяя время воздействия плазмы на образцы. Увеличение шероховатости плазменной обработкой наиболее применимо к пленкам, так как изначально поверхность таких образцов гладкая и плоская, что препятствует адгезии клеток. В дополнение к этому увеличение смачиваемости благотворно скажется на пролиферации клеток. Учитывая проблемы с выживанием и развитием клеточных культур на пленках, данный способ модификации поверхности может существенно улучшить перспективы использования пленочных матриксов для задач тканевой инженерии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 21-13-00321 "Деформационное поведение биоразлагаемых матриксов различного типа при механических нагрузках").

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *O'brien F.J.* // Mater. Today. 2011. V. 14. № 3. P. 88. https://doi.org/10.1016/S1369-7021(11)70058-X
- Chang H.I., Wang Y. // Regenerative medicine and tissue engineering – Cells and Biomaterials. InTechOpen. 2011. https://doi.org/10.5772/21983
- Narayan D., Venkatraman S.S. // J. Biomed. Mater. Res. A. 2008. V. 87. № 3. P. 710. https://doi.org/10.1002/jbm.a.31749
- Sunami H., Yokota I., Igarashi Y. // Biomater. Sci. 2014.
 V. 2. № 3. P. 399. https://doi.org/10.1039/C3BM60237K
- Khorasani M.T., Mirzadeh H., Irani S. // Radiat. Phys. Chem. 2008. V. 77. № 3. P. 280. https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2007.05.013

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 67 № 3 2022

- Zamani F, Amani-Tehran M., Latifi M. et al. // J. Mater. Sci.: Mater. Med. 2013. V. 24. № 6. P. 1551. https://doi.org/10.1007/s10856-013-4905-6
- Davoodi A., Zadeh H.H., Joupari M.D. et al. // AIP Adv. 2020. P. 10. № 12. P. 125205. https://doi.org/10.1063/5.0022306
- 8. *de Valence S., Tille J.-C., Chaabane C. et al.* // Eur. J. Pharm. Biopharm. 2013. V. 85. № 1. P. 78. https://doi.org/10.1016/j.ejpb.2013.06.012
- Chu P.K., Chen J.Y., Wang L.P. et al. // Mater. Sci. Eng. R: Reports. 2002. V. 36. № 5–6. P. 143. https://doi.org/10.1016/S0927-796X(02)00004-9
- Ozcan C., Zorlutuna P., Hasirci V. et al. // Macromolecular symposia. Weinheim: WILEY-VCH Verlag. 2008. V. 269. № 1. P. 128. https://doi.org/10.1002/masy.200850916
- 11. Dewez J.-L., Lhoest J.-B., Detrait E. et al. // Biomater. 1998. V. 19. № 16. P. 1441. https://doi.org/10.1016/S0142-9612(98)00055-6
- Williams R.L., Wilson D.J., Rhodes N.P. // Biomater. 2004. V. 25. № 19. P. 4659.
- https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2003.12.010 13. *Rhodes N.P., Wilson D.J., Williams R.L.* // Biomater.
- 2007. V. 28. № 31. P. 4561. https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2007.07.008
- 14. *Khorasani M.T., Mirzadeh H.* // Radiat. Phys. Chem. 2007. V. 76. № 6. P. 1011. https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2006.10.002
- 15. Jokinen V., Suvanto P., Franssila S. // Biomicrofluidics. 2012. V. 6. № 1. P. 016501. https://doi.org/10.1063/1.3673251
- Lopresti F., Campora S., Tirri G. et al. // Mater. Sci. Eng. C. 2021. V. 127. P. 112248. https://doi.org/10.1016/j.msec.2021.112248
- Popelka A., Abdulkareem A., Mahmoud A.A. et al. // Surf. Coat. Technol. 2020. V. 400. P. 126216. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.126216
- Heidemann H.M., Dotto M.E.R., Laurindo J.B. et al. // Colloids Surf. A. 2019. V. 580. P. 123739. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.123739
- Junkar I., Cvelbar U., Lehocký M. // Mater. Tehnol. 2011. V. 45. № 3. P. 221.
- 20. Брунауэр С. Адсорбция газов и паров. М.: Изд-во иностр. лит. 1948. Т. 1. С. 783.
- Михуткин А.А., Васильев А.Л. // Кристаллография. 2014. Т. 59. № 6. С. 999. https://doi.org/10.1134/S1063774514060212
- 22. Камышинский Р.А., Пацаев Т.Д., Тенчурин Т.Х и др. // Кристаллография. 2020. Т. 65. № 5. С. 794. https://doi.org/10.1134/S1063774520050107
- Гавриленко В.П., Карабанов Д.А., Кузин А.Ю. и др. // Измерительная техника. 2015. № 3. С. 15. https://doi.org/10.1007/s11018-015-0695-1
- 24. *Кузин А.Ю., Васильев А.Л., Митюхляев В.Б. и др.* // Измерительная техника. 2016. № 3. С. 20. https://doi.org/10.1007/s11018-016-0948-7
- 25. Кузин А.Ю., Васильев А.Л., Карабанов Д.А. и др. // Измерительная техника. 2016. № 8. С. 21. https://doi.org/10.1007/s11018-016-1050-х
- Riveiro A., Maçon A.L.B., del Val J. et al. // Front. Phys. 2018. V. 6. P. 16. https://doi.org/10.3389/fphy.2018.00016

ПОВЕРХНОСТЬ, ТОНКИЕ ПЛЕНКИ

УДК 535.4:541.14

НЕЛИНЕЙНЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТРЕТЬЕГО ПОРЯДКА В ПОЛИМЕРНЫХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАХ, ДОПИРОВАННЫХ ФТАЛОЦИАНИНАТАМИ РУТЕНИЯ

© 2022 г. К. А. Верховская^{1,*}, Т. В. Кривенко², В. В. Савельев², А. П. Кройтор², А. Г. Мартынов²

¹ Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, Москва, Россия ² Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

> **E-mail: vkira123@gmail.com* Поступила в редакцию 12.10.2021 г. После доработки 08.11.2021 г. Принята к публикации 25.11.2021 г.

Исследованы нелинейно-оптические свойства тонкопленочных материалов на основе сополимера винилиденфторида с трифторэтиленом, допированного окта-бутокси-фталоцианинатами рутения — полярным мономерным комплексом [(BuO)₈PcRu](CO) (1) или неполярным μ -карбидо-димером (μ -C)[(BuO)₈PcRu]₂ (2). Установлено, что поляризация сополимера, допированного мономерным комплексом 1, приводит к появлению у него способности к оптическому ограничению — увеличению оптической плотности образца при повышении интенсивности лазерного излучения, что может быть вызвано упорядочением в кристаллических областях диполей, изначально находящихся в хаотичном состоянии. Допирование сополимера комплексом 2 не приводит к появлению у композита нелинейно-оптических свойств.

DOI: 10.31857/S0023476122030237

введение

Фталоцианины наряду с другими родственнымакрогетероциклическими соединениями ми привлекают к себе значительный интерес с точки зрения исследования их нелинейно-оптических свойств [1-3]. Данные свойства обусловлены обширной поляризуемой системой ароматического сопряжения, благодаря которой фталоцианины могут обеспечивать сильные нелинейности с быстрым откликом. Кроме того, привлекательность фталоцианинов и их производных обусловлена высокой химической стабильностью и устойчивостью к различным экстремальным термическим и фотофизическим воздействиям, а также возможностью их интеграции в оптические элементы и композитные материалы [4].

Ранее с целью получения нелинейно-оптических материалов, проявляющих изменение оптической плотности при изменении интенсивности лазерного луча или фоторефрактивный эффект, были исследованы свойства тонкопленочных композитов на основе ароматического полиимида или поливинилкарбазола, допированных краун-замещенными фталоцианинатами рутения, содержащими в качестве аксиальных лигандов молекулы диазабицикло[2.2.2]октана или пиразина [5–9]. Было показано, что агрегация молекул данных комплексов с образованием наноструктурированных супрамолекулярных ансамблей приводит к появлению у исследованных композитов нелинейно-оптических свойств.

В настоящей работе рассмотрены нелинейные оптические свойства третьего порядка пленок сополимера винилиденфторида с трифторэтиленом (**B**ДФ/**Тр**ФЭ) (CH₂–CF₂)_{*n*}–(CHF–CF₂)_{*m*} с соотношением *n* : *m* = 70 : 30 [10–12], допированных комплексами рутения – мономерным полярным октабутоксифталоцианинатом рутения(II), содержащим молекулу СО в качестве аксиального лиганда [(BuO)₈PcRu](CO) (1), или димерным неполярным μ -карбидо-бис(октабутоксифталоцианинатом) дирутения(IV) (μ -C)[(BuO)₈PcRu]₂ (2) (рис. 1). Сополимер состоит из кристаллических ламелл, перемешанных с областями аморфной фазы. В пленках с соотношением *n* : *m* = 70 : 30 степень кристалличности составляет 75% [10].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Комплексы рутения **1** и **2**, использованные в работе, получали по методикам [13, 14]. Применяли слои толщиной ~30 мкм, политые из раствора в ацетоне. Комплекс рутения вводили в количестве 2.5 мас. % в раствор полимера 70:30 в ацетоне и тетрагидрофуране. Раствор поливали на прозрачный лавсан, затем высушивали в атмо-





Рис. 1. Строение фталоцианинатов рутения 1 и 2.

сфере растворителя, непосредственно перед экспериментом снимали лавсан и образец помещали в специальный держатель, установленный на перемещаемую платформу (в пределах ±15 мм). Фильтры для ослабления подбирали таким образом, чтобы интенсивное лазерное излучение не приводило к разрушению образцов. Отсутствие такого разрушения регистрировали путем контроля интенсивности проходящего света – при разрушении образца интенсивность резко возрастала. Достоверность измерений определяли воспроизводимостью результатов на разных образцах. Толщина образцов составляла 30–35 мкм.

При измерении нелинейных оптических характеристик использовали метод *z*-сканирования. Установка для измерений представлена на рис. 2. В установке применялся непрерывный лазер (1) с длиной волны 532 нм (мощность ла-



Рис. 2. Установка *z*-сканирования: *1* – лазер, излучающий длину волны 532 нм, *2* – фокусирующая линза, *3* – образец сополимера ВДФ/ТрФЭ, *4* – диафрагма с отверстием 0.1 см, *5* – фотодетектор.

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 67 № 3 2022

зера 300 мВт, время воздействия 1 с). Ранее метод *z*-сканирования использовался для исследования пленок сополимера ВД Φ /Тр Φ Э без допантов [11].

Луч с диаметром пучка 3 мм, фокусируемый линзой с фокусным расстоянием 10 см (2), пересекал фокальную область. Плотность энергии лазерного луча в фокусе на несколько порядков превышает плотность энергии без линзы и вызывает появление нелинейных оптических эффектов. Сначала проводили измерения для неполяризованного образца, затем образец поляризовали с помощью коронного разряда после нагрева. Расстояние от поляризующего электрода составляло 1 см, поляризующее напряжение – 7 кВ, время поляризации – 5 мин (поляризующее поле в пределах образца составляло 60 В/мм).

Как известно, коэффициент преломления определяется по формуле

$$n^2 = 1 + 4\pi P/E,$$

где поляризация $P = \chi^{(1)}E + \chi^{(2)}E^2 + \chi^{(3)}E^3 + ... (E - электрическое поле электромагнитной волны, <math>\chi^{(1)}$ – линейная диэлектрическая восприимчивость образца, $\chi^{(2)}$ и $\chi^{(3)}$ – нелинейные восприимчивости второго и третьего порядков).

Отсюда

Þ

$$n = [1 + 4\pi(\chi^{(1)} + \chi^{(2)}E + \chi^{(3)}E^2 + \dots)]^{0.5}.$$
 (1)

Нелинейность второго порядка использованного полимера подробно изучена в [15].



Рис. 3. Зависимости пропускания света в отсутствие диафрагмы T_{OA} от расстояния от фокуса (z = 0) в образце ВДФ/ТрФЭ с соотношением 70 : 30, допированном комплексом рутения 1: 1 – образец не поляризован; $2 \, \text{и} \, 3$ – образец поляризован коронным разрядом с ослаблением интенсивности луча в 25 и 7.5 раза соответственно.

При хаотическом распределении хромофоров за нелинейные свойства отвечает восприимчивость третьего порядка, равная:

$$\chi^{(3)} = N \gamma f^4 \left\langle \cos^4 \xi \right\rangle, \tag{2}$$

где N – концентрация хромофоров, $f = (n_0^2 + 2)/3$ – корреляционный фактор Лоренца, n_0 – линейный показатель преломления, ξ – угол между главной осью хромофора и направлением приложенного поля E, γ – молекулярная поляризуемость третьего порядка. Среднее значение $\langle \cos^4 \xi \rangle = 1/5$.

Коэффициент нелинейности третьего порядка возрастает при высокой интенсивности света за счет преломления до значения:

$$n = n_0 + n_2 I_0. (3)$$

В поливинилиденфториде коэффициент преломления равен $n_0 = 1.5$ [16].

При приближении к фокусу с ростом I_0 коэффициент оптического поглощения увеличивается от начального значения α_0 до

$$\alpha = \alpha_0 + \beta I_0. \tag{4}$$

Согласно формулам (1) и (3) в ходе *z*-сканирования при приближении образца к фокусу с ростом падающей энергии (в области -z) коэффициент преломления образца *n* растет, поэтому увеличивается диаметр луча в области диафрагмы, что приводит к уменьшению доли света, попадающего в отверстие диафрагмы (0.1 см). В постфокальной области (при положительных значениях *z*) нелинейное преломление приводит к уменьшению диаметра луча на диафрагме (*4* на

рис. 2) и, следовательно, к увеличению доли света, попадающего в отверстие диафрагмы. Поэтому фотодетектор (5 на рис. 2) регистрирует кривые *z*-сканирования T_{CA} с минимумом в предфокальной и максимумом в постфокальной областях. Для допированных пленок сополимера измерения проводили с открытой апертурой (т.е. в отсутствие диафрагмы).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 3 представлены экспериментальные значения пропускания образцов T_{OA} , измеренные методом *z*-сканирования в отсутствие диафрагмы в образцах сополимера ВДФ/ТрФЭ с соотношением 70:30, содержащих комплекс рутения 1. Измерения проведены после 5 мин прогрева образца при 120°С для неполяризованного образца (кривая *I*) и сразу после его поляризации (кривые *2* и *3*). Для поляризованного образца в обоих случаях наблюдается снижение пропускания света в фокальной области.

Экспериментальные точки кривых 1–3 аппроксимированы теоретическими кривыми пропускания [17, 18]:

$$T_{\rm OA} = \ln(1 + q_0/(1 + x^2))/(q_0/(1 + x^2)).$$
 (5)

Здесь $q_0 = \beta I_0 L_{\text{eff}}$, I_0 – интенсивность света в фокусе, $L_{\text{eff}} = (1 - \exp(-\alpha_0 L))/\alpha_0$, $x = z/z_0$ – относительное расстояние от образца до фокуса, $z_0 = n_0 \pi w_0^2 / \lambda$ – область Рэлея. Как известно [17], область Рэлея соответствует расстоянию от фокуса до положений, при которых радиус луча равен $2^{0.5} w_0$, где w_0 – радиус луча в фокусе (waist radius). Оптиче-

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 67 № 3 2022

ЮРЯДКА

ское поглощение при 532 нм равно $\alpha_0 = 40 \text{ см}^{-1}$. Отсюда $L_{\text{eff}} = 4.5 \text{ мкм}$.

Наилучшей аппроксимацией экспериментальных точек являются приведенные на рис. 3 сплошные кривые с радиусом в фокусе $w_0 =$ = 35 мкм и интенсивностью света в фокусе $I_0 =$ = $W/(3.14 \times 0.00035^2) = 4.06 \times 10^8$ BT/см², где W – мощность света.

Из рис. З видно, что после поляризации образец 70 : 30 пропускает в фокусе значительно меньше света. После поляризации пропускание в фокусе соответствует $q_0 = 0.7$ или $\beta = 1.82 \times 10^{-6}$. Соответствующая мнимая часть диэлектрической восприимчивости составляет Im($\chi^{(3)}$) = = ($\beta\lambda/4\pi$)($n_0^2/0.0394$) = 9 × 10⁻¹⁰ esu (электростатических единиц CGSE).

Показанное на рис. 3 снижение пропускания после поляризации может быть вызвано упорядочением в кристаллических областях диполей, изначально находящихся в хаотичном состоянии, и соответствующим увеличением оптической плотности образца. Допирование полимера неполярным комплексом 2 не приводило к увеличению коэффициента преломления и оптической плотности вне зависимости от поляризации образца.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При поляризации образца ВДФ/ТрФЭ вследствие нарушения хаотичности и частичной упорядоченности диполей происходит одновременное увеличение коэффициента преломления и оптической плотности (формулы (1)–(4)). В случае использования симметричного димерного комплекса рутения **2** величина $\chi^{(3)}$ не определяется, по-видимому, вследствие отсутствия диполей в данном комплексе. При этом сохраняется хаотичность диполей полимера после приложенного электрического поля.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

 Dini D., Calvete M.J.F., Hanack M. // Chem. Rev. 2016.
 V. 116. № 22. P. 13043. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00033

- Koifman O.I., Ageeva T.A., Beletskaya I.P. et al. // Macroheterocycles. 2020. V. 13. № 4. P. 311. https://doi.org/10.6060/mhc200814k
- Martynov A.G., Safonova E.A., Tsivadze A.Y. et al. // Coord. Chem. Rev. 2019. V. 387. P. 325. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.02.004
- 4. *Oluwole D.O., Yagodin A.V., Mkhize N.C. et al.* // Chem. Eur. J. 2017. V. 23. № 12. P. 2820. https://doi.org/10.1002/chem.201604401
- Grishina A.D., Gorbunova Y.G., Zolotarevsky V.I. et al. // J. Porphyrins Phthalocyanines. 2009. V. 13. № 01. P. 92. https://doi.org/10.1142/S1088424609000231
- Gorbunova Y.G., Grishina A.D., Martynov A.G. et al. // J. Mater. Chem. C. 2015. V. 3. P. 6692.
- https://doi.org/10.1039/C5TC00965K
 7. Vannikov A.V., Grishina A.D., Gorbunova Y.G. et al. // Org. Photonics Photovoltaics. 2015. V. 3. № 1. P. 132. https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/oph-2015-0008/html.
- Гришина А.Д., Горбунова Ю.Г., Кривенко Т.В. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2014. V. 50. № 4. Р. 381. https://doi.org/10.7868/S0044185614040056
- 9. Гришина А.Д., Горбунова Ю.Г., Перешивко Л.Я. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2009. V. 45. № 5. Р. 483.
- Furukawa T. // Phase Transitions. 1989. V. 18. № 3–4. P. 143. https://doi.org/10.1080/01411598908206863
- Верховская К.А., Гришина А.Д., Кривенко Т.В. и др. // Оптика и спектроскопия. 2017. № 4. Р. 648. https://doi.org/10.7868/S0030403417030229
- 12. Верховская К.А., Плаксеев А.А., Гаврилова Н.Д. и др. // ФТТ. 2009. Т. 21. № 10. С. 2055.
- 13. *Kroitor A.P., Cailler L.P., Martynov A.G. et al.* // Dalton Trans. 2017. V. 46. № 45. P. 15651. https://doi.org/10.1039/C7DT03703A
- 14. Kroitor A.P., Martynov A.G., Gorbunova Y.G. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2019. V. 2019. № 14. P. 1923. https://doi.org/10.1002/ejic.201900029
- 15. Верховская К.А., Гришина А.Д., Кузнецова Н.И. и др. // Кристаллография 2002. V. 47. Р. 367.
- 16. Вайтенков А.И., Коваленко О.Е. // ЖТФ. 1998. Т. 68. № 12. С. 101.
- Sheik-Bahae M., Said A.A., Wei T.-H. et al. // IEEE J. Quantum Electron. 1990. V. 26. № 4. P. 760. https://doi.org/10.1109/3.53394
- 18. *Sutherland R.L.* // Handbook of Nonlinear Optics. New York: Marcel Dekker, 2003. 976 p.

ПОВЕРХНОСТЬ, ТОНКИЕ ПЛЕНКИ

УДК 539.26:548.73

ОПТИМИЗАЦИОННЫЙ МЕТОД ПРЯМОГО ПОИСКА И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ В РЕФЛЕКТОМЕТРИИ И ДИФРАКЦИИ СКОЛЬЗЯЩЕГО ПАДЕНИЯ

© 2022 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 14.10.2021 г. После доработки 27.10.2021 г. Принята к публикации 27.10.2021 г.

Предложен метод математической оптимизации, позволяющий получить точное решение задачи нахождения экстремума. Метод, названный методом прямого поиска, реализован в рамках аналитического комплекса BARD (Basic Analisys of Reflectometry Data). В качестве иллюстрации применения метода приведено решение обратной задачи рефлектометрии в рамках ступенчатой модели электронного профиля для монослоя порфирин-фуллереновых диад. Также предложен пример нахождения структурных параметров молекулярного ленгмюровского слоя на водной субфазе по данным дифракции скользящего падения.

DOI: 10.31857/S0023476122030031

введение

За последнее время существенно увеличилась вычислительная мощность компьютерной техники как специализированного, так и персонального назначения. Возросли объемы компьютерной памяти и скорость выполнения прикладных программ, что позволило практически каждому исследователю решать вычислительные задачи различной направленности. Результатом этих процессов применительно к области оптимизационных задач явилась возможность использовать так называемые "жадные" алгоритмы – алгоритмы, заключающиеся в принятии локально оптимальных решений на кажлом этапе своего исполнения. Такие алгоритмы оказываются весьма требовательными к вычислительным ресурсам компьютерной техники [1]. Одним из них является простой метод прямого поиска или поиск перебором. Этот алгоритм и его модификации известны также как метод поиска на равномерной сетке или метод заполнения пространства (space filling) [2]. Метод имеет полиноминальную вычислительную сложность относительно определяемых параметров, но при этом является методом безусловной оптимизации. не требует вычисления каких-либо производных, крайне прост в реализации и всегда приводит к нахождению глобального минимума (максимума) задачи с наперед заданной точностью. Найденный экстремум является истинно глобальным по определению. Реализованный в работе метод оптимизации является частью аналитического комплекса **BARD** (Basic Analisys of Reflectometry Data) [3] и далее будет называться методом прямого поиска – Direct Search (**DS**-метод).

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Дадим формальное определение метода. Без потери общности рассмотрим задачу нахождения минимума функции одной переменной F(x) на отрезке $[a, b]: F(x) \rightarrow \min \{x \in [a, b]\}$. Это простейшая задача оптимизации с ограничениями типа неравенства. Функция F(x) может иметь аналитическое выражение либо быть представленной в виде таблицы значений (например, экспериментально измеряемая величина). Зададим число N число значений (отсчетов) и разобьем отрезок [a, b] на (N - 1) равных интервалов точками деления x_i с шагом разбиения Δx , равным

$$\Delta x = (b - a)/(N - 1),$$

 $x_1 = a, \quad x_i = x_{i-1} + \Delta x, \quad i = 2...N.$ (1)

Вычислив значения F(x) в точках x_i , путем их сравнения найдем точку x_m такую, что $F(x_m) =$ $= \min(F(x_i))$ для всех i = 1...N. При этом погрешность определения точки минимума x_m функции F(x) определяется шагом разбиения Δx и уменьшается с увеличением числа точек разбиения N, $\Delta x \to 0$ при $N \to \infty$ (1).

Картина и сущность алгоритма остаются практически такими же простыми при переходе к многомерной задаче. Здесь поиск вектора значений \mathbf{X}_{\min}^{P} , минимизирующих функцию $\Phi^{P}(\mathbf{X})$ в *P*-мерном гиперкубе $[\mathbf{A}, \mathbf{B}]^{P}$, сводится к мультипликативному исполнению *P* циклов вычислений значений Φ^{P} . Отметим, что в этом случае можно ввести "многомерную точность" метода – вектор значений $(\Delta \mathbf{X})^{P}$, определяющий шаг разбиения области поиска каждого параметра аналогично (1):

$$\Delta X_p = (A_p - B_p) / (N_p - 1), \quad p = 1 \dots P.$$
 (2)

При этом появляется возможность независимо контролировать точность определения каждого отдельного параметра задачи, разделяя их на важные и второстепенные.

Тестирование и оценка эффективности любого метода глобальной оптимизации — крайне сложная задача вычислительной математики. В настоящее время не выработано единого точного формального алгоритма такой оценки. Главным звеном в процедуре тестирования метода является выбор тестовой функции, которая должна адекватно описывать исследуемое явление или процесс либо должна быть нацелена на проверку особенных свойств самого метода. Здесь не будем вдаваться в подробности тестирования, а только отметим, что оно успешно прошло на ряде самых распространенных тестовых функций: функций Розенброка, Растригина, Пауэла и др. [4].

РЕЗУЛЬТАТЫ

DS-метод использован при решении обратной задачи рефлектометрии, представляющей собой поиск профиля электронной плотности слоистой пленки [5]. Для проверки работоспособности метода и достоверности получаемых на его основе результатов были рассмотрены модельные пленки. Предполагалось, что пленка нанесена на подложку и представлена в виде стопки слоев различной плотности и протяженности. Каждый слой характеризуется набором из четырех параметров: толщиной слоя d, поправками к показателям преломления и поглощения (б, β), связанными с электронной плотностью вещества, и параметром шероховатости (размытия) слоя σ. Далее параметр δ для простоты будем называть электронной плотностью.

На рис. 1 приведены профиль электронной плотности δ двухслойной пленки (а) и кривая интенсивности зеркального рассеяния от нее (б), рассчитанная для заданного набора слоев с использованием рекуррентного метода Паррата [5]. Пленка нанесена на кремниевую подложку с $\delta_1 =$ = 7.6 × 10⁻⁶ и шероховатостью $\sigma_s = 2.0$ Å и состоит из двух слоев, каждый из которых определяется тремя параметрами: толщиной ($d_1 = 46, d_2 = 12$ Å), электронной плотностью ($\delta_1 = 2.5 \times 10^{-5}, \delta_2 = 3.0 \times$ × 10⁻⁶) и шероховатостью ($\sigma_1 = 3.0, \sigma_2 = 2.6$ Å)

(поглощение здесь не учитывали). Используя кривую интенсивности рассеяния, рассчитанную для заданных параметров с учетом 3%-ного гауссовского шума, в качестве "экспериментальной", было проведено восстановление профиля электронной плотности. Определение шести параметров пленки осуществлено с помощью однократного применения DS-метода с заданной точностью в 1% для каждого из параметров (2). Модельная "экспериментальная" кривая показана на рис. 1б точками, результирующая восстановленная рефлектограмма представлена сплошной линией. Попадание восстановленной кривой интенсивности рассеяния в коридор ошибок зашумленной кривой (рис. 1б) и совпадение с кривой, рассчитанной для данного профиля без учета шума, демонстрируют полное соответствие результатов, вычисленных DS-методом, с "экспериментом".

Для сравнения в качестве конкурирующего оппонента методу DS выступал другой метод глобальной оптимизации – метод симуляции отжига Simulation Annealing (SA-метод) [2]. Отметим, что даже в таком простейшем случае двухслойной модели SA-метод не всегда приводил к нахождению точного глобального минимума. Это можно объяснить сложным топологическим видом функционала задачи, который представляет собой многоэкстремальную поверхность в Р-мерном пространстве параметров. Таким образом, использование традиционных методов оптимизации часто требует дополнительной обработки как входных, так и выходных и даже промежуточных данных, например сглаживания целевого функционала [6]. DS-метод в этом случае является истинно "прямым" и не требует привлечения дополнительных процедур обработки.

Приведем результаты применения DS-метода для анализа реальных экспериментальных данных ряда отдельных прикладных задач.

Для апробации метода использованы экспериментальные кривые зеркального отражения рентгеновского излучения с длиной волны $\lambda = 1.5405$ Å монослоя порфирин-фуллереновых диад от ZnDHD6ee толщиной 28.0 Å, нанесенного на кремниевую подложку [7]. Пленки из одинаково ориентированных в слое диад имеют большой практический интерес с точки зрения применения их для создания солнечных батарей благодаря возможности создания тонкопленочных донорно-акцепторных систем, способных генеринаправленный фотоиндуцированный ровать перенос электрона в пленках. Исследования структурной организации приготовленных таким образом пленок, проведенные ранее методами стоячих рентгеновских волн (рентгеновской флуоресценции) и рефлектометрии [8], подтвердили факт формирования в них мономолекулярных



Рис. 1. Ступенчатая модель электронной плотности двухслойной пленки с учетом (сплошная кривая) и без учета (пунктир) шероховатости (а); рефлектометрическая кривая для заданного профиля, рассчитанная с учетом 3%-ного гауссовского шума (точки), и кривая, определенная DS-методом (сплошная кривая) (б).



Рис. 2. Рефлектометрическая кривая для пленки Ленгмюра—Шеффера из слоя цинковой диады порфирина-фуллерена (ZnDHD6ee) на кремниевой подложке: пунктирная линия — экспериментальная кривая из [8], сплошная — результат подгона DS-методом (а); вейвлетограмма от данной рефлектометрической кривой (б); восстановленные профили плотности слоя ZnDHD6ee: приведенный в [8] (пунктирная линия) и полученный DS-методом (сплошная линия) (в).

структур с однородной ориентацией диад на поверхности твердой подложки, что повлияло на выбор результатов данного рефлектометрического эксперимента в качестве тестовых данных для применения предложенного метода. На рис. 2 приведены результаты рефлектометрических измерений монослоя порфирин-фуллереновых диад, заимствованные из [8]. При помощи вей-



Рис. 3. Кривая дифракции скользящего падения GIXD при $q_z = 0$ для ленгмюровского слоя MgPz на водной субфазе при поверхностном давлении 30 мH/м; вертикальные пунктирные линии соответствуют индексам Мюллера пиков на кривой GIXD для предложенной упаковки в слое.

влет-преобразования исходной рефлектометрической кривой (рис. 2а) была предварительно определена общая толщина пленки. На вейвлетограмме, вычисленной для этой кривой (рис. 2б), общая толщина соответствует координате наиболее интенсивной полосы Z = 29 Å (разрешение такого расчета составило ~4.0 Å). Далее был проведен анализ этих рефлектометрических кривых с использованием DS-метода в рамках ступенчатой модели электронного профиля пленки. Восстановление профиля плотности с использованием трехслойных моделей и оценка толщины пленки показали хорошее совпадение с результатами [8] (рис. 2в).

DS-метод использован также для определения структурных параметров молекулярного ленгмюровского слоя порфиразина магния (MgPz) на водной субфазе по данным дифракции скользящего падения (GIXD) (рис. 3) [9]. На кривой GIXD при $q_z = 0$ выявлено три узких дифракционных пика с координатами $q_{xy}^{exp} = 1.36, 1.52 - 1.55,$ 1.91–1.94 Å⁻¹, характеризующими отражение лучей от семейства параллельных плоскостей с соответствующими межплоскостными расстояниями. Это указывает на формирование в слабоупорядоченных слоях агрегатов, образующих кристаллические решетки с параметрами *a*, *b*, *c* и углами α, β, γ элементарных ячеек. Для исследования этих слоев можно применить используемые в кристаллографии методы дифракционного анализа. В частности, задавая параметры кристаллической решетки определенной симметрии, можно получить межплоскостные расстояния и сравнить их с экспериментальными значениями.

Факт, что в эксперименте рефлексы наблюдаются только в экваториальной плоскости, указывает на то, что отражающими являются плоскости, нормальные к поверхности субфазы ($\alpha = \beta = 90^{\circ}$). Поэтому достаточно ограничиться поиском параметров *a*, *b* и γ элементарной ячейки, описываемой моделью параллелепипеда с размерами сторон в пределах $9 \le a = b \le 11$ Å и стороной *c*, направленной по нормали к плоскости слоя.

Поиск структурных параметров предложенной модели осуществляли DS-методом путем минимизации невязок между экспериментальными и расчетными координатами дифракционных рефлексов с вычислением индексов Миллера соответствующих основных рефлексов [10]. Отметим, что применение оптимизационного DS-метода в определении индексов Миллера наиболее эффективно из-за ограниченности диапазона принимаемых ими значений и дискретности величин — они принадлежат целочисленному диапазону [—4:4].

В процессе оптимизации параметров был найден наилучший вариант упаковки, представляющий собой слегка деформированную квадратную ячейку, лежащую на поверхности воды и имеющую псевдотетрагональную симметрию: a = b == 9.25 Å, $\gamma = 89.0^{\circ}$. Для окончательного подтверждения полученного решения требуется дополнительная проверка реализуемости предложенной структурной упаковки с привлечением сведений о химическом составе анализируемого молекулярного слоя, что не является задачей данной работы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенные примеры анализа реальных экспериментальных данных показывают достоверность и надежность метода прямого поиска в решении различных исследовательских задач на нахождение экстремума. Особенно эффективным метод становится в случае небольшого количества варьируемых параметров (порядка десяти) и ограниченности их диапазона изменений. При этом имеется возможность независимого контроля точности определения этих параметров. Таким образом, исследователи получают эффективный и простой в реализации универсальный метод математической оптимизации, применимый практически для всех задач нахождения оптимального решения.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Кормен Т., Лейзерсон Ч., Ривест Р. и др. // Алгоритмы: построение и анализ. 2-е изд. М.: Вильямс, 2005. 1296 с.
- 2. Encyclopedia of Optimization. Second Edition. Springer, 2009. 4626 p.
- 3. Астафьев С.Б., Щедрин Б.М., Янусова Л.Г. // Кристаллография. 2012. Т. 57. № 1. С. 141.
- 4. *Floudas C.A., Pardalos P., Adjiman C. et al.* Handbook of Test Problems in Local and Global Optimization. Series: Nonconvex Optimization and Its Applications. V. 33. Springer, 1999. 442 p.
- 5. *Parratt L.G.* // Phys. Rev. 1954. V. 95. P. 359. https://doi.org/10.1103/PhysRev.95.359

- 6. Астафьев С.Б., Щедрин Б.М., Янусова Л.Г. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтр. исследования. 2004. № 10. С. 39.
- Алексеев А.С., Ткаченко Н.В., Ефимов А.В., Лемметюйнен Х. // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84. № 7. С. 1356.
- Серегин А.Ю., Дьякова Ю.А., Якунин С.Н. и др. // Кристаллография. 2013. Т. 58. № 6. С. 937. https://doi.org/10.7868/S0023476113060210
- Maiorova L., Konovalov O., Yanusova L. et al. // Int. Conf. on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP-11) 28 June–3 July 2021. USA, Buffalo, New York. P. 59. http://www.icpp-spp.org/icpp11/
- 10. Астафьев С.Б., Янусова Л.Г. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтр. исследования. 2021. № 7. С. 56. https://doi.org/10.31857/S1028096021070049

ПОВЕРХНОСТЬ, ТОНКИЕ ПЛЕНКИ

УДК 621.315.592

АНИЗОТРОПИЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ СВЕРХПРОВОДИМОСТИ В ПЛОСКОСТИ (100) ПЛЕНКИ УВа₂Си₃О₇

© 2022 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 29.05.2021 г. После доработки 16.08.2021 г. Принята к публикации 23.08.2021 г.

На кристаллографической плоскости (100) кристалла SrLaGaO₄ методом лазерного импульсного осаждения выращена пленка высокотемпературного сверхпроводника $YBa_2Cu_3O_7$. В результате рентгенодифракционного исследования установлено, что данная пленка является монокристаллической, монодоменной и ориентированной по плоскости (100). При этом температура перехода в сверхпроводящее состояние достигала 88.8 К, а его ширина – 1.6 К. Измерение зависимости электрического сопротивления от температуры в данных пленках выявило заметную анизотропию сверхпроводящее состояние при измерении температурной зависимости сопротивления в плоскости (100). Это проявилось в том, что критическая температура перехода в сверхпроводящее состояние при измерении температурной зависимости сопротивления в плоскости пленки в направлении, параллельном CuO-плоскостям, оказалась на 2 К выше, чем критическая температура при таком же измерении в направлении, перпендикулярном данным плоскостям. Кроме того, при проведении измерений выявлено, что в первом случае нормальное сопротивление примерно в 400 раз меньше, чем во втором.

DOI: 10.31857/S0023476122030213

введение

Сверхпроводимость как явление вызывает повышенный интерес более ста лет. В 1986 г. открыта высокотемпературная сверхпроводимость в материалах на основе оксида меди [1]. В дальнейшем были синтезированы соединения с температурами перехода в сверхпроводящее состояние вплоть до 138 К [2]. Наибольшее практическое применение по ряду причин находит YBa₂Cu₃O₇ (УВСО). В основном этот материал используется в виде тонких пленок для разработки приборов криогенной электроники [3]. Такие пленки ввиду относительной технологической простоты традиционно выращиваются с-ориентированными [4], т.е. параллельными кристаллографической плоскости (001), однако в последнее время появился значительный интерес к выращиванию пленок YBCO ориентации (100) [5-12]. Обусловлено это их более высокой перспективностью по сравнению с с-ориентированными пленками при создании ряда квантовых приборов, например, джозефсоновских переходов типа сэндвич, вследствие того, что длина когерентности в направлениях, перпендикулярных оси с, значительно выше (~1.5-2.0 нм), чем вдоль нее (~0.2-0.3 нм) [13, 14]. Подробно исследовались в таких пленках уменьшение и исчезновение с-ориентированных доменов, например, в зависимости от условий их получения [5, 14]. В [15] продемонстрировано выращивание пленок ҮВСО ориентации (100), было показано, что они не только монокристаллические, но и монодоменные, поэтому не содержат сетки структурных двойников, как это имеет место в с-ориентированных пленках ҮВСО [4]. На пленках ориентации (100) измерены зависимости нормального сопротивления от температуры с регистрацией перехода в сверхпроводящее состояние [16]. Однако эти измерения выполнялись в произвольном направлении в плоскости пленки, т.е. анизотропия данной зависимости не изучалась. Попытка привязать зависимость нормального сопротивления от температуры к кристаллографическим осям на плоскости (100) пленки YBCO осуществлена в [17]. Было установлено, что нормальное сопротивление, измеренное в направлении, параллельном оси с, примерно в 100 раз больше, чем при измерении в направлении оси [010], вплоть до температуры перехода в сверхпроводящее состояние. Таким образом, в плоскости (100) пленки ҮВСО была выявлена резкая анизотропия нормального сопротивления свойство, тесно связанное с высокотемпературной сверхпроводимостью, но не относящееся к ней непосредственно.

Попытки изучения анизотропии характеристик собственно высокотемпературной сверхпроводи-

мости предпринимались в [18, 19]. Оценивалась величина критического тока в сверхпроводящих микромостиках, пересекающих бикристаллическую границу в пленках ҮВСО, выращенных на бикристаллических подложках. При этом данные границы в пленках и подложках последовательно разворачивались от образца к образцу на различные углы с шагом в 5° в диапазоне от 0° до 90° относительно кристаллографических направлений в пленках. Было обнаружено, что в зависимости от кристаллографической ориентации бикристаллических границ величина критического тока менялась в 4 раза, т.е. была выявлена довольно сильная анизотропия одной из основных характеристик сверхпроводимости. Однако такие исследования проводились только в с-ориентированных пленках ҮВСО, т.е. анизотропия сверхпроводимости изучалась только в плоскости, параллельной CuO-плоскостям.

В [20] проведено сопоставление характеристик высокотемпературной сверхпроводимости, измеренных в направлениях, параллельном и перпендикулярном СиО-плоскостям. При исследовании объемных монокристаллов YBCO обнаружено смещение сверхпроводящего перехода в область низких температур в случае, когда ток протекал перпендикулярно СиО-плоскостям. Привязка данных характеристик к кристаллографическим направлениям в самих СиО-плоскостях не проводилась. Кроме того, исследования в [20] проводились на материале со значительным дефицитом по кислороду.

В настоящей работе предпринята попытка выявить анизотропию сверхпроводимости при сопоставлении критических температур, соответствующих кристаллографическим направлениям [010] и [001], в пленках YBCO ориентации (100). Материал выбирался оптимально насыщенным кислородом — до такой степени, при которой величины температур достигают наибольших значений, что соответствует требованиям использования таких пленок в области криогенной электроники.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ ОБРАЗЦОВ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ

Из кристаллов SrLaGaO₄ (**SLGO**), полученных в заводских условиях по методу Чохральского, изготовлены подложки кристаллографической ориентации (100) и размером $0.5 \times 5 \times 5$ мм³. При этом одна из боковых граней ориентирована параллельно кристаллографической плоскости (001), а другая — параллельно (010).

Выращивание пленок на подложках проводилось в два этапа. Сначала на поверхность подложки наносился тонкий, ~60 нм, буферный слой PrBa₂Cu₃O₇ (**PBCO**), далее поверх него осуществ-

лялся рост основной пленки ҮВСО. Буферный слой выращивался методом высокочастотного магнетронного распыления. Для этого использовалась мишень стехиометрического состава РВСО в виде диска диаметром 65 мм и толщиной 4 мм. В камеру установки напускалась газовая смесь из кислорода и аргона в соотношении 1:4 до давления 0.1 мбар. Расстояние между подложкой и мишенью устанавливалось в 30 мм. Подложка нагревалась до температуры ~660°С. Между мишенью и подложкой с помощью магнетрона зажигался и поддерживался высокочастотный разряд мощностью 50 Вт. Процесс осаждения пленки проводился при непрерывном повышении температуры подложки до 830°С в течение 40 мин и далее еще 15 мин изотермически при этой температуре. По окончании разряда камера заполнялась чистым кислородом до давления 600 мбар, в котором подложка с пленкой РВСО отжигалась в течение одного часа при 550°С и далее охлаждалась до комнатной температуры. После этого камера высокочастотного распыления откачивалась до давления ~10⁻⁸ мбар. При таком остаточном давлении подложка с буферной пленкой перемещалась через вакуумный транспортный коридор в камеру лазерного импульсного осаждения, где на ней выращивалась основная пленка ҮВСО. Для этого использовалось УФ-излучение KrF эксимерного лазера частотой 10 Гц с длиной волны 248 нм. Облучению лазерными импульсами подвергалась керамическая мишень в виде таблетки диаметром 65 и толщиной 4 мм состава ҮВСО. В результате облучения в окрестности поверхности мишени образовывался плазменный факел. У его вершины заблаговременно размещалась подложка с буферной пленкой из РВСО. Ее температура поддерживалась на уровне 810°С. Процесс проводился в атмосфере кислорода при давлении 0.4 мбар. По окончании осаждения камера заполнялась чистым кислородом до давления 600 мбар, в котором подложка с пленкой отжигалась в течение одного часа при 550°С и далее охлаждалась до комнатной температуры.

Структура выращенных пленок изучалась на четырехкружном рентгеновском дифрактометре (Philips X'Pert). Использовалось рентгеновское излучение от трубки с медным анодом ($\lambda = 0.154$ нм), отфильтрованное в монохроматоре $4 \times \text{Ge}(220)$, выполненном по схеме Бартельса. Применялись две методики рентгенодифракционного исследования. Первая представляла собой θ -2 θ -сканирование в положении, при котором плоскость падения и отражения рентгеновских лучей перпендикулярна поверхности пленки. Согласно второй методике, представлявшей собой ф-сканирование, рентгеновская трубка и детектор выставлялись поочередно в брэгговское положение по отношению к кристаллографической грани (206) пленки и (101) подложки. Плоскости падения и отражения рентгеновского луча придавали наклон по отношению к поверхности образца на углы, при которых эти грани оказывались перпендикулярными данной плоскости. При этом подложка поворачивалась вокруг нормали к ней на угол ϕ , изменявшийся от 0° до 360° с шагом 0.5°.

В обеих методиках для повышения эффективности выявления в выращиваемых пленках доменов посторонних ориентаций распыляемого материала или включений иных фаз рентгеновский пучок покрывал как минимум 50% поверхности исследуемых образцов. С той же целью длительность экспозиции на каждом шаге сканирования выбиралась максимально возможной и составляла 100 с. На всех графиках данные по интенсивности рентгеновских отражений представлялись в логарифмических координатах с тем, чтобы сделать более выразительными слабые пики.

Исследование зависимостей сопротивления пленки ҮВСО от температуры проводилось по четырехточечной методике для того, чтобы избежать влияния контактного сопротивления на результаты измерения. Для этого через металлическую маску на пленку высокотемпературного сверхпроводника по углам образца напылялись медные контактные плошадки в виде кружочков диаметром 0.5 мм. К ним припаивались тонкие медные проволоки, соединявшие эти площадки с измерительным стендом. Охлаждение образцов осуществлялось погружением их в жидкий азот с предварительным размещением в вакуумированной стальной капсуле, снабженной внутренним нагревателем. Ток, величина которого во всех измерениях поддерживалась на постоянном уровне, пропускался через контактные плошалки, прилегающие к одной боковой грани образца, а величина напряжения измерялась на оставшихся двух контактных площадках, расположенных у его противоположной стороны. Делением величины напряжения на величину тока получалось значение сопротивления, соответствующее температуре и кристаллографическому направлению в пленке, параллельному боковой грани образца, вдоль которой пропускался ток.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлен график рентгеновского θ —2 θ -сканирования, снятого от пленки YBCO, выращенной на подложке SLGO ориентации (100) лазерным импульсным осаждением с буферным слоем PBCO, предварительно осажденным методом высокочастотного магнетронного распыления. Видно, что при 2 θ = 22.69° и 22.81° наблюдаются два рентгеновских пика, соответствующие отражениям (100) PBCO буферного слоя и (100) YBCO основной пленки высокотемпературного сверхпроводника. В области больших значений углов 2 θ присутствуют пики (200)



Рис. 1. График θ —2 θ -сканирования пленки высокотемпературного сверхпроводника YBCO ориентации (100), выращенной на подложке SLGO той же ориентации.

РВСО при 46.34° и (200) ҮВСО при 47.56°, а также между ними — подложечный пик (200) SLGO при 47.28°.

Других пиков на рентгеновской кривой не наблюдается, в том числе при $2\theta = 38.4^{\circ}$, которое должно соответствовать отражению пятого порядка от плоскости *c*, (005), обоих слоев пленки. Это свидетельствует о том, что в выращенных пленках отсутствуют включения посторонних фаз и кристаллографических ориентаций, даже соответствующих базисной плоскости, которая по параметрам кристаллической решетки наиболее близка для роста на данных подложках. Основной вывод состоит в том, что кристаллографические оси [100] подложки и обоих слоев пленки строго параллельны друг другу.

Результаты рентгеновского ф-сканирования образца с пленкой (100) ҮВСО представлены на рис. 2. Установлено, что кривая 1, соответствующая пленке, и кривая 2, относящаяся к подложке, содержат по два пика, отстоящие друг от друга на 180°. При этом пики пленки никак не смещены относительно пиков подложки, а расположены строго над ними. Для получения кривой, соответствующей подложке SLGO, использовалось отражение от плоскостей {101}, наклоненных к по-верхности образца на 16.9° (в кристаллической решетке две такие плоскости). Для пленки ҮВСО с этой целью использовались плоскости {206}, наклоненные к поверхности на 68.1°, которых тоже две. Тот факт, что от пленки ҮВСО получается не более двух пиков, свидетельствует о том, что она не содержит нескольких частей, развернутых относительно нормали к поверхности, т.е. является



Рис. 2. График φ -сканирования пленки высокотемпературного сверхпроводника YBCO ориентации (100), выращенной на подложке SLGO той же ориентации. Рентгеновская трубка и детектор выставлялись в брэгговское положение по отношению к плоскости (206) пленки (1) и (101) подложки (2).

монокристаллической и монодоменной. Совпадение по положению пиков пленки и подложки, также как и основной вывод по результатам θ —2 θ сканирования, отражает то, что кристаллические решетки пленки и подложки параллельны друг другу.

Зависимость сопротивления пленки (100) YBCO от температуры в области перехода в сверхпроводящее состояние, снятая при произвольном положении контактных площадок на поверхности пленки, приведена на рис. 3 (кривая *I*). На том же графике приведена гауссова по форме кривая 2, представляющая собой производную по температуре от кривой 1. Положение максимума пика этой производной соответствует критической температуре высокотемпературной сверхпроводимости данной пленки.

Если контактные плошалки размешены строго по углам образца, то, прикладывая напряжение и измеряя ток попеременно вдоль его боковых граней, т.е. кристаллографических направлений [010] (b-ось) и [001] (с-ось), можно получить две зависимости сопротивления от температуры, соответствующие этим направлениям (рис. 4а). Из рисунка видно, что в диапазоне от комнатной температуры до перехода в сверхпроводящее состояние сопротивление, измеренное вдоль оси [010] (кривая 1), примерно в 400 раз больше, чем сопротивление, соответствующее оси [001] (кривая 2). Следовательно, электроны, пересекающие CuO-плоскости, испытывают существенно большее препятствие, чем носители заряда, перемешаюшиеся параллельно этим плоскостям. Поскольку различие в величинах сопротивлений очень велико, то для удобства их сопоставления обе зависимости представлены в логарифмических координатах. Для более детального представления переходов в сверхпроводящее состояние данные зависимости представлены на рис. 46 в пределах окрестностей критических температур. Из этих картин видно, насколько велика анизотропия сопротивления пленки (100) ҮВСО. На рис. 5 представлены производные по температуре таких зависимостей. Видно, что максимумы кривых, соответствующие критическим температурам перехода, не совпадают друг с другом. Отметим, что при протекании тока параллельно оси b,



Рис. 3. Температурная зависимость нормального сопротивления в произвольном направлении пленки YBCO ориентации (100) (I) и ее производная по температуре (2).



Рис. 4. Зависимость нормального сопротивления от температуры вдоль оси b(I) и в направлении, совпадающем с осью c и перпендикулярном CuO-плоскостям (2): а – в диапазоне температур 50–300 К, б – в окрестности температур переходов в сверхпроводящее состояние.

т.е. вдоль CuO-плоскостей (кривая 1), величина критической температуры на 2 К выше, чем при направлении тока, перпендикулярном CuO-плоскостям (кривая 2). Следовательно, одна из основных характеристик сверхпроводимости, а именно критическая температура, в случае *a*-ориентированной пленки высокотемпературного сверхпроводника (100) YBCO зависит от кристаллографического направления, т.е. является анизотропной. Иными словами, при пересечении носителями заряда CuO-плоскостей не только возрастает сопротивление по сравнению с другими направлениями в пленке, но даже переход в сверхпроводящее состояние понижается по температуре.



Рис. 5. Производные по температуре зависимостей нормального сопротивления от температуры вдоль оси b(I) и в направлении, перпендикулярном CuO-плоскостям (2), в окрестности переходов в сверхпроводящее состояние.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На а-ориентированной монокристаллической и монодоменной пленке высокотемпературного сверхпроводника (100) ҮВСО выявлена зависимость величины критической температуры перехода в сверхпроводящее состояние от кристаллографического направления в плоскости пленки, т.е. анизотропия сверхпроводимости. Продемонстрировано, что при протекании тока параллельно CuO-плоскостям величина критической температуры на 2 К выше, чем при его протекании в перпендикулярном направлении. Таким образом, при пересечении носителями заряда CuOплоскостей переход в сверхпроводящее состояние понижается по температуре. В области температур, превышающих критическую, обнаружено, что нормальное сопротивление в направлении, перпендикулярном CuO-плоскостям, примерно в 400 раз больше, чем в направлении вдоль них, т.е. проявляется резкая анизотропия этого свойства.

Автор выражает благодарность главному научному сотруднику Физико-технологического института РАН А. Ломову за предоставление возможности проводить эксперименты на его оборудовании по осаждению тонких пленок и их литографической обработке, а также доктору физ.-мат. наук Р. Арпая за помощь в проведении электрофизических измерений.

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

- Bednorz J.G., Muller K.A. // Z. Phys. B. 1986. B. 64. S. 189. https://doi.org/10.1007/BF01303701
- Bednorz J.G., Alex K. // Rev. Modern Phys. 1988. V. 60. № 3. P. 585. https://doi.org/10.1103/RevModPhys.60.585
- Dimos D., Chaudhari P., Mannhart J. // Phys. Rev. B. 1990. V. 41. P. 4038. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.41.4038
- 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
- 5. Shingai Y., Mukaida M., Ichinose A. et al. // IEEE Trans. Appl. Supercond. 2005. V. 15. № 2. P. 2935.
- 6. *Hontu S., Mukai N., Ishii J. et al.* // Appl. Phys. Lett. 1992. V. 61. № 9. P. 1134.
- Mukaida M., Miyazawa S. // Appl. Phys. Lett. 1993.
 V. 63. № 7. P. 999. https://doi.org/10.1063/1.109819
- 8. Suzuki Y., Lew D., Marshall A.F. et al. // Phys. Rev. B. 1997. V. 48. № 14. P. 10642.
- Mukaida M. // Jpn. J. Appl. Phys. B. 1997. V. 36. № 6. P. L767.

- 10. *Ha D.H., Park Y.K., Park J.C.* // Jpn. J. Appl. Phys. B. 1994. V. 33. № 11. P. L1588.
- Sung G.Y., Suh J.D. // Appl. Phys. Lett. 1995. V. 67. № 8. P. 1145.
- 12. Saini S., Takamura M., Mukaida M. et al. // IEEE Trans. Appl. Supercond. 2011. V. 21. № 3. P. 602.
- Worthington T.K., Gallagher W.J., Dinger T.R. // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 59. P. 1160.
- Wu P.J., Zheng D.N., Chen L. et al. // Supercond. Sci. Technol. 2001. V. 14. P. 229.
- Степанцов Е.А., Арпайя Р., Ломбарди Ф. // Кристаллография. 2015. Т. 60. № 3. С. 440. https://doi.org/10.7868/S0023476115030212
- Степанцов Е.А., Арпайя Р., Ломбарди Ф. // Кристаллография. 2017. Т. 62. № 1. С. 120. https://doi.org/10.7868/S0023476117010258
- Baghdadi R., Arpaia R., Stepantsov E.A. et al. // Phys. Rev. B. 2017. V. 95. P. 184505. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.184505
- Ivanov Z.G., Stepantsov E.A., Wenger F. et al. // Czech. J. Phys. 1996. V. 46. Part S3. P. 1311.
- Ivanov Z.G., Stepantsov E.A., Claeson T. et al. // Phys. Rev. B. 1998. V. 57. № 1. P. 602.
- 20. Зверев В.Н., Шовкун Д.В., Науменко И.Г. // Письма в ЖЭТФ. 1998. Т. 68. № 4. С. 309. https://doi.org/10.1134/1.567869

_____ НАНОМАТЕРИАЛЫ, __ КЕРАМИКА =

УДК 666.798.2; 669.018.95

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОСТРУКТУР ТЕЛЛУРА МЕТОДОМ ТЕРМИЧЕСКОГО ИСПАРЕНИЯ

© 2022 г. Г. Н. Кожемякин^{1,*}, Ю. С. Белов², В. В. Артемов¹, М. К. Труфанова³, И. С. Волчков¹

¹ Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, Москва, Россия ² Калужский филиал МГТУ им. Н.Э. Баумана, Калуга, Россия

³ Луганский государственный университет им. Владимира Даля, Луганск, Украина

**E-mail: genakozhemyakin@mail.ru* Поступила в редакцию 08.12.2021 г. После доработки 08.12.2021 г. Принята к публикации 10.12.2021 г.

Наноструктуры теллура получены на стеклоуглеродных подложках методом термического испарения в атмосфере аргона. Компьютерная обработка электронных микрофотографий позволила определить размеры и форму частиц Те. Установлено, что конденсация Те в течение 10, 20 и 30 с на стеклоуглеродных подложках обеспечила формирование частиц двух типов: сферической формы и в виде нанопроволок размером от 10 до 600 нм. Увеличение времени конденсации Те до 30 с способствовало увеличению количества нанопроволок в 500 раз и сферических микрочастиц в 5 раз.

DOI: 10.31857/S0023476122030122

введение

Оригинальные свойства теллура стимулируют интерес к изучению его получения и поведения его нанообъектов. Известно, что Те кристаллизуется в гексагональной кристаллической структуре [1, 2]. В твердом состоянии Те состоит из длинных спиральных параллельных цепочечных молекул [3–5]. Связь между атомами в цепочках ковалентная, а между цепочками – Ван-дер-Ваальсова. Это способствует анизотропии кристаллов Те и их легкой раскалываемости параллельно осям цепочек. Те является полупроводником *р*-типа с шириной запрещенной зоны 0.35 эВ при комнатной температуре [6, 7].

Практический интерес к Те как к материалу для фотоники способствовал разработке методов получения его наноструктур. Следует отметить химические методы, обеспечивающие получение микро- и наночастиц Те различной конфигурации. Пленки Те со сформированными на их поверхности микропроволоками получали из газовой фазы в условиях термохимической активации и молекулярно-лучевой эпитаксии [8, 9]. Селективным синтезом гидротермального процесса в присутствии поливинилпирролидона в течение 4 ч были получены монокристаллические нанопроволоки Те диаметром 4-9 нм, продемонстрировавшие люминесценцию в области голубой и фиолетовой длин волн [10, 11]. Увеличение времени такого синтеза до 24 ч обеспечило получение микролент шириной до 800 нм и длиной несколько десятков микрометров. Методами химического осаждения из паровой фазы синтезированы наноленты Те шириной от 50 до 300 нм с использованием порошка теллурида алюминия и воды [12]. Испарением мишени Те чистотой 99.9% импульсным лазером с длиной волны 532 нм при мощности одного импульса 80 мДж были получены наночастицы Те размером от 10 до 300 мкм на подмонокристаллического кремния [13]. ложке Измерена фототермальная конверсия солнечного излучения наночастицами Те, достигающая 85%. Эти частицы проявляли также плазмонный эффект в диапазоне длин волн от ультрафиолетового до инфракрасного. Благодаря диспропорционированию теллурида натрия в водном аммиаке при температуре около 180°С формировали нанотрубки Те [14]. Для получения наночастиц Те размером от 25 до 80 нм при комнатной температуре разработан химический метод с использованием теллурида натрия в смеси кислот при комнатной температуре [15]. Большинство наночастиц Те имели гексагональную структуру. В полученной смеси наночастиц кроме Те присутствовали частицы меди и углерода. Нанопроволоки Те игольчатого типа диаметром от десятков до сотен нанометров были получены синтезом низкотемпературной сольвотермальной реакции [16]. Увеличение длительности синтеза способствовало формированию из нанопроволок Те структур "цветочного" типа. В этих структурах Те обнаружена люминесценция в диапазоне голубого и фиолетового длин волн. Расчеты зонной структуры указывают на проявление у Те свойств топологических изоляторов при определенных условиях их формирования [17]. Изучение наноструктур Те свидетельствует о перспективности их применения для создания приборов фотоники. Однако известными методами получают наноструктуры Те с сопутствующими примесями, которые отрицательно влияют на фотоэлектрические свойства. В этой связи представляет интерес развитие методов получения наночастиц Те, обеспечивающих минимальное содержание неконтролируемых примесей.

В данной работе изучены условия формирования наноструктур Те термическим испарением в атмосфере аргона. Для определения размеров и формы наночастиц Те применяли метод компьютерного анализа микрофотографий, полученных под сканирующим электронным микроскопом.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Наночастицы Те осаждали на стеклоуглеродные подложки методом термического испарения в среде высокочистого аргона. В кварцевый тигель, установленный в нагревателе вакуумной камеры, помещали поликристаллический Те чистотой 99.9999% массой ~1 г. Вследствие летучести Те при температурах ниже температуры его плавления 449.5°С и нормальном давлении его нагрев проводили в атмосфере высокочистого аргона при избыточном давлении 1.2 × 10⁵ Па. После достижения температуры плавления Те испарение проводили при более низком давлении 0.7×10^5 Па. Для получения наночастиц Те на нескольких подложках при идентичных температурных условиях испарения кварцевый тигель с расплавом был закрыт танталовой крышкой, имеющей одно отверстие диаметром 5 мм на расстоянии 15 мм от его центра. Это позволило обеспечить направленный поток атомов Те диаметром ~5 мм. На вращающемся штоке был закреплен танталовый диск с четырьмя отверстиями диаметром 5 мм, который устанавливался на расстоянии 20 мм выше танталовой крышки. Над каждым отверстием на верхней поверхности диска фиксировали три подложки из стеклоуглерода марки СУ 2000 и одну кварцевую. Поворот диска на 90° обеспечивал установку каждой подложки над отверстием с испаряющимся Те. Температура подложек составляла ~95°С. Начало испарения Те определяли по изменению прозрачности кварцевой подложки, которая фиксировалась первой над отверстием в танталовой крышке тигля.

На трех стеклоуглеродных подложках в течение 10, 20 и 30 с проводили конденсацию частиц Те. Область формирования наночастиц на подложке имела форму круга диаметром 5 мм. После этого образцы с частицами Те на стеклоуглеродных подложках охлаждали до комнатной температуры.

Распределение нано- и микрочастиц Те на стеклоуглеродных подложках и измерение концентрационного профиля образцов проводили методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) в электронном сканирующем микроскопе JSM 7401F. Рентгеноструктурный анализ наноструктур Те проводили с помощью дифрактометра Miniflex 600 (Rigaku, Япония) с использованием Cu K_{α} -излучения, $\lambda = 1.54056$ Å. Расшифровку дифрактограмм выполняли с помощью программы HighScore Plus с кристаллографической базой данных ICSD. С помощью метода интеллектуального анализа изображений изучали особенности формирования наноструктур Те.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Испарение расплава Те в атмосфере высокочистого аргона в течение 10, 20 и 30 с обеспечило формирование частиц Те размером от 17 до 600 нм. Отметим, что при конденсации в течение 10 с наблюдались сферические нано- и микрочастицы Те (рис. 1а). В этих условиях конденсации микрочастицы состояли из нескольких сферических наночастиц. Одновременно со сферическими наночастицами в этих условиях формировались нанопроволоки Те длиной до 200 нм. Однако при времени конденсации 20 с наблюдалось формирование нанопроволок Те диаметром до 90 нм и длиной до 400 нм, а также крупных частиц размером ~1 мкм, состоящих из объединившихся сферических нано- и микрочастиц Те (рис. 1б). Увеличение времени конденсации до 30 с способствовало увеличению количества и размеров нанопроволок и сферических микрочастиц Те с формированием "цветочного" изображения (рис. 1в), ранее установленного при получении микрочастиц Те методом низкотемпературной двухфазной сольвотермической реакции [14]. При времени осаждения Те 30 с наблюдались микрочастицы гексагональной формы, подобной элементарной ячейки Те размером до 650 нм (рис. 1в-1д).

Методом рентгеновской дифракции удалось выявить Те (карточка ICDD 01–085–0559) только на образце со временем конденсации 30 с (рис. 1в) вследствие высокой аморфности стеклоуглеродной подложки и малого содержания наноструктур Те на ее поверхности. Дифракционная картина этого образца (рис. 2) имеет пять пиков при $2\theta = 24^{\circ}$, 26° , 43.8° , 54° и 77.8°, которые соответствуют индексам (100), (002), (101), (004) и (110) кристаллической структуры теллура и графита. Причем только первый пик Те превысил дифракционное отражение графита, что может свидетельствовать о преимущественной ориентации



Рис. 1. Изображения частиц Те на стеклоуглеродной подложке, полученные при времени конденсации: а – 10, б – 20, в – 30 с, г – гексагональная структура частицы Те, д – изображение элементарной ячейки Те, е – ЭДС-спектр распределения элементов. Над пиками указаны линии излучения химических элементов.

(100) структур теллура при их различной ориентации, показанной на рис. 1. Однако высокая степень аморфности подложки из стеклоуглерода и малая концентрация наночастиц, а также близкие углы отражения стеклоугрерода с углами Те не позволили выявить другие кристаллографические ориентации, которые были обнаружены при измерениях на подложках из мусковита и сапфира [9], а также в специальном полимерном растворителе [16]. В [18] полагают, что в структуре стеклоуглерода атомы углерода образуют перекрестные связывающие графитоподобные слои различной ориентации. Значительная ширина пиков графита на рис. 2 свидетельствует о графитоподобной (карточки ICDD 03-065-6212) структуре стеклоуглерода, близкой к аморфной.

Результаты измерения концентрации элементов на поверхности стеклоуглеродной подложки

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 67 № 3 2022

при времени конденсации 30 с методом ЭДС свидетельствуют о наличии Те с концентрацией ~ 0.54 ат. % (рис. 1е).

Для определения характерных особенностей формообразования конденсированных частиц Те применили компьютерную обработку изображений. Предварительно проведены адаптивное удаление шума и повышение контрастности микрофотографий. Адаптивное снижение цифрового шума выполняли с применением медианного фильтра и размытия по Гауссу. Это позволило получить контрастные границы частиц Те на обработанных таким образом микрофотографиях (рис. 36). Размер и плотность частиц Те определяли по их количеству на микрофотографиях каждого образца.



Рис. 2. Дифрактограмма микро- и нанокристаллов Те на подложке стеклоуглерода, полученных при времени конденсации 30 с.



Рис. 3. Изображения частиц Те на стеклоуглеродной подложке, полученные при времени конденсации 20 с: а – СЭМизображения частиц Те, б – изображение частиц Те после удаления шума, повышения контрастности и выделения участков с характерными микрочастицами.

Компьютерная обработка микрофотографий позволила определить количественные параметры полученных нано- и микроструктур Те. При времени конденсации 10 с на стеклоуглеродных подложках формировались нано- и микрочастицы Те в основном сферической формы размером 10–400 нм (рис. 4а, 4б). В этих условиях конденсации плотность нано- и микрочастиц Те сферической формы составила $S_n = 32.8 \times 10^7$ см⁻² и $S_m = 14.1 \times 10^7$ см⁻² соответственно. Наряду со сферическими частицами при времени конденса-

ции 10 с была определена плотность нанопроволок $S_{nw} = 1.4 \times 10^7$ см⁻² при их диаметре от 20 и до 100 нм и длине до 400 нм (табл. 1).

Увеличение времени конденсации Те до 20 с обеспечило возрастание количества сферических частиц и крупных микрочастиц различной формы размером до 4 мкм. Между сферическими частицами формировались нано- и микропроволоки различной ориентации длиной до 400 нм диаметром около 80 и 110 нм соответственно. При этом наблюдалось уменьшение плотности нано-



Рис. 4. СЭМ-изображение частиц Те, полученных при времени конденсации 10 с (а). Зависимости количества частиц Те (N) от их размеров (R) на микрофотографиях с учетом плотности распределения наночастиц (S_n) и микрочастиц (S_m) при времени конденсации: б – 10, в, г – 20, д, е – 30 с.

частиц на 30% при увеличении в 2 раза плотности микрочастиц (рис. 4в, 4г). При данном времени конденсации Те увеличилось количество нанопроволок в 180 раз и образовались микропроволоки.

Дальнейшее увеличение времени конденсации Те до 30 с способствовало значительному увеличению количества сферических нано- и микрочастиц, а также нано- и микропроволок (рис. 4д, 4е). Причем размеры нанопроволок незначительно отличались от их размеров, полученных при времени конденсации 20 с. Вероятно, формирование одновременно сферических наночастиц и нанопроволок может быть результатом особенности физико-химического взаимодействия осевших на стеклоуглеродную подложку атомов Te, что определяет их форму.

Отметим, что увеличение времени конденсации до 30 с способствовало увеличению количества и размеров частиц Те: сферических микроча-

D	Сферические частицы		Проволоки		
с с	Наночастицы	Микрочастицы	Нанопроволоки	Микропроволоки	
	$S_n, 10^{7} \text{ cm}^{-2}$	$S_m, 10^7 \text{ cm}^{-2}$	S_{nw} , 10 ⁷ cm ⁻²	S_{mw} , 10 [°] cm ⁻²	
10	32.8	14.1	1.4		
20	23.0	25.3	255.1	6.9	
30	36.4	68.0	685.1	11.5	

Таблица 1. Плотность нано- и микрочастиц Те, осажденных на стеклоуглеродных подложках

стиц в 5 раз при незначительном (11%) увеличении наночастиц; нанопроволок в 500 раз, а микропроволок – в 2 раза.

держке Министерства образования и науки России (проект RFMEFI62119X0035).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Нано- и микроструктуры Те размером от 10 до 600 нм получены методом термического испарения в атмосфере аргона. Показано, что при конденсации Те в течение 10-30 с на стеклоуглеродных подложках формируются нано- и микрочастицы Те сферической формы и в виде нанопроволок. Методом рентгеновской дифракции выявлена преимущественная ориентация (100) частиц Те на стеклоуглеродной подложке. Структура стеклоуглеродной подложки близка к аморфной. Компьютерная обработка электронных микрофотографий позволила установить. что при времени конленсации 10 с на стеклоуглеродных подложках формировались нано- и микрочастицы Те сферической формы размером 10-400 нм, а также нанопроволоки длиной до 400 нм. Увеличение времени конденсации Те до 20 с обеспечило возрастание в 2 раза количества сферических микрочастиц размером до 4 мкм и нанопроволок в 180 раз. При этом времени конденсации наблюдалось также уменьшение плотности наночастиц на 30% при увеличении в 2 раза плотности микрочастиц. Время конденсации Те 30 с способствовало увеличению количества сферических наночастиц на 11%, микрочастиц в 5 раз, нанопроволок в 500 раз, а микропроволок в 2 раза. Результаты данной работы продемонстрировали возможность получения методом термического испарения в атмосфере аргона на стеклоуглеродных подложках наноструктур теллура сферической формы и в виде нанопроволок.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Глазов В.М., Чижевская С.Н., Глаголева Н.Н. Жидкие полупроводники. М.: Наука, 1967. 244 с.
- 2. Tanaka Sh. // Oyo Buturi. 1971. V. 40. P. 594.
- Лебедь А.Б., Набойченко С.С., Шунин В.А. Производство селена и теллура на ОАО "Уралэлектромедь": учеб. пособие. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2015. 112 с.
- Gromnitskaya E.L., Yagafarov O.F., Stalgorova O.V. et al. // Phys. Rev. Lett. 2007. V. 98. P. 165503.
- Voloshina E., Rosciszewski K., Paulus B. // Phys. Rev. B. 2009. V. 79. P. 045113.
- Anzin V.B., Eremets M.I., Kosichkin Y.V. et al. // Phys. Status Solidi. A. 1977. V. 42. P. 385.
- 7. Junginger H.-G. // Solid State Commun. 1967. V. 5. P. 509.
- Михайлов В.И., Буташин А.В., Каневский В.М. и др. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтр. исследования. 2011. № 6. С. 97.
- 9. Муслимов А.Э., Буташин А.В., Михайлов В.И. и др. // Кристаллография. 2015. Т. 60. № 4. С. 616.
- Qian H.-Sh., Yu Sh.-H., Gong J.-Y. et al. // Langmuir. 2006. V. 22. P. 3830.
- 11. Lan W.-J., Yu Sh.-H., Qian H.-Sh. et al. // Langmuir. 2007. V. 23. P. 3409.
- 12. Geng B.Y., Lin Y., Peng X.S. et al. // Nanotechnology. 2003. V. 14. P. 983.
- Ma Ch., Yan J., Huang Y. et al. // Sci. Adv. 2018. V. 4. P. 9894.
- Mo M.S., Zeng J.H., Liu X.M. et al. // Adv. Mater. 2002. V. 14. P. 1658.
- Kurimella V.R., Kumar K.R., Sanasi P.D. // Int. J. Nanosci. Nanotechnol. 2013. V. 4. P. 209.
- Wang S., Guan W., Ma D. et al. // Cryst. Eng. Commun. 2009. V. 12. P. 166.
- 17. *Hirayama M., Okugawa R., Ishibashi Sh. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2015. V. 114. P. 206401.
- Noda T., Inagaki M. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1964.
 V. 37. № 10. P. 1534.

УДК 541.64.539.199

ВЛИЯНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ МОДИФИКАЦИЙ ДИОКСИДА ТИТАНА НА НАНООРГАНИЗАЦИЮ ЭЛАСТОМЕРОВ

© 2022 г. Л. В. Соколова¹, А. В. Лосев¹, Д. С. Пронин¹, Е. Д. Политова¹

¹ МИРЭА – государственный технологический университет, Москва, Россия *E-mail: sokolova_mchti@mail.ru Поступила в редакцию 04.05.2021 г. После доработки 19.08.2021 г.

Принята к публикации 03.09.2021 г.

На дифрактограммах фторкаучуков СКФ-26 и СКФ-32 и вулканизатов на основе СКФ-32, содержащих наноразмерные модификации диоксида титана, в области больших углов обнаружены рефлексы, свидетельствующие о формировании в них нанообразований одного—трех видов размером 5—95 нм в зависимости от их предыстории. Установлено, что более активным наполнителем по отношению к композитам на основе фторкаучуков является модифицированный диоксид титана с повышенной концентрацией групп —OH и —H на поверхности наночастиц. Степень упорядочения вулканизатов, как правило, выше, чем соответствующих механических смесей. С проявлением фазового p'_4 -перехода в области 135°С в композите СКФ-26 с 0.1 мас. % наноразмерной модификации диоксида титана содержание собственных нанообразований каучука большого размера уменьшается, и формируются нанообразования второго вида размером 82 нм. Обнаружен плотный слой нанообразований размером 12 нм со средними межплоскостными расстояниями 2.20 Å, сформировавшийся вокруг частиц наполнителя вулканизатов на основе каучука СКФ-32, ответственный в существенной степени за усиление композитов разного состава.

DOI: 10.31857/S0023476122030183

ВВЕДЕНИЕ

Во время синтеза полимеров в зависимости от его условий и химического строения макромолекул формируется наноорганизация полимеров в той или иной степени. Структура наноорганизации включает в себя размер и содержание упорядоченных образований, их возможное расположение в объеме полимера или его смеси с наполнителем, плотность упаковки проходных цепей в неупорядоченной части, что в целом определяет степень ее упорядочения. Наноорганизация полимеров имеет термодинамическую природу согласно данным рентгеноструктурного анализа (РСА) в области больших углов, дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК), ИКспектроскопии и диффузионного метода [1-3]. Нанообразования перестраиваются с четкой периодичностью выше температуры размягчения полимеров (Т_с) независимо от химического строения макромолекул – наблюдаются фазовые о'переходы [1, 2]. Температурный интервал наноорганизации полимеров определяется в первую очередь кинетической гибкостью макромолекул и молекулярной массой [1-3]. Структура наноорганизации полимеров кардинально изменяется в присутствии активных наполнителей, что объясняет, в частности, хорошо известный эффект усиления наполненных эластомеров и пластиков [4]. Такое представление о структуре полимеров и композитов на их основе не согласуется, например, с работами [5–13], в которых полагали, что упорядоченные образования в них имеют исключительно флуктуационную природу.

Цель работы — выяснить возможность изменения структуры наноорганизации эластомеров с высоким содержанием упорядоченных образований размером 5 нм в присутствии активных наполнителей — наноразмерных модификаций диоксида титана.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектами исследования служили фторкаучуки – двойные сополимеры винилиденфторида с гексафторпропиленом (СКФ-26) и с трифторхлорэтиленом (СКФ-32) с молекулярной массой ~ 3×10^5 . В качестве наполнителей применяли наноразмерные модификации диоксида титана: Aeroxide Degussa P 25 (Д-ДТ) и Hombifine N (H-ДТ) (Evonik Industries AG, Германия). Фазовый состав Д-ДТ: 86 об. % анатаза и 14 об. % рутила. Диоксид титана H-ДТ состоял на 100 об. % из анатаза [14, 15]. Некоторые структурные характеристики модификаций диоксида титана приведены в табл. 1.

Наполнитель	Площадь поверхности, м ² /г БЭТ/сравнит. метод	Объем ультрананопор с диаметром 2 нм, см ³ /г	Объем ультрананопор с диаметром 300 нм, см ³ /г	Размер наночастиц, нм	Размер кристаллитов, нм
Degussa P 25	53.1/54.3	0.016	0.163	28	22
Hombifine N	313/116	0.083	0.343	12	8.5

Таблица 1. Структурные параметры наноразмерных модификаций диоксида титана [13, 14]

Примечание. БЭТ – метод Брунауэра–Эммета–Теллера.

Механические смеси фторкаучуков с наполнителями, как и резиновые смеси на основе СКФ-32, получены на лабораторных микровальцах ЛБ 300 160/6 при комнатной температуре. Скорость вращения тихоходного валка составляла 9 об./с (фрикция 1:1.4, минимальный зазор 500 мкм). Смешение осуществляли в течение 10 мин с неоднократной подрезкой для равномерного распределения ингредиентов. Качество смешения оценивали визуально. Вулканизаты на основе каучука СКФ-32 получены пероксидной вулканизацией с применением метода горячего прессования (температура 170°С, давление 10 атм, продолжительность вулканизации 25 мин).

Дифрактограммы механических смесей фторкаучуков с наполнителями, а также вулканизатов регистрировали в режиме на отражение в интервале углов 20 от 3° до 60° на приборе Дрон-3 (Си- K_{α} -излучение, Ni-фильтр). Средние размеры нанообразований рассчитаны по уравнению Дебая-Шерера: $D = K\lambda/\beta\cos\theta$, где $\lambda = 1.5418$ Å, β – интегральная ширина рефлекса, θ – угол дифракции. Коэффициент формы нанообразований *К* принимали равным 0.9. Средние межплоскостные расстояния в нанообразованиях рассчитаны по уравнению Вульфа–Брэгга [16, 17]. Точность определения углового положения рефлексов $2\theta = 0.02^\circ$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеризация фторкаучуков СКФ-26 и СКФ-32

В макромолекулах каучука СКФ-26 микроблоки из двух-трех винилиденфторидных звеньев – CH_2-CF_2 разделены изолированными гексафторпропиленовыми звеньями $-CF_2-CF(CF_3)$ – в количестве ~26 мас. % [13]. Первые звенья соединены в основном регулярно – "голова к хвосту". В макромолекулах каучука СКФ-32 основной структурной единицей является триада $-CH_2 CF_2-CF_2-CFC1-CH_2-CF_2-$ [18]. Благодаря такому строению макромолекул эти каучуки не кристаллизуются [13, 18, 19].

Дифрактограммы фторкаучуков СКФ-26 и СКФ-32 наряду с аморфным гало с максимумами при $2\theta = 40.17^{\circ}$ и 39.52° содержат интенсивные ре-

флексы с максимумами при $2\theta = 16.48^{\circ}$ и 17.09° соответственно (рис. 1, кривые *I*). Они обусловлены упорядоченными образованиями размером 5 нм со средними межплоскостными расстояниями 5.38 и 5.18 Å соответственно (далее основные рефлексы каучуков). Основанием для отнесения этих рефлексов к нанообразованиям большого размера являются данные РСА в области больших углов [4] (рис. 1, 2). О перестройке упорядоченных образований и их частичном распаде с повышением температуры, как и в случае полиизопренов [2, 3], свидетельствуют эндоэффекты на термограммах ДСК фторкаучуков [19].

Небольшие средние межмолекулярные расстояния в СКФ-32 (2.28 Å), особенно в СКФ-26 (2.24 Å), объясняются их высокой энергией когезии [13] и дают основание полагать, что плотность упаковки проходных цепей более высокая в неупорядоченной части второго каучука. Менее совершенная структура СКФ-32 в отличие от СКФ-26 обусловлена наличием атомов хлора в трифторхлорэтиленовых звеньях его макромолекул, ковалентный радиус которого существенно больше, чем атома фтора. Таких звеньев в СКФ-32 ~30 мас. %.

О различии в структуре наноорганизации фторкаучуков свидетельствует и их неодинаковое температурное поведение. Так, температура текучести СКФ-26 ~50°С, тогда как СКФ-32 – более 120°С, несмотря на небольшую разницу в значениях их T_c (-20 и -18°С соответственно) и энергии когезии при практически одинаковой молекулярной массе [19]. Другими словами, температурный интервал их высокоэластичного состояния отличается более чем на 70°.

В [18] предполагалось, что для фторкаучуков характерна глобулярная структура. Глобулы образуются в процессе эмульсионной полимеризации и содержат микрогель.

Характеризация нанокомпозитов на основе фторкаучука СКФ-26

Содержание нанообразований большого размера в каучуке СКФ-26 (до 5.30 Å), как и средние межплоскостные расстояния в них, уменьшилось


Рис. 1. Дифрактограммы каучуков СКФ-26 (а, в) и СКФ-32 (б, г) (1), содержащих наполнители Д-ДТ (а, б) и Н-ДТ (в, г) в количестве 0.1 (2, 3, 6) и 0.3 мас. % (4, 5) до (1, 2, 4) и после нагревания при 140°С в прессе (3, 5), а также после нагревания при 140°С в свободном состоянии (6).

после введения 0.1 мас. % Д-ДТ (рис. 1а, кривая 2). Однако степень упорядочения смеси увеличилась по сравнению с исходным каучуком благодаря увеличению объемного содержания упорядоченных образований небольших размеров, которые вносят вклад в аморфное гало. Об этом свидетельствует уменьшение средних межмолекулярных расстояний в смеси до 2.20 Å, указывающее

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 67 № 3 2022



Рис. 2. Дифрактограммы вулканизатов на основе каучука СКФ-32, полученных при 170°С в прессе и содержащих 0.5 (1, 2), 1 (3) и 3 мас. % (4) Д-ДТ (1), H-ДТ (2-4) и 35 мас. % фторида кальция (1, 2).

на увеличение плотности упаковки композита. Действительно, максимумы аморфного гало смеси и ее основного рефлекса сместились в область больших углов до $2\theta = 40.92^{\circ}$ и 16.70° соответственно.

Содержание нанообразований размером 5 нм, частично распавшихся в процессе приготовления смесей на микровальцах, в основном восстановилось после нагревания при 140°С в прессе (давление 10 МПа здесь и далее) (рис. 1а, кривая 3). Средние межплоскостные расстояния в них и средние межмолекулярные расстояния в полимерной матрице смеси также практически восстановились (5.29 и 2.22 Å соответственно). Дополнительно сформировались нанообразования размером 44 нм со средними межплоскостными расстояниями 7.08 Å. Об этом свидетельствует угловое положение максимумов аморфного гало, основного рефлекса, а также отражений от нанообразований второго вида при $2\theta = 40.60^{\circ}$, 16.73° и 12.50° соответственно. Степень упорядочения этой смеси заметно возросла по сравнению как с исходной смесью, так и каучуком СКФ-26, что косвенно подтверждается присутствием отражения от наполнителя при $2\theta = 25^{\circ}$.

Наиболее интенсивный рефлекс Д-ДТ, как и H-ДТ, с максимумом при 20 ~ 25° не всегда проявляется на дифрактограммах их смесей с каучуками благодаря небольшой концентрации (рис. 1, 2). Важно, что интенсивность этого рефлекса косвенно характеризует степень упорядочения как смесей, так и вулканизатов. Наполнитель проникнуть внутрь нанообразований не может из-за большого размера своих частиц (табл. 1). Соответственно, чем выше его фактическое содержание в неупорядоченной части смеси, тем больше интенсивность его рефлекса с максимумом при $2\theta \sim 25^{\circ}$ [2].

Выбор температуры нагревания механических смесей фторкаучуков с наполнителями не является случайным. В рассмотренных каучуках в области 135°С наблюдается фазовый ρ_4 -переход, обусловленный увеличением размера нанообразований при одновременном уменьшении их содержания в композите [1, 2, 20]. Температура этого перехода связана с T_c фторкаучуков соотношением $T_4'/T_c = 1.6$ (T_4' и T_c определены на частоте 1 Гц здесь и далее [1]), как и в случае других полимеров и их смесей с активными наполнителями [1, 20].

Изменение структуры наноорганизации каучука СКФ-26 после введения 0.3 мас. % Д-ДТ и 0.1 мас. % этого наполнителя различно (рис. 1а, кривая 4). Интенсивность основного рефлекса смеси уменьшилась не столь сильно, как во втором случае. Размер нанообразований и средние межплоскостные расстояния в них увеличились до 7 нм и 5.46 Å соответственно, поскольку максимум основного рефлекса сместился до $2\theta = 16.34^{\circ}$. Степень упорядочения больше, чем исходной смеси с 0.1 мас. % Д-ДТ. На эту особенность смеси указывают практически не изменившиеся средние межмолекулярные расстояния (2.25 Å) по сравнению с исходным каучуком и рефлекс небольшой интенсивности с максимумом при $2\theta = 25^{\circ}$, обусловленный присутствием наполнителя

Степень упорядочения смеси СКФ-26 с 0.3 мас. % Д-ДТ дополнительно увеличилась после нагревания при 140°С в прессе (рис. 1а, кривая 5). Однако она меньше смеси, содержащей 0.1 мас. % этого же наполнителя с такой же предысторией. Размер больших нанообразований и средние межплоскостные расстояния в них уменьшились до 4 нм и 5.24 Å соответственно, а средние межмолекулярные расстояния в смеси – до 2.22 Å по сравнению с исходным каучуком. Об этом свидетельствует смещение максимумов ее аморфного гало и основного рефлекса в область больших углов до $2\theta = 40.64^{\circ}$ и 16.99° соответственно по сравнению с исходным каучуком.

Структура наноорганизации фторкаучука СКФ-26 восстановилась после введения 0.1 мас. % диоксида титана H-ДТ значительно быстрее, чем в случае 0.1 мас. % Д-ДТ (рис. 1в, кривая 2). Так, содержание нанообразований размером 4 нм заметно увеличилось, а средние межплоскостные расстояния в них уменьшились до 5.27 Å при одновременном незначительном уменьшении средних межмолекулярных расстояний в смеси до 2.22 Å. На это указывает смещение максимумов основного рефлекса и аморфного гало смеси в область больших углов до $2\theta = 16.83^{\circ}$ и 40.70° соответственно. Степень упорядочения смеси высокая, поскольку ее основной рефлекс интенсивнее, чем на дифрактограмме исходного каучука.

Нагревание этой смеси при 140°С в свободном состоянии обусловило формирование нанообразований размером 82 нм, о которых свидетельствует рефлекс с максимумом при $2\theta = 12.82^\circ$, при одновременном уменьшении содержания нанообразований размером 4 нм (рис. 1в, кривая 6). Степень упорядочения смеси увеличилась, особенно по сравнению с исходным каучуком. Так, несмотря на формирование нанообразований двух видов большого размера со средними межплоскостными расстояниями 6.90 и 5.22 Å соответственно, средние межмолекулярные расстояния практически не изменились (2.23 Å). На это угловое положение максимумов указывает аморфного гало и основного рефлекса при $2\theta =$ $= 40.41^{\circ}$ и 17.01° соответственно. Важно, что формирование нанообразований размером 82 нм при одновременном уменьшении содержания нанообразований размером 4 нм обусловлено проявлением фазового р₄-перехода в каучуке СКФ-26 в области 135°С [1, 20].

Содержание нанообразований большого размера в СКФ-26 существенно уменьшилось при одновременном увеличении их размера до 6 нм и средних межплоскостных расстояний до 5.32 Å после введения 0.3 мас. % Н-ДТ по сравнению с исходным каучуком (рис. 1в, кривая 4). Средние межмолекулярные расстояния в смеси уменьшились до 2.21 Å. Это означает, что степень упорядочения ее меньше, чем смеси этого каучука с 0.1 мас. % Н-ДТ, но больше, чем исходного каучука. Об этом свидетельствует смещение максимумов аморфного гало смеси и ее основного рефлекса в область больших углов до $2\theta = 40.76^{\circ}$ и 16.65° соответственно.

Степень упорядочения наноорганизации смеси СКФ-26 с 0.3 мас. % Н-ДТ увеличилась после нагревания при 140°С в прессе: увеличилось не только содержание нанообразований размером 5 нм, но и сформировались нанообразования второго вида размером 40 нм (рис. 1в, кривая 5). Средние межплоскостные расстояния в этих нанообразованиях 5.27 и 7.15 Å соответственно. Средние межмолекулярные расстояния в смеси увеличились до 2.32 Å. На это указывают максимумы аморфного гало смеси и ее рефлексов при $2\theta = 39.09^\circ$, 16.83° и 12.37° соответственно, а также отражение от наполнителя с максимумом при $2\theta = 25^\circ$.

Таким образом, степень упорядочения композита на основе каучука СКФ-26, содержащего 0.1-0.3 мас. % Н-ДТ, больше, чем с 0.1-0.3 мас. % Д-ДТ. Это позволяет считать, что H-ДТ является более активным наполнителем для каучука СКФ-26, чем Д-ДТ. Важно также то, что увеличение трансляционной и конформационной подвижности сегментов проходных цепей при 140°С обусловливает возрастание степени упорядочения смесей на основе СКФ-26 в присутствии как наполнителя Д-ДТ, так и особенно Н-ДТ по сравнению с каучуком. При этом, как правило, формируются нанообразования второго вида большего размера (40-82 нм), ответственного за основной рефлекс, по сравнению с нанообразованиями первого вида и в большем количестве, чем в каучуке с подобной предысторией. Это означает, что и высокая степень упорядочения композитов, и размер нанообразований второго вида объясняются эффективным понижением гибкости проходных цепей вследствие адсорбции на поверхности активных наполнителей, особенно Н-ДТ. Ранее отмечалось, что нанообразования второго вида размером 7 нм формируются после нагревания каучука СКФ-26 при 180°С в прессе [20].

Характеризация нанокомпозитов на основе фторкаучука СКФ-32

Структура наноорганизации каучука СКФ-32 после введения 0.1 мас. % Д-ДТ не только быстрее восстановилась, но и стала более совершенной, чем аналогичной смеси на основе СКФ-26 (рис. 16, кривая 2). Наряду с нанообразованиями размером 6 нм сформировались нанообразования второго вида размером 27 нм со средними межплоскостными расстояниями 7.10 Å, большими, чем в первом случае (5.08 Å). Об этом свидетельствует достаточно интенсивный рефлекс с максимумом при $2\theta = 12.46^{\circ}$. Степень упорядочения смеси увеличилась, поскольку средние межмолекулярные расстояния в ней уменьшились до 2.23 Å, и проявилось отражение от наполнителя небольшой интенсивности с максимумом при $2\theta = 25^{\circ}$. Эти изменения объясняются смещением максимумов аморфного гало смеси и ее основного рефлекса в область больших углов до $2\theta = 40.51^{\circ}$ и 17.47° соответственно по сравнению с исходным каучуком.

Структура наноорганизации этой смеси изменилась после нагревания при 140°С в прессе, как и в случае композитов на основе СКФ-26. Увеличились содержание наноообразований размером 4 нм и средние межплоскостные расстояния в них (до 5.37 Å) (рис. 16, кривая *3*). Содержание и размер нанообразований второго вида, наоборот, уменьшились (до 23 нм), а средние межплоскостные расстояния в них увеличились до 7.27 Å. Средние межмолекулярные расстояния в смеси уменьшились до 2.26 Å, что указывает на увеличение степени ее упорядочения по сравнению с исходной смесью. На это указывает смещение максимумов аморфного гало смеси, основного рефлекса, а также отражений от нанообразований второго вида до $2\theta = 39.93^{\circ}$, 16.49° и 12.18° соответственно.

Таким образом, структура наноорганизации каучука СКФ-32 не только восстановилась в большей степени после введения 0.1 мас. % Д-ДТ, но и степень ее упорядочения стала выше по сравнению с аналогичной смесью на основе СКФ-26. Другими словами, Д-ДТ для каучука СКФ-32 является более активным наполнителем, чем для СКФ-26.

Неодинаковая способность проходных цепей изменять структуру наноорганизации фторкаучуков проявилась и в присутствии 0.3 мас. % Д-ДТ. Содержание нанообразований размером 6 нм, ответственных за основной рефлекс с максимумом при $2\theta = 16.95^{\circ}$, уменьшилось в композите на основе СКФ-32 (рис. 1б, кривая 4). Средние межплоскостные расстояния увеличились до 5.23 Å, и проявился рефлекс с максимумом при $2\theta = 12.57^{\circ}$. Этот рефлекс свидетельствует о формировании нанообразований второго вида размером 7 нм со средними межплоскостными расстояниями 7.05 Å. Средние межмолекулярные расстояния в смеси 2.25 Å, поскольку максимум аморфного гало находится при $2\theta = 40.0^{\circ}$. Степень упорядочения смеси меньше, чем смеси этого каучука с 0.1 мас. % Д-ДТ, но больше, чем исходного каучука.

Нанообразования, ответственные за рефлекс с максимумом при $2\theta = 12.57^{\circ}$, распались во время последующего нагревания этой смеси при 140° С в прессе (рис. 1б, кривая 5). Существенно увеличилось содержание нанообразований размером 5 нм со средними межплоскостными расстояниями 5.24 Å (рефлекс с максимумом при $2\theta = 16.91^{\circ}$). Степень упорядочения смеси возросла по сравнению с исходным каучуком, несмотря на увеличение средних межмолекулярных расстояний до 2.31 Å.

Таким образом, небольшое различие в химическом строении макромолекул фторкаучуков обусловило неодинаковое изменение структуры их композитов, содержащих 0.3 мас. % Д-ДТ. Степень упорядочения композитов на основе СКФ-26 уменьшается с увеличением содержания Д-ДТ до 0.3 мас. % в отличие от композитов на основе СКФ-32 аналогичного состава.

Диоксид титана H-ДТ в количестве 0.1 мас. % также оказывает большее влияние на структуру наноорганизации каучука СКФ-32, чем СКФ-26 (рис. 1г, кривая 2). Наряду с нанообразованиями размером 6 нм со средними межплоскостными расстояниями 5.22 Å в смеси сформировались нанообразования трех видов размером 55, 54 и 44 нм со средними межплоскостными расстояниями 3.0, 3.97 и 7.10 Å соответственно. Об этом свидетельствуют рефлексы с максимумами при $2\theta = 29.70^{\circ}$, 22.42° и 12.47° соответственно наряду с аморфным гало смеси и ее основным рефлексом с максимумами при $2\theta = 39.44^{\circ}$ и 17.01° соответственно. Другими словами, степень упорядочения смеси СКФ-32 с 0.1 мас. % Н-ДТ возросла в большей степени, чем в случае аналогичной смеси на основе СКФ-26. Об этом свидетельствует и максимум отражения от наполнителя при $2\theta = 25^{\circ}$.

После нагревания смеси СКФ-32 с 0.1 мас. % Н-ДТ при 140°С в свободном состоянии сохранились лишь нанообразования размером 11 и 5 нм со средними межплоскостными расстояниями 7.05 и 5.18 Å, о которых свидетельствуют рефлексы с максимумами при $2\theta = 12.58^{\circ}$ и 17.21° соответственно (рис. 1г, кривая 6). Степень упорядочения смеси более высокая, чем исходного каучупоскольку средние межмолекулярные ка. расстояния в ней практически не изменились (2.27 Å), и проявилось отражение от наполнителя с максимумом при $2\theta = 25^\circ$. Таким образом, H-ДT является более активным наполнителем для каучука СКФ-32, чем для СКФ-26, и более активным, чем Д-ДТ.

Важно, что для формирования более совершенной структуры композитов на основе рассмотренных фторкаучуков необходима повышенная трансляционная и конформационная подвижность сегментов проходных цепей, имеющая место, в частности, при нагревании при 140°С, что выше их $T_{\rm c}$ на ~160°. Однако этого необходимого условия не достаточно. Большое значение имеет сохранение ограниченного свободного объема в системе (например, давление в прессе) [4, 20]. Так, в присутствии менее активного наполнителя Д-ДТ в количестве 0.1 мас. % формируется более совершенная структура композита на основе СКФ-32 после нагревания при 140°С в прессе, чем в случае смеси этого же каучука с 0.1 мас. % Н-ДТ при таком же нагревании, но в свободном состоянии (рис. 16, 1г, кривые 3 и 6).

С увеличением концентрации H-ДТ до 0.3 мас. % степень упорядочения смеси на основе СКФ-32 уменьшилась по сравнению со смесью этого же каучука с 0.1 мас. % H-ДТ с такой же предысторией. Максимумы аморфного гало и основного рефлекса сместились до $2\theta = 39.56^{\circ}$ и 16.91° соответственно по сравнению с исходным каучуком (рис. 1г, кривая 4). Содержание нанообразований размером 5 нм со средними межплоскостными расстояниями 5.24 Å уменьшилось.

Тем не менее после нагревания смеси СКФ-32 с 0.3 мас. % Н-ДТ при 140°С в прессе содержание нанообразований размером 5 нм возросло при одновременном уменьшении межплоскостных расстояний до 4.98 Å (рис. 1г, кривая 5). Средние межмолекулярные расстояния в смеси уменьшились незначительно (до 2.26 Å) по сравнению с исходной смесью. Однако смесь осталась менее упорядоченной, чем смеси этого каучука с 0.1 мас. % H-ДТ. Очевидно, это негативное влияние агломерации наночастиц H-ДТ на процесс формирования структуры композита. Действительно, увеличение концентрации H-ДТ до 1 мас. % не сопровождается заметным изменением структуры такого композита по сравнению с исходным каучуком. Об этом свидетельствует угловое положение максимумов аморфного гало и основного рефлекса при $2\theta = 39.36^{\circ}$ и 16.75° соответственно. Средние межплоскостные расстояния в нанообразованиях размером 5 нм составляют 5.30 Å.

Ранее было показано, что структура наноорганизации СКФ-32 слабо зависит от температурной предыстории в отличие от СКФ-26. Так, второй вид нанообразований размером 7 нм обнаружен в этом каучуке лишь после нагревания при 180°С в прессе и повторно при 140°С в свободном состоянии [20]. Более того, размер нанообразований второго вида изменяется в более узком интервале (7-55 нм) в присутствии Д-ДТ и Н-ДТ, чем в случае смесей на основе СКФ-26 аналогичного состава (40-82 нм). Это различие – следствие наличия в макромолекулах СКФ-32 более жестких развязок (трифторхлорэтиленовых звеньев), чем в макромолекулах СКФ-26 (гексафторпропиленовых звеньев) [2]. Это означает, что более жесткие развязки благодаря присутствию в них атома хлора создают стерические препятствия формированию нанообразований большого размера, которое частично нивелируется в присутствии наночастиц Д-ДТ и особенно Н-ДТ.

Обнаруженное впервые различие в структуре рассмотренных композитов, очевидно, обусловлено в первую очередь неодинаковым содержанием групп - ОН и - Н на поверхности наночастиц наполнителей Н-ДТ и Д-ДТ при их неодинаковом размере (табл. 1). Эти функциональные группы легко образуют водородные связи с атомами фтора и хлора, особенно макромолекул каучука СКФ-32 (рис. 1), что, в свою очередь, обусловливает более эффективное локальное понижение гибкости его проходных цепей, которое и определяет изменение структуры композитов [4]. Косвенным подтверждением более высокой степени упорядочения рассмотренных композитов на основе СКФ-26, чем СКФ-32, является присутствие рефлекса небольшой интенсивности с максимумом при $2\theta = 25^{\circ}$, обусловленного наполнителем, на большей части дифрактограмм (рис. 1).

Характеризация структуры наноорганизации вулканизатов на основе фторкаучука СКФ-32

Дополнительным подтверждением правомерности отнесения основного рефлекса фторкаучу-

ков с максимумом в области $2\theta \sim 17^{\circ}$ к нанообразованиям большого размера является дифрактограмма вулканизата на основе СКФ-32, полученного в присутствии 3 мас. % Н-ДТ (рис. 2, кривая 4). Содержание нанообразований размером 5 нм существенно уменьшилось, как и средние межплоскостные расстояния в них (до 5.17 Å) в процессе введения ингредиентов в каучук и последующей вулканизации смеси при 170°С. Средние межмолекулярные расстояния в вулканизате, наоборот, увеличились до 2.30 Å. На это указывает угловое положение максимумов аморфного гало вулканизата и его основного рефлекса при $2\theta =$ $= 39.20^{\circ}$ и 17.15° соответственно. Степень упорядочения вулканизата несколько меньше, чем исходного каучука.

С уменьшением содержания Н-ДТ до 1 мас. % степень упорядочения вулканизата существенно увеличилась несмотря на небольшое увеличение средних межмолекулярных расстояний до 2.30 Å по сравнению с исходным каучуком (рис 2, кривая 3). Сформировались нанообразования двух видов размером 90 и 5 нм со средними межплоскостными расстояниями 7.08 и 5.18 Å, о которых свидетельствуют рефлексы с максимумами при $2\theta = 12.51^{\circ}$ и 17.10° соответственно. Рефлекс с максимумом при $2\theta = 41.10^{\circ}$ на дифрактограмме вулканизата свидетельствует о формировании нанообразований размером 12 нм со средними межплоскостными расстояниями 2.20 Å. Подобные нанообразования ранее были обнаружены на дифрактограммах смесей полиизобутилена и цис-1,4-полиизопрена с 0.1 мас. % Д-ДТ [4]. Эти наноообразования с мало различающимися структурными параметрами сформировались непосредственно вокруг наночастиц активного наполнителя благодаря адсорбции фрагментов макромолекул на его поверхности [4]. Важно, что именно такой плотный слой нанообразований ответственен в существенной степени за усиление наполненных композитов [4].

Таким образом, структура вулканизата, содержащего 1 мас. % H-ДТ, не только более совершенная, чем структура механической смеси на основе этого же каучука с таким же составом, но и степень ее упорядочения больше. Возможно, поперечные химические связи, образующиеся в неупорядоченной части вулканизата, обусловливают дополнительное локальное понижение гибкости его проходных цепей.

Формированию достаточно совершенной структуры вулканизатов на основе каучука СКФ-32 не мешает и присутствие 35 мас. % малоактивного наполнителя, каким является для него фторид кальция [13]. Так, в полимерной матрице вулканизата, содержащего 0.5 мас. % Н-ДТ, сформировались нанообразования размером 6 и 95 нм со средними межплоскостными расстояниями 5.11 и

7.08 Å соответственно (рис. 2, кривая 2). Средние межмолекулярные расстояния в вулканизате (2.31 Å) несколько больше, чем в исходном каучуке. На это указывает угловое положение его аморфного гало и интенсивных рефлексов с максимумами при $2\theta = 39.0^{\circ}$, 17.32° и 12.50° соответственно.

Аналогично в вулканизате, полученном в присутствии 0.5 мас. % Д-ДТ, сформировались нанообразования двух видов размером 80 и 6 нм со средними межплоскостными расстояниями 7.08 и 5.17 Å соответственно при сохранении средних межмолекулярных расстояний (2.28 Å), как в случае исходного каучука (рис. 2, кривая *I*). Об этих нанообразованиях свидетельствуют рефлексы с максимумами при $2\theta = 12.51^{\circ}$ и 17.14° соответственно. Степень упорядочения вулканизата больше, чем механических смесей этого каучука, содержащих 0.1 мас. % Д-ДТ, с разной предысторией, но меньше, чем в случае вулканизата с 0.5 мас. % Н-ДТ.

Важно, что в присутствии малоактивного наполнителя (в частности, фторида кальция [13]) эффективное повышение степени упорядочения композита и изменение его структуры невозможны, поскольку в этом случае гибкость проходных цепей локально не понижается. Однако, чем выше объемное содержание этого наполнителя, тем меньше свободный объем в неупорядоченной части как механической смеси, так и вулканизатов, и тем выше содержание в них нанообразований небольшого размера.

Дифрактограммы вулканизатов позволяют допустить, что повышенного содержания упорядоченных образований двух видов большого размера, как в присутствии Д-ДТ, так и особенно Н-ДТ, не наблюдается благодаря невысокой концентрации наполнителей (возможно, менее 0.1 мас. %), поскольку основная часть введенного диоксида титана расходуется при поглощении выделяющихся HCl и HF в процессе вулканизации фторкаучука СКФ-32 [13].

Таким образом, приведенные дифрактограммы свидетельствуют о неодинаковом характере изменения структуры наноорганизации фторкаучуков, что объясняется как разной активностью поверхности наночастиц Н-ДТ и Д-ДТ по отношению к их макромолекулам, так и присутствием в их макромолекулах развязок с разным химическим строением. Процесс приготовления смесей на основе фторкаучуков на микровальшах сопровождается существенным уменьшением содержания нанообразований большого размера, ответственных за основной рефлекс, и меньшей скоростью восстановления структуры их наноорганизации в присутствии Д-ДТ по сравнению с Н-ДТ и особенно с СКФ-26. Определенное влияние на структуру композитов на основе

фторкаучуков, как и наполненных вулканизатов на основе СКФ-32, оказывают условия их получения, как и в случае других композитов [1–4].

Результаты анализа дифрактограмм композитов на основе фторкаучуков с Д-ДТ и Н-ДТ коррелируют с положением об активности наполнителей [4]. Более активный наполнитель в большей степени локально понижает гибкость проходных цепей, адсорбированных на его поверхности, что обусловливает формирование структуры композита с более высокой, чем в случае исходных полимеров, степенью упорядочения.

Важно, что во фторкаучуках, как и в вулканизатах на основе СКФ-32, как правило, формируются нанообразования большого размера двух видов, за которые ответственны рефлексы с максимумами при 2 $\theta \sim 12^\circ$ и 17°. Нанообразования с аналогичными структурными параметрами наиболее легко формируются в СКФ-26 [1] в присутствии наполнителя Н-ДТ и в смесях на основе СКФ-32. Кроме того, наноорганизация фторкаучуков и вулканизатов на основе СКФ-32 перестраивается в целом более активно и более эффективно в присутствии наноразмерных модификаций диоксида титана, чем в случае полимеров с большей кинетической гибкостью макромолекул, рассмотренных ранее, благодаря меньшей кинетической гибкости макромолекул и повышенному содержанию в них собственных упорядоченных образований размером 5 нм.

выводы

Наполнитель H-ДТ является более активным по отношению к каучуку СКФ-32, чем к Д-ДТ и СКФ-26. На примере композита СКФ-26 с 0.1 мас. % H-ДТ показано, что с проявлением фазового ρ'_4 перехода в каучуке в области 135°С содержание собственных нанообразований большого размера уменьшается и формируются нанообразования второго вида размером 82 нм.

Увеличение содержания наполнителей от 0.1 до 0.3 мас. % оказывает негативное влияние на процесс изменения структуры наноорганизации фторкаучуков.

Обнаружено формирование очень плотного слоя из нанообразований размером 12 нм со средними межплоскостными расстояниями 2.20 Å вокруг частиц наполнителя Н-ДТ в вулканизатах на основе каучука СКФ-32, ответственного в существенной степени за усиление композитов разного состава.

Не только повышенная температура, но и давление в прессе, ограничивающее рост свободного объема в неупорядоченной части композита, необходимы для более полного и эффективного перестроения наноорганизации с проявлением фазовых ρ'-переходов.

Установлено, что малоактивный наполнитель в количестве 35 мас. % не тормозит существенно формирование структуры композитов в присутствии наноразмерных частиц активных наполнителей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Соколова Л.В.* // Пластические массы. 2006. № 5. С. 13.
- Соколова Л.В. // Высокомолекуляр. соединения. А. 2017. Т. 59. С. 318. https://doi.org/10.1134/S0965545X17040113
- 3. *Соколова Л.В.* // Высокомолекуляр. соединения. В. 1994. Т. 36. С. 1737.
- Соколова Л.В., Лосев А.В., Политова Е.Д. // Высокомолекуляр. соединения. А. 2020. Т. 62. С. 98. https://doi.org/10.1134/S0965545X20020066
- 5. *Аржаков М.С.* Релаксационные явления в полимерах. Montreal: Accent Graphics Communication, 2018. 136 с.
- Каучук и резина. Наука и технология / Ред. Марк Дж. и др. Долгопрудный: Интеллект, 2011. 768 с.
- Dupres S., Long D.R., Albony P.A. // Macromolecules. 2009. V. 42. P. 2634.
- 8. *Kozlov G.V., Zaikov G.E.* Structure of the Polymer Amorphous State. Leiden: Brill Academic Publishers, 2004. 465 p.

- 9. Полимерные нанокомпозиты / Ред. Ю-Винг Май, Жон-Жен Ю. М.: Техносфера, 2011. 687 с.
- Башоров М.Т., Козлов Г.В., Микитаев А.К. Наноструктуры и свойства аморфных стеклообразных полимеров. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2010. 269 с.
- 11. Яновский Ю.Г., Козлов Г.В., Карнет Ю.Н. // Физическая мезомеханика. 2012. Т. 15. С. 21.
- 12. Гамлицкий Ю.А. // Каучук и резина. 2017. Т. 76. С. 308.
- Нудельман З.Н. Фторкаучуки: основы, переработка, применение. М.: ООО ПИФ РИАС, 2007. 384 с.
- 14. *Кузьмичева Г.М.* // Тонкие химические технологии. 2015. Т. 10. С. 5.
- 15. *Кузьмичева Г.М., Юловская В.Д. и др. //* Каучук и резина. 2015. Т. 74. С. 6.
- Уманский Я., Скаков Ю., Иванов А. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. М.: Металлургия, 1982. 632 с.
- 17. *Морохов И.Д., Трусов Л.И., Лаповок В.Н.* Физические явления в ультрадисперсных средах. М.: Энергоатомиздат, 1984. 228 с.
- 18. Новицкая С.П., Нудельман З.Н., Донцов А.А. Фторэластомеры. М.: Химия, 1988. 240 с.
- Галил-оглы Ф.А., Новиков А.С., Нудельман З.Н. Фторкаучуки и резины на их основе. М.: Химия, 1966. 235 с.
- 20. Соколова Л.В., Пронин Д.С. // Каучук и резина. 2020. Т. 79. С. 290.

——— РОСТ КРИСТАЛЛОВ ——

УДК 548, 538.9

ПОЛУЧЕНИЕ СЛОЖНЫХ ГИДРОСУЛЬФАТОВ РЯДА К₃H(SO₄)₂-Rb₃H(SO₄)₂. ЧАСТЬ II. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ К₂SO₄-Rb₂SO₄-H₂SO₄-H₂O

© 2022 г. И. С. Тимаков^{1,*}, В. В. Гребенев¹, В. А. Коморников¹, О. Б. Зайнуллин¹, И. П. Макарова¹, Е. В. Селезнёва¹, И. И. Кузьмин²

¹ Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, Москва, Россия ² Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия

> **E-mail: i.s.timakov@gmail.com* Поступила в редакцию 03.09.2021 г. После доработки 10.11.2021 г. Принята к публикации 17.11.2021 г.

Исследованы фазовые равновесия системы $K_2SO_4-Rb_2SO_4-H_2SO_4-H_2O$ в изотермических условиях (при 25°С). Определены концентрационные границы кристаллизации твердых растворов с общими формулами (K_xRb_{1-x})₂SO₄, (K_xRb_{1-x})₃H(SO₄)₂, (K_xRb_{1-x})₉H₇(SO₄)₈ · H₂O, K_xRb_{1-x} HSO₄ и фазы $K_{0.55}Rb_{0.45}HSO_4$. Выявлены зависимости равновесий насыщенных растворов от исходных условий приготовления. Определены условия получения крупных монокристаллов сложных кислых сульфатов калия–рубидия. Построена диаграмма фазовых равновесий системы.

DOI: 10.31857/S0023476122030225

ВВЕДЕНИЕ

Настоящая работа является продолжением исследований фазовых равновесий в сечении $K_3H(SO_4)_2-Rb_3H(SO_4)_2-H_2O$ четырехкомпонентной системы $K_2SO_4-Rb_2SO_4-H_2SO_4-H_2O$ [1]. Ранее была получена часть ряда твердых растворов $(K_xRb_{1-x})_3H(SO_4)_2$ на основе структуры $Rb_3H(SO_4)_2$. Эти кристаллы относятся к семейству соединений с общей формулой M_mH_n (AO_4)_{(m+n)/2} · yH₂O ($M = NH_4$, K, Rb, Cs; A = P, As, S, Se).

Первыми кристаллами этого семейства, привлекшими пристальное внимание исследователей, были CsHSO₄ и CsHSeO₄ [2]. Их отличительной особенностью являются структурные фазовые переходы ($\Phi\Pi$) при повышенных температурах, приводящие к высокой протонной проводимости.

При ФП значения проводимости σ в кристаллах-суперпротониках возрастают скачкообразно и достигают величин, сопоставимых с проводимостью в расплаве. При этом само соединение по агрегатному состоянию остается твердым. Высокая протонная проводимость этих кристаллов обусловлена в первую очередь особенностями структуры и ее изменениями при повышении температуры [3, 4]. ФП в соединениях $M_m H_n (AO_4)_{(m+n)/2} \cdot yH_2O$, как правило, сопровождается повышением симметрии структуры и разупорядочением протонной подрешетки. Именно трансформация протонной подсистемы в кристаллах при изменении температуры является ключевым структурным фактором, определяющим наблюдаемые физические свойства.

Сочетание свойств высокой протонной проводимости ($\sigma \approx 10^{-3} \text{ Om}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) в твердом агрегатном состоянии при умеренных (140–230°С) температурах привлекает внимание к указанному семейству кристаллов с точки зрения возможности использования их в качестве материалов для протонобменных мембран топливных элементов [5, 6].

Отметим, что систематических исследований фазообразования и поиска новых соединений протонных проводников семейства $M_m H_n$ $(AO_4)_{(m+n)/2} \cdot yH_2O$ практически не проводится. Поэтому цель данной работы заключается в изучении фазовых равновесий в четырехкомпонентной системе K₂SO₄-Rb₂SO₄-H₂SO₄-H₂O, исследовании фазообразования и определении условий получения не описанных в литературе сложных гидросульфатов рубидия-калия в виде крупных монокристаллов, пригодных для дальнейшего исследования их физико-химических свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали Rb₂SO₄ (марки Ч, TУ 6-09-04-198-83), H₂SO₄ (ОСЧ, ГОСТ 14262-78) и K₂SO₄ (ХЧ, ТУ 6-09-04-201-82). Все реактивы применяли без дополнительной очистки. Метод исследования фазовых равновесий аналогичен методу, примененному в [1].

Изучение фазовых равновесий в системе K_2SO_4 - Rb_2SO_4 - H_2SO_4 - H_2O проводили методом одновременных параллельных кристаллизаций. Данное исследование проводили в специальном лабораторном термостате-шейкере WSB-18 (Witeg Labortechnik, Германия) с подвижным кассетным держателем (для обеспечения перемешивания в термостатируемых сосудах) и программируемым ПИД-регулятором температуры.

Готовили серию маточных растворов в одинаковых герметичных сосудах (кристаллизаторах) с переменным соотношением исходных сухих компонентов и минимальным количеством дистиллированной воды (~5 мл). Затем при температуре, незначительно превышающей комнатную (50°С), проводили определение растворимости навесок компонентов посредством повторяющегося добавления воды малыми порциями (1–5 мл) до получения насыщенных растворов с минимальным содержанием осадка (не более 3–5 кристалликов соли) на дне сосуда.

Дополнительно контроль количества растворенной в насыщенном растворе соли осуществляли по содержанию сульфат-ионов весовым методом, описанным в [7].

После определения растворимости маточные растворы дополнительно выдерживали в течение двух суток при установленной температуре. Такая выдержка необходима для установления в кристаллизаторе динамического межфазного равновесия между насыщенным раствором и осадком. После указанной выдержки температуру кристаллизаторов снижали несколько суток по одинаковой программе до требуемого значения. Образовавшиеся при таком подходе кристаллы имели размеры 2–5 мм и легко отделялись от маточного раствора. Отбор кристаллов для рентгенофазового анализа проводили непосредственно из кристаллизатора с помощью пинцета с тефлоновыми наконечниками.

Элементный анализ кристаллов осуществляли с использованием рентгенофлюоресцентного энергодисперсионного спектрометра Orbis Micro-XRF (EDAX Inc., США) на свежих сколах монокристаллов в вакууме и на воздухе.

Для количественного определения соотношения калия к рубидию в исследуемых кристаллах применяли метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (**АЭС-ИСП**). Анализ проводили на АЭС-ИСПспектрометре IRIS Intrepid II XDL Duo (Thermo Electron Corp., США) с CID-детектором. В качестве стандартных растворов при определении К и Rb использовали многоэлементный калибровочный стандарт ICP-MS 68B solution A ("High-Purity Standards", США) с исходной концентрацией

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 67 № 3 2022

элементов 100 мг/л. Аналитические линии определяемых элементов выбирали на основании библиотеки программного обеспечения прибора. Использовали следующие аналитические линии: 766.491 нм (порядок спектра 44) при определении калия и 780.023 нм (порядок спектра 43) при определении рубидия. Пробоподготовка образцов для АЭС-ИСП-анализа включала в себя кислотное разложение при комнатной температуре: навески кристаллов массой 10 мг разводили до 50 мл 0.01%-ным раствором дважды перегнанной азотной кислоты, затем аликвоты разбавляли в 10 раз 0.01%-ной азотной кислотой.

Рентгенофазовый анализ (**РФА**) размолотых в порошок монокристаллических образцов выполняли при комнатной температуре на настольном рентгеновском дифрактометре Miniflex 600 (Rigaku, Япония) (Си K_{α} -излучение, непрерывный режим съемки со скоростью 1.0–3.0 град/мин, величина шага 0.01°, в интервале углов 20 5°–75°, неподвижный образец, атмосфера окружающей среды).

РЕЗУЛЬТАТЫ

Результаты, изложенные ранее [1], однозначно указывали на необходимость определения фазовых равновесий в растворах с большим содержанием серной кислоты. Учитывая это, логичным было проведение полноценного исследования фазовых равновесий в широком интервале содержания серной кислоты с целью построения полноценной фазовой диаграммы системы K₂SO₄-Rb₂SO₄-H₂SO₄-H₂O. Для этого в дополнение к сечению при 35.3 мол. % серной кислоты, описанному в [1], были построены сечения при 47.6, 56, 62 и 75 мол. % H₂SO₄ (без учета воды) по девять точек в каждом (с переменным соотношением K:Rb в растворе от 1:9 до 9:1 с шагом в 10%). Помимо этого, для упрощения построения фазовых полей в четырехкомпонентной системе K₂SO₄-Rb₂SO₄-H₂SO₄-H₂O дополнительно исследовали образующие тройные системы K₂SO₄-H₂SO₄-H₂O (в интервале 20-90 мол. % H₂SO₄, без учета воды) и Rb₂SO₄-H₂SO₄-H₂O (в интервале 30-95 мол. % H_2SO_4 , без учета воды).

Определение растворимости проводили при температуре 50° , кристаллизации осуществляли посредством программируемого снижения температуры до 25° .

Более наглядно концентрационные координаты указанных точек на плоскости составов K_2SO_4 - Rb_2SO_4 - H_2SO_4 (без учета воды) показаны на рис. 1.

После проведения кристаллизаций в результате РФА равновесных кристаллов определены области кристаллизаций следующих фаз: непре-



Рис. 1. Концентрационные координаты составов исходных маточных растворов на плоскости составов $K_2SO_4 - Rb_2SO_4 - H_2SO_4$ (в мол. %, без учета воды).

рывные ряды твердых растворов (K_xRb_{1-x})₂SO₄ и $(K_x Rb_{1-x})_3 H(SO_4)_2$; ограниченные ряды твердых растворов ($K_x Rb_{1-x}$)₉H₇(SO₄)₈ · H₂O, $K_x Rb_{1-x}$ HSO₄ со структурой КНSO₄, Rb_xK_{1-x}HSO₄ со структурой RbHSO₄ и ограниченный ряд твердых растворов на основе структуры K_{0.55}Rb_{0.45}HSO₄. Представленные фазы перечислены в порядке увеличения содержания серной кислоты в равновесных маточных растворах, из которых они кристаллизуются. На рис. 2 приведены порошковые дифрактограммы полученных кристаллов индивидуальных фаз и твердых растворов. Результаты, относящие к кристаллам фаз *M*HSO₄, согласуются с известными структурными данными: кристалл КНSO₄ является ромбическим (пр. гр. Pbca, a = 8.415, b = 9.796, c = 18.967 Å, Z = 16) [9]; RbHSO₄ – моноклинным (пр. гр. $P2_1/n$, a = 14.350, *b* = 4.619, *c* = 14.393 Å, β = 118.03°, *Z* = 8) [10]. Кристалл K_{0.55}Rb_{0.45}HSO₄ также является моноклинным (пр. гр. *P*2₁/*c*, *a* = 7.07, *b* = 14.10, *c* = 8.17 Å, β = $= 103.9^{\circ}, Z = 8)$ [11], при этом в упомянутой работе он выделен в отдельный, отличный от KHSO₄ и RbHSO₄, структурный тип. Анализ соотношений щелочных катионов в составе кристаллов, полученных при данном количестве серной кислоты, также указывает на два интервала изменений соотношения K:Rb, разделенных промежуточным значением, по-видимому, относящемуся к фазе $K_{0.55}Rb_{0.45}HSO_4$, табл. 3. Кристаллы твердых растворов (K_xRb_{1-x})₃H(SO₄)₂ и (K_xRb_{1-x})₉H₇(SO₄)₈ · H₂O получены впервые.

Фаза ($K_x Rb_{1-x}$)₂SO₄ является конгруэнтно растворимой при любых значениях параметра х. Для фазы ($K_x Rb_{1-x}$)₃H(SO₄)₂ при изменении параметра х тип растворимости изменяется: при увеличении значения от 0 до 1 тип растворимости меняется с конгруэнтного (в случае $Rb_3H(SO_4)_2$) на инконгруэнтный (в случае К₃H(SO₄)₂). Фаза $(K_x Rb_{1-x})_9 H_7 (SO_4)_8 \cdot H_2 O$ инконгруэнтно растворима при всех рассмотренных значениях параметра х. Ограниченный ряд твердых растворов $K_{x}Rb_{1-x}HSO_{4}$ со структурой KHSO₄ и ограниченный ряд твердых растворов на основе структуры $K_{0.55}Rb_{0.45}HSO_4$ инконгруэнтно растворимы, а ограниченный ряд твердых растворов Rb_xK_{1-x} HSO₄ со структурой RbHSO₄ - конгруэнтно. Дифрактограммы полученных фаз представлены на рис. 2.

Nº 3

2022



Рис. 2. Рентгенофазовый анализ соединений, образующихся в системе $K_2SO_4 - Rb_2SO_4 - H_2SO_4 - H_2O$: *1* – RbHSO₄, *2* – $K_{0.55}Rb_{0.45}HSO_4$, *3* – KHSO₄, *4* – (K,Rb)₉H₇(SO₄)₈ · H₂O, *5* – (K,Rb)₃H(SO₄)₂, *6* – (K,Rb)₂SO₄.

Результаты установления фазовых равновесий, а также концентрационные координаты всех проведенных кристаллизаций в системе K_2SO_4 — Rb_2SO_4 — H_2SO_4 — H_2O изложены в табл. 1.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

По результатам РФА равновесных твердых фаз в зависимости от составов исходных растворов можно построить диаграмму фазовых равновесий для рассматриваемой системы $K_2SO_4-Rb_2SO_4-H_2SO_4-H_2O$, рис. 3.

Данная диаграмма содержит восемь точек нонвариантного равновесия: три точки нонвариантных равновесий, обозначенные как e_{K1} , e_{K2} и e_{K3} , принадлежат образующей системе $K_2SO_4-H_2SO_4-H_2SO_4-H_2O$; другие две точки, обозначенные как e_{Rb1} и e_{Rb2} , — образующей системе $Rb_2SO_4-H_2SO_4-H_2O$; и, наконец, оставшиеся три точки нонвариантных равновесий, обозначенные как E_1 , E_2 и E_3 , принадлежат самой четырехкомпонентной си-

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 67 № 3 2022

стеме K₂SO₄–Rb₂SO₄–H₂SO₄–H₂O. Не менее важными для описания системы точками являются ω_{K2SO4} и ω_{Rb2SO4} , представляющие величины растворимости в воде исходных компонентов, а также точки ω_{KHSO4} и ω_{RbHSO4} , описывающие растворимости соединений KHSO₄ и RbHSO₄ в 100%-ной серной кислоте.

Перечисленные точки соединены шестнадцатью линиями моновариантных равновесий — восемь из них относятся к тройным образующим системам и являются ветвями кристаллизаций фаз K_2SO_4 , $K_3H(SO_4)_2$, $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$, KHSO₄, Rb_2SO_4 , $Rb_3H(SO_4)_2$, RbHSO₄, а также непрерывного ряда твердых растворов (K_xRb_{1-x})₂SO₄. Еще восемь линий принадлежат четырехкомпонентной системе K_2SO_4 - Rb_2SO_4 - H_2SO_4 - H_2O и являются линиями совместных кристаллизаций соседствующих фаз. Данные линии разграничивают области (поверхности) кристаллизации

					T			7 +	
Кристал-		Мол	ьные %			Macco	BbIe %		Οαριτινοά πρωτικού μους
лизация	$\rm K_2SO_4$	Rb_2SO_4	H_2SO_4	H_2O	$\rm K_2SO_4$	Rb_2SO_4	H_2SO_4	H_2O	т авповестая твердая фаза
1–3	0.80-2.33	7.24-5.47	4.38-4.26	87.58-87.94	3.41-10.49	47.41-37.79	10.53-10.79	38.65-40.93	(Rb,K) ₃ H(SO ₄) ₂
4	2.85	4.31	3.91	88.92	13.69	31.69	10.56	44.05	$(Rb,K)_3H(SO_4)_2+(Rb,K)_2SO_4$
59	3.03 -4.95	3.05 - 0.55	3.32-3.02	90.59-91.48	16.01 - 29.22	24.71-5.01	9.88-10.02	49.40-55.75	$(Rb,K)_2SO_4$
10-15	0.46-4.02	4.13-2.68	4.07-5.95	91.33-87.34	2.48-19.63	34.21-20.05	12.38-16.32	50.93-43.99	$(Rb,K)_3H(SO_4)_2+(Rb,K)_9H_7(SO_4)_8\cdot H_2O_{10}$
16-18	5.71-8.72	2.45-0.97	7.24-8.59	84.60-81.72	25.65-37.14	16.85-6.32	18.29-20.59	39.22-35.94	$(Rb,K)_3H(SO_4)_2$
19-20	0.94-1.92	8.55-7.75	12.07-12.31	78.43-78.01	3.26-6.69	45.28-41.27	23.47-24.06	27.99	$Rb_xK_{1-x}HSO_4$
21-27	2.34-5.76	5.50 - 0.64	9.98-8.18	82.18-85.41	9.41-28.54	33.88-4.89	22.58-22.83	34.13-43.73	$(Rb,K)_9H_7(SO_4)_8\cdot H_2O$
28 - 30	0.43-1.50	3.90-3.52	7.08-8.22	88.59-86.75	2.20-7.32	30.59-26.36	20.38-22.59	46.83-43.73	$Rb_xK_{1-x}HSO_4$
31	2.04	3.08	8.39	86.48	10.00	23.14	23.13	43.73	$Rb_xK_{1-x}HSO_4 + K_{0.55}Rb_{0.45}HSO_4$
32-33	2.68-2.87	2.70 - 1.93	8.83-7.86	85.79-87.35	12.99–14.89	20.05-15.32	24.05-22.96	42.90-46.83	$K_{0.55}Rb_{0.45}HSO_4$
34-35	3.25-3.95	1.40 - 0.99	7.65-8.12	87.69-86.93	17.34-20.77	11.47 - 8.01	22.93-24.02	48.26-47.20	$(Rb,K)_9H_7(SO_4)_8\cdot H_2O+K_{0.55}Rb_{0.45}HSO_4$
36	4.13	0.46	7.56	87.85	22.76	3.90	23.40	49.94	$(Rb,K)_9H_7(SO_4)_8\cdot H_2O+K_xRb_{1-x}HSO_4$
37-38	0.27-0.55	2.41 - 2.22	8.02-8.32	89.30-88.90	1.50 - 3.10	20.88-19.12	25.51-26.28	52.11-51.51	$Rb_xK_{1-x}HSO_4$
39-40	0.88-1.22	2.07-1.84	8.84-9.18	88.22-87.76	4.85-6.67	17.46-15.44	27.43-28.29	50.26-49.61	$Rb_xK_{1-x}HSO_4 + K_{0.55}Rb_{0.45}HSO_4$
41-42	1.55-1.98	1.56 - 1.33	9.33-9.94	87.56-86.75	8.49-10.65	13.10-10.96	28.80-30.13	49.61-48.26	$K_{0.55}Rb_{0.45}HSO_4$
4344	2.19-2.54	0.94 - 0.64	9.42-9.58	87.44-87.23	12.18-14.19	8.05-5.47	29.51-30.08	50.26	$\mathbf{K}_{0.55}\mathbf{Rb}_{0.45}\mathbf{HSO}_4 + \mathbf{K}_x\mathbf{Rb}_{1-x}\mathbf{HSO}_4$
45	2.73	0.31	9.14	87.83	15.67	2.69	29.54	52.11	$K_x Rb_{1-x} HSO_4$
46-47	3.75-4.34	0.00	0.94-1.86	95.31–93.81	26.57-28.78	0.00	3.74-6.94	64.70 -64.29	K_2SO_4
48-51	6.98-5.91	0.00	4.66–7.22	88.36-86.87	37.29-31.18	0.00	13.99–21.45	48.72-47.37	K ₃ H(SO ₄) ₃
52	5.14	0.00	7.71	87.16	27.81	0.00	23.47	48.72	$K_9 H_7 (SO4)_8 \cdot H_2 O$
53-54	4.61-3.19	0.00	8.57-9.58	86.81-87.23	25.08-18.15	0.00	26.21-30.63	48.72-51.22	KHSO ₄
55-57	0.00	5.21-7.12	2.23-5.83	92.55-87.05	0.00	42.49-47.08	6.69-14.14	50.82-38.78	$Rb_3H(SO_4)_2$
58-63	0.00	7.41-2.84	7.41-8.53	85.18-88.63	0.00	46.69-23.79	17.14-26.21	36.17-50.00	RbHSO ₄

Таблица 1. Концентрационные координаты исследованных точек и фазовые равновесия в системе K₂SO₄-R₂SO₄-H₂SO₄-H₂O

492

ТИМАКОВ и др.



Рис. 3. Вид фазовой диаграммы системы K₂SO₄-Rb₂SO₄-H₂SO₄-H₂O: а – развертка с указанием ключевых точек и линий (стрелками показаны направления изменения составов растворов при сокристаллизации на линиях моновариантного равновесия); б – изометрическая проекция фазовой диаграммы (показаны характерные габитусы кристаллов и размерность образцов).

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 67 № 3 2022

ТИМАКОВ и др.

Точка (мас. %)		Rb ₂ SO ₄ , мол. %	SO_4 , мол. % H_2SO_4 , мол. % H_2O , мол. % Pавновесие		Равновесие		
	(Mac. 70)	(Mac. 70) (Mac. 70) (Mac. 70)					
ω_{K2SO4}	1.99 (16.4)	$98.1 (83.6) \qquad \qquad K_2SO_4 \leftrightarrow L$			$K_2SO_4 \leftrightarrow L$		
$\omega_{\rm Rb2SO4}$	^v _{Rb2SO4} 3.49 (34.9) 96.51 (65.1)		96.51 (65.1)	$Kb_2SO_4 \leftrightarrow L$			
$\omega_{\rm KHSO4}$	10 (16)*	$\begin{array}{c c} 90 (84)^{*} \\ 95 (60)$		$KHSO_4 \leftrightarrow L$			
$\omega_{\rm RbHSO4}$		$15 (32)^* \qquad 85 (68)^* \qquad RbHSO_4 \leftrightarrow L$					
$e_{\rm K1}$	6.41 (36.77)	$ \begin{bmatrix} 2.94 (9.49) \\ 90.00 (53.74) \\ K_2 SO_4 + K_3 H \\ 6.722 (20.0) \\ 87 133 (47.54) \\ K_2 H(SO_4) + 4 \end{bmatrix} $			$K_2SO_4 + K_3H(SO_4)_2 \leftrightarrow L$		
$e_{\rm K2}$	6.15 (32.46)		6.722 (20.0)	87.133 (47.54)	$K_{3}H(SO_{4})_{2} + K_{9}H_{7}(SO_{4})_{8} \cdot H_{2}O \leftrightarrow L$		
$e_{\rm K3}$	4.92 (26.60)		8.16 (24.84)	86.93 (48.56)	$K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O + KHSO_4 \leftrightarrow L$		
$e_{\rm Rb1}$		7.52 (50.52)	3.77 (9.3)	88.72 (40.18)	$Rb_2SO_4 + Rb_3H(SO_4)_2 \leftrightarrow L$		
$e_{\rm Rb2}$		7.41 (46.68)	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		$Rb_3H(SO_4)_2 + RbHSO_4 \leftrightarrow L$		
E_1	2.33 (10.93)	$\begin{array}{c c} 3.51 (25.3) \\ \hline 8.39 (22.1/) \\ $					
E_2	3.86 (17.75)	2.59 (18.25) 9.27 (24.0) 84.27 (40.0) $K_{0.55}Rb_{0.45}HSO_4 + (K_{1-x}Rb_x)_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O + Rb_xK_{1-x}HSO_4 \leftrightarrow L$					
E_3	2.25 (9.25)	$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $					
Лин	ия (ветвь)			Наблюдае	мое рариоресие		
(со)кри	сталлизации			Паолюдае	мос равновсене		
ω_{K2SO4}	e _{K1}	$K_2SO_4 \leftrightarrow L$					
$e_{\rm K1} - e_{\rm K2}$		$K_3H(SO_4)_2 \leftrightarrow$	→ L				
$e_{\rm K2}-e_{\rm K3}$		$K_9H_7(SO_4)_8$ ·	$H_2O \leftrightarrow L$				
$e_{\rm K3} - \omega_{\rm KH}$	ISO4	$KHSO_4 \leftrightarrow L$					
ω _{Rb2SO4} -	$-e_{\rm Rb1}$	$Rb_2SO_4 \leftrightarrow L$					
$e_{\rm Rb1} - e_{\rm Rb2}$		$Rb_3H(SO_4)_2 \in$	\rightarrow L				
$e_{\rm Rb2} - \omega_{\rm RbHSO4}$		$RbHSO_4 \leftrightarrow L$					
$\omega_{K2SO4} - \omega_{Rb2SO4}$		$(K_x Rb_{1-x})_2 SO_4 \leftrightarrow L$					
$e_{\rm K1} - e_{\rm Rb1}$		$(K_x Rb_{1-x})_2 SO_4 + (K_x Rb_{1-x})_3 H(SO_4)_2 \leftrightarrow L$					
$e_{\rm K2}-E_3$		$(K_x Rb_{1-x})_3 H(SO_4)_2 + (K_x Rb_{1-x})_9 H_7(SO_4)_8 \cdot H_2 O \leftrightarrow L$					
$E_3 - e_{\text{Rb2}}$		$(K_x Rb_{1-x})_3 H(SO_4)_2 + Rb_x K_{1-x} HSO_4 \leftrightarrow L$					
$e_{\rm K3}-E_1$		$(K_x Rb_{1-x})_9 H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O + K_x Rb_{1-x} HSO_4 \leftrightarrow L$					
$E_1 - E_2$		$(K_x Rb_{1-x})_9 H_7(SO_4)_8 \cdot H_2 O + K_{0.55} Rb_{0.45} HSO_4 \leftrightarrow L$					
$E_2 - E_3 \qquad (K_x Rb_{1-x})_9 H_7 (SO_4)_8$		$(SO_4)_8 \cdot H_2O +$	\cdot H ₂ O + Rb _x K _{1-x} HSO ₄ \leftrightarrow L				
$E_1 - **$ $K_x Rb_{1-x} HSO_4 + K_{0.55} Rb_{0.45} HSO_4 \leftrightarrow$			$_4 + K_{0.55}Rb_{0.45}$	$HSO_4 \leftrightarrow L$			
$E_2 - **$	$-** \qquad \qquad Rb_{x}K_{1-x}HSO_{4} + K_{0.55}Rb_{0.45}HSO_{4} \leftrightarrow L$						
Область (поверхность) кристалл			ристаллизаци	И	Фаза		
ω_{K2SO4}	$e_{\rm K1} - \omega_{\rm Rb2SO4} - e_{\rm I}$	Rb1			$(K_x Rb_{1-x})_2 SO_4$		
$e_{\rm K1} - e_{\rm K2}$	$-E_3 - e_{\text{Rb2}} - e_{\text{Rb1}}$				$(K_x Rb_{1-x})_3 H(SO_4)_2$		
$e_{\text{K2}} - e_{\text{K3}} - E_1 - E_2 - E_3$					$(K_x Rb_{1-x})_9 H_7 (SO_4)_8 \cdot H_2 O$		

Таблица 2. Основные элементы системы K₂SO₄-Rb₂SO₄-H₂SO₄-H₂O

* Значения установлены с меньшей точностью.

** Координаты точек не определялись.

 $e_{\rm K3} - \omega_{\rm KHSO4} - E_1$ $E_2 - E_3 - e_{\rm Rb2} - \omega_{\rm RbHSO4}$

-*E*₁-*E*₂-

 $K_x Rb_{1-x} HSO_4$

 $Rb_xK_{1-x}HSO_4$

K_{0.55}Rb_{0.45}HSO₄

494

Кристаллизация	Содержание К, ат. %	Содержание Rb, ат. %	Формула
1	2.75	24.62	$(K_{0.9}Rb_{0.1})_3H(SO_4)_2$
2	3.58	16.22	$(K_{0.18}Rb_{0.82})_3H(SO_4)_2$
3	7.75	20.38	$(K_{0.28}Rb_{0.72})_3H(SO_4)_2$
4	10.59	17.64	$(K_{0.38}Rb_{0.62})_3H(SO_4)_2$
15	35.51	19.79	$(K_{0.64}Rb_{0.36})_3H(SO_4)_2$
16	41.75	6.55	$(K_{0.86}Rb_{0.14})_3H(SO_4)_2$
17	43.23	4.87	$(K_{0.90}Rb_{0.10})_3H(SO_4)_2$
18	47.05	2.27	$(K_{0.95}Rb_{0.05})_3H(SO_4)_2$
21	9.38	40.82	$(K_{0.19}Rb_{0.81})_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$
22	11.29	41.96	$(K_{0.21}Rb_{0.79})_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$
23	15.57	33.1	$(K_{0.32}Rb_{0.68})_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$
24	21.04	25.43	$(K_{0.45}Rb_{0.55})_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$
25	23.11	22.87	$(K_{0.5}Rb_{0.5})_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$
26	27.61	16.54	$(K_{0.63}Rb_{0.37})_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$
27	35.92	6.72	$(K_{0.84}Rb_{0.16})_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$
37	2.16	35.14	$K_{0.06}Rb_{0.94}HSO_4$
38	4.66	34.27	$K_{0.12}Rb_{0.88}HSO_4$
39	8.53	32.3	$K_{0.21}Rb_{0.79}HSO_4$
40	13.44	25.89	K _{0.34} Rb _{0.66} HSO ₄
41	18.02	20.25	K _{0.47} Rb _{0.53} HSO ₄
42	24.11	14.86	K _{0.62} Rb _{0.38} HSO ₄
43	26.93	11.76	$K_{0.70}Rb_{0.30}HSO_4$
44	36.13	4.54	$K_{0.89}Rb_{0.11}HSO_4$
45	39.53	1.96	K _{0.95} Rb _{0.05} HSO ₄

Таблица 3. Соотношение К : Rb в кристаллах твердых растворов по результатам элементного анализа

следующих фаз: твердых растворов $(K_x Rb_{1-x})_2 SO_4$, $(K_x Rb_{1-x})_3 H(SO_4)_2$, $(K_x Rb_{1-x})_9 H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$; твердых растворов $K_x Rb_{1-x} HSO_4$ со структурой KHSO₄ и $Rb_x K_{1-x} HSO_4$ со структурой RbHSO₄, разделенных областью кристаллизации твердых растворов на основе двойного кислого сульфата состава $K_{0.55} Rb_{0.45} HSO_4$. Более подробно перечисленные элементы диаграммы, их концентрационные координаты и соответствующие фазовые равновесия приведены в табл. 2.

Отдельного пояснения заслуживают некоторые элементы табл. 2. Значения концентрационных координат для точек ω_{KHSO4} и ω_{RbHSO4} установлены с меньшей точностью, нежели для остальных точек системы. Это связано с тем, что увеличение содержания серной кислоты в растворах приводит к образованию расплывающихся на воздухе осадков, что не позволило провести РФА. Поэтому значения ω_{KHSO4} и ω_{RbHSO4} определяли следующим образом: проводили синтез серии растворов K_2SO_4 и Rb_2SO_4 в серной кислоте при содержании последней 80, 85, 90 и 95 мол. %. На-

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 67 № 3 2022

веска K_2SO_4 полностью растворилась при содержании H_2SO_4 в 90 мол. %, а Rb_2SO_4 – при 95 мол. %. Эти значения использовали при построении диаграммы.

Определение ветви кристаллизации твердых растворов на основе $K_{0.55}Rb_{0.45}HSO_4$ (образующая система $K_2SO_4-Rb_2SO_4-H_2SO_4$) также осложнено расплыванием осадков на воздухе. Поэтому координаты эвтонических точек для этой ветви кристаллизации не определяли, что отмечено в табл. 2.

Помимо определения областей существования твердых растворов $(K_x Rb_{1-x})_3 H(SO_4)_2$, являвшихся первоначальной целью исследования, результаты исследования фазовых равновесий в системе $K_2SO_4-Rb_2SO_4-H_2SO_4-H_2O$ выявили еще одну интересную с точки зрения протонной проводимости систему твердых растворов – $(K_x Rb_{1-x})_9 H_7 (SO_4)_8 \cdot H_2O$. Их область кристаллизации оказалась довольно обширна по соотношению K_2SO_4 : Rb_2SO_4 , табл. 3. Ранее [8, 12, 13] были исследованы и соединение $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$, и его твердый раствор с аммонием $(K_x(NH_4)_{1-x})_9H_7(SO_4)_8$ ·

• H₂O. Однако область кристаллизации и, соответственно, степень замещения катионов калия катионами аммония была значительно меньше, нежели в случае замещения калия рубидием. Сравнительный анализ структурных параметров и свойств рассматриваемых твердых растворов на основе кристалла $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ должны являться объектом отдельного исследования.

Твердые растворы на основе простых кислых сульфатов и фаза $K_{0.55}Rb_{0.45}HSO_4$ также заслуживают отдельного разъяснения.

Из насыщенных растворов, содержащих более 12 мол. % (23 мас. %) серной кислоты (табл. 1), кристаллизуются твердые растворы со структурным типом простых кислых сульфатов – *M*HSO₄.

При этом кристаллизуется не непрерывный ряд твердых растворов, как в случае $(K_x Rb_{1-x})_3 H$ $(SO_4)_2$, а три различные фазы. Это упомянутые твердые растворы $K_x Rb_{1-x} HSO_4$ со структурой KHSO₄ и $Rb_x K_{1-x} HSO_4$ со структурой RbHSO₄, разделенные областью кристаллизации твердого раствора со структурой двойного кислого сульфата $K_{0.55} Rb_{0.45} HSO_4$.

Таким образом, более широкое исследование фазообразования и фазовых равновесий в системе $K_2SO_4-Rb_2SO_4-H_2SO_4-H_2O$ позволило достичь цели, заявленной в [1], а именно: определить концентрационные и температурные условия получения непрерывного ряда твердых растворов (K_xRb_{1-x})₃H(SO₄)₂ (0 $\le x \le$ 1).

выводы

По результатам работы построена диаграмма фазовых равновесий для исследуемой четырехкомпонентной водно-солевой системы K_2SO_4 — Rb_2SO_4 — H_2O_4 — H_2O_8 широком интервале содержания серной кислоты (рис. 3).

Определены концентрационные координаты ключевых точек и линий сокристаллизации со-

единений в системе $K_2SO_4-Rb_2SO_4-H_2SO_4-H_2O_4$, а также определены области кристаллизации отдельных фаз системы и их характер растворимости.

В результате проведенных исследований впервые получены монокристаллы твердых растворов $(K_x Rb_{1-x})_3 H(SO_4)_2 и (K_x Rb_{1-x})_9 H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O.$

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН. Исследования с использованием АЭС-ИСП проводили в рамках госзадания № 0137-2019-0018.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Коморников В.А., Гребенев В.В., Тимаков И.С. и др. // Кристаллография. 2019. Т. 64. № 3. С. 447. https://doi.org/10.1134/S0023476119060109
- 2. Баранов А.И., Шувалов Л.А., Щагина Н.М. // Письма в ЖЭТФ. 1982. Т. 36. № 11. С. 381.
- 3. *Баранов А.И.* // Кристаллография. 2003. Т. 48. № 6. С. 1081.
- 4. *Иванов-Шиц А.К., Мурин И.В.* Ионика твердого тела. В 2 т. СПб.: Изд-во СПбГУ, 2010. Т. 2.
- 5. Norby T. // Nature. 2001. V. 410. P. 877.
- 6. Fitzergerald R. // Physics Today. 2001. V. 54. P. 21.
- 7. Научный совет по аналитическим методам (HCAM). Химико-аналитические методы. Инструкция № 3-Х. Сера. М. 1965.
- Дмитричева Е.В., Макарова И.П., Гребенев В.В. и др. // Кристаллография. 2014. Т. 59. № 6. С. 966.
- Swain D., Row T.N.G. // Inorgan. Chem. V. 47. № 19. P. 8613.
- Nalini G., Row T.N.G. // Phase Trans. 2003. V. 76. № 11. P. 923. https://doi.org/10.1080/0141159031000155482
- 11. *Mumme W.G.* // Acta Cryst. B. 1973. 29. № 5. P. 1076. https://doi.org/10.1107/S0567740873003894
- 12. *Makarova I.P., Grebenev V.V., Selezneva E.V.* // Acta Cryst. B. 2014. V. 70. № 2. P. 218.
- 13. Selezneva E.V., Makarova I.P., Grebenev V.V. // Solid State Ionics. 2014. V. 268. P. 68.

ПРИБОРЫ, АППАРАТУРА

УДК 53.082.79

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ LiInSe₂ ДЛЯ РЕГИСТРАЦИИ ТЕПЛОВЫХ НЕЙТРОНОВ

© 2022 г. О. Даулбаев^{1,2}, Л. И. Исаенко^{3,4}, А. А. Богдзель¹, С. И. Лобанов^{3,4}, П. Г. Криницын^{3,4}, В. М. Милков¹, А. В. Белушкин^{1,5,6,*}

¹ Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Россия ² Институт ядерной физики, Алматы, Казахстан ³ Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия ⁴ Институт геологии и минералогии СО РАН, Новосибирск, Россия ⁵ Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", Москва, Россия ⁶ Институт физики, Казанский федеральный университет, Казань, Россия *E-mail: belushk@nf.jinr.ru Поступила в редакцию 22.11.2021 г. После доработки 09.12.2021 г. Принята к публикации 09.12.2021 г.

Проведены исследования двух монокристаллов LiInSe₂, выращенных при различных условиях. Исследованы сравнительные характеристики указанных кристаллов для регистрации нейтронов методами регистрации сцинтилляции вследствие захвата нейтрона ядрами лития и последующего испускания заряженных частиц, а также традиционным методом съема заряда с поверхностей монокристаллов за счет той же ядерной реакции. Представлены выводы о перспективах использования монокристаллов LiInSe₂ для различных типов нейтронных детекторов.

DOI: 10.31857/S0023476122030067

введение

Нейтроны, будучи частицами с нулевым электрическим зарядом, при взаимодействии с веществом не вызывают непосредственной ионизации. Данный факт делает их гораздо более сложным типом излучения для регистрации, мониторинга и точного определения характеристик. Механизм регистрации тепловых (с энергиями менее 1 эВ) нейтронов является непрямым и основан на их взаимодействии с ядрами, обладающими большими сечениями захвата нейтронов. В результате этого взаимодействия рождаются вторичные ионизирующие частицы, которые могут быть зарегистрированы по ионизации или по вызываемой ими сцинтилляции. На сегодня для регистрации тепловых нейтронов в качестве их конвертеров в ионизирующие частицы наиболее широко используются ³He, ⁶Li и ¹⁰B, чьи сечения захвата нейтронов с энергией 25 мэВ составляют 5300, 940 и 3800 барн соответственно (1 барн = $= 10^{-24} \text{ cm}^2$).

Качество нейтронного детектора определяется его эффективностью регистрации нейтронов, низкой чувствительностью к гамма-излучению, пространственным разрешением и минимальным мертвым временем (максимально возможной скоростью счета нейтронов). Относительная значимость каждой из указанных характеристик зависит от конкретных задач, в которых используется детектор. В ряде случаев играют роль и практические аспекты использования детектора, такие как его стоимость, отсутствие необходимости (или редкая необходимость) профилактического обслуживания, долговременная стабильность характеристик в различных режимах эксплуатации, низкое энергопотребление, простота использования и компактность детектора. В зависимости от предъявляемых требований к настоящему времени разработан достаточно обширный, но тем не менее намного меньший, чем для регистрации гамма-излучения и заряженных частиц, набор различных типов нейтронных детекторов.

Полупроводниковые детекторы нейтронов привлекают специалистов возможностью обеспечить высокую скорость счета, низкой чувствительностью к гамма-излучению и особенно возможностью добиться сверхвысокого пространственного разрешения (определения координат попадания нейтронов в детектор), что исключительно актуально для создания новых типов приборов для нейтронной радиографии и томографии. Полупроводниковые детекторы могут быть

исключительно компактными (в тех применениях, где это необходимо), работают при достаточно низких приложенных напряжениях, стабильны и могут быть интегрированы в систему сбора данных, обеспечивая регистрацию данных в режиме онлайн. Нерешенная до сих пор проблема касается низкой эффективности регистрации нейтронов. Подходы к решению проблем, связанных с использованием полупроводников для создания оптимизированных детекторов нейтронов, можно найти, например, в [1].

Типичный полупроводниковый детектор состоит из тонкого слоя поглощающего нейтроны материала, нанесенного на полупроводниковый диод. Обычно в качестве поглощающего слоя используют ¹⁰В или ⁶LiF благодаря их большому сечению поглощения тепловых нейтронов, стабильности характеристик и типу генерируемых в результате реакции захвата нейтронов ионизирующих частиц. Регистрация нейтронов происходит, когда генерируемые продукты ядерной реакции достигают активной области полупроводника, формируя электрон-дырочные пары, обеспечивающие электрический ток к электродам на поверхности детектора. Для обеспечения оптимальной эффективности регистрации нейтронов толщина поглощающего нейтроны слоя материала должна быть достаточно большой, чтобы максимальное количество нейтронов было захвачено ядрами материала. Но при этом толщина должна быть и достаточно малой, чтобы продукты ядерной реакции могли достичь активной области полупроводника. Для стандартного плоского кремниевого диода максимальная эффективность регистрации нейтронов составляет ~5% при однослойном покрытии [2]. При использовании двойного поглощающего слоя (⁶Li/¹⁰B) и оптимизации геометрии детектора эффективность может быть увеличена до 25% [2]. Ключевой проблемой таких детекторов остается потеря эффективности регистрации нейтронов при увеличении толщины поглощающего нейтроны слоя, несмотря на рост полного числа актов поглощения в слое и числа заряженных продуктов ядерной реакции.

Альтернативный подход для получения высокого пространственного разрешения в сочетании с высокой эффективностью регистрации состоит в использовании гомогенного полупроводникового материала, в котором поглощающие нейтроны ядра являются элементами структуры кристалла. В этом случае поглощение нейтронов и их конверсия в ионизирующие продукты ядерной реакции, которые и регистрируются в итоге, происходит во всем объеме полупроводника. Это позволяет существенно увеличить эффективность регистрации нейтронов, сохраняя все другие преимущества полупроводникового детектора. В последние годы большое внимание уделяется литийсодержащим полупроводникам, среди которых монокристаллы 6 LiInSe₂ рассматриваются как один из наиболее перспективных материалов. Данный полупроводник обладает подходящей шириной запрещенной зоны (~2.9 эВ при комнатной температуре) и хорошими характеристиками транспорта электронов [3].

Регистрация нейтронов кристаллом ⁶LiInSe₂ базируется на ядерной реакции ⁶Li(n, α)³H, и большое энерговыделение в данной реакции (~4.78 МэВ) потенциально может обеспечить исключительно хорошую дискриминацию сигналов от нейтронов и гамма-квантов. Более того, средняя длина пробега тепловых нейтронов в ⁶LiInSe₂ составляет 920 мкм, что позволяет обеспечить высокую эффективность регистрации нейтронов (более 50%) при достаточно малой толщине монокристаллов, что дополнительно снижает чувствительность к гамма-излучению.

Цель данной работы — сравнительное исследование применимости монокристаллов LiInSe₂ для регистрации тепловых нейтронов в качестве сцинтилляционного и полупроводникового детекторов и оценка эффективности регистрации нейтронов.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ МОНОКРИСТАЛЛЫ И МЕТОДИКИ ИЗМЕРЕНИЙ

Ввиду отсутствия возможности использования для выращивания монокристаллов изотопа ⁶Li, имеющего максимальное сечение захвата нейтронов, в данной работе использовалась естественная смесь изотопов, в которой концентрация ⁶Li составляет 7.5%. В [4] теоретическая эффективность регистрации нейтронов с длиной волны ~4 Å оценивалась примерно в 60% для обогащенных до 95% изотопом ⁶Li монокристаллов ⁶LiInSe₂. Экспериментальные значения эффективности были получены в диапазоне 35-55%. Соответственно, для использованных в настоящей работе кристаллов можно ожидать максимальную теоретическую эффективность регистрации нейтронов на уровне около 1% для длин волн нейтронов 1 Å и около 3.5% для 4 Å. С учетом максвелловского распределения нейтронов по длинам волн после замедлителя с максимумом ~1.8 Å ожидаемая эффективность регистрации может быть в диапазоне 1.5-2%.

Монокристаллы LiInSe₂ выращивали в вертикальной модификации метода Бриджмена— Стокбаргера [5]. Структура кристалла относится к типу β -NaFeO₂ (пр. гр. *Pna*2₁ или $C_{2\nu}^{9}$) [6].

Из выращенных кристаллов были вырезаны две пластинки размером $5 \times 5 \text{ мм}^2$ и толщиной 1.5 мм. Одна из пластин не подвергалась допол-



Рис. 1. Кристаллы LiInSe₂: а – с областями красного и зеленого цвета, б – желтого цвета.

нительной обработке и имела неоднородную окраску с областями зеленоватого и светло-красного цвета, аналогично кристаллу, исследованному в [7]. Вторую отжигали в атмосфере селена при температуре, близкой к 800°С, что приводило к однородной темно-желтой окраске. Желтый кристалл оказался оптически прозрачным в видимом свете и очень схожим с кристаллом, изученным в [8]. В [9] показано, что вариации цвета связаны с появлением точечных дефектов в кристалле. Ширина запрещенной зоны различна для выращенных и отожженных образцов LiInSe₂ в зависимости от типа и концентрации точечных дефектов. Фотографии кристаллов приведены на рис. 1.

Аппаратура и сцинтилляционный метод регистрации. Для исследования чувствительности кристаллов LiInSe₂ к нейтронам использовали систему регистрации, представленную на рис. 2. Кристаллы помещали на окно фотоэлектронного умножителя Hamamatsu E7718-03. Сцинтилляционный отклик, преобразованный в электрический сигнал, формировался усилителем Ortec 572 и далее подавался на амплитудный анализатор. Накопленные данные считывали по интерфейсу USB-2 в память компьютера.

Измерения проводили при комнатной температуре в течение 2 ч. Источник нейтронов ²⁵²Сf помещали в шарообразный полиэтиленовый замедлитель диаметром 30 см, расстояние от кристалла до замедлителя 2 см. Дополнительно были проведены измерения с использованием свинцового и кадмиевого фильтра, так как источник ²⁵²Cf обладает большим гамма-фоном.

Аппаратура и зарядовый метод регистрации. Для зарядового метода регистрации использована система, представленная на рис. 3. На золотое покрытие кристалла наклеены электрические контакты с помощью клея высокой электропроводимости KONTAKTOL (рис. 4), выход подключен к зарядочувствительному предусилителю ORTEC 120-3F. Выходной сигнал формируется усилителем ORTEC 572 и подается на анализатор, накопленные спектры сохраняются в памяти компьютера.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

Сцинтилляционные характеристики. Амплитудные спектры желтого и красного кристаллов



Рис. 2. Схема системы сцинтилляционного метода регистрации.



Рис. 3. Схема зарядового метода регистрации.



Рис. 4. Кристалл с золотым покрытием с наклеенными электрическими контактами.

LiInSe₂, полученные при облучении источником нейтронов 252 Cf, представлены на рис. 5.

Амплитудные спектры с использованием свинцового и кадмиевого фильтров представлены на рис. 6. Кадмиевый фильтр поглощает тепловые нейтроны, гамма-фон при этом регистрируется. Свинцовый фильтр ослабляет гамма-излучение и пропускает нейтроны. Полученные данные согласуются с результатами [10], где применяли аналогичный источник ²⁵²Cf. Из рис. 6 видно, что амплитудные спектры с кадмиевым и свинцовым фильтрами почти не различаются. Это означает, что использовать амплитудную дискриминацию для подавления регистрации гамма-квантов затруднительно для сцинтилляционного метода. Следует учитывать, что в представленных спектрах присутствует гамма-излучение от кадмиевого фильтра при поглощении нейтронов, а также доля гамма-квантов от активации In в кристалле при облучении.

Зарядовый метод регистрации. На рис. 7 представлены амплитудные спектры, полученные при измерении зарядовым методом. Ввиду малой эффективности регистрации нейтронов изучаемыми кристаллами источник нейтронов 252 Cf (10^5 н/(см² с)) не обеспечивал необходимую скорость набора спектра. Поэтому использовали нейтронный генератор ИНГ-07 с энергией нейтронов 2.45 МэВ и интенсивностью 10^7 н/(см² с) [11]. Для получения тепловых нейтронов применяли плоский полиэтиленовый замедлитель толщиной 10 см. Расстояние от замедлителя до кристалла 3 см. Желтый кристалл показал заметно более высокую эффективность регистрации нейтронов по сравнению с красным.

На красном кристалле проведены измерения амплитудных и времяпролетных спектров на канале 6А [12] импульсного реактора ИБР-2 [13]. Результаты показаны рис. 8.

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗМЕРЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ РЕГИСТРАЦИИ НЕЙТРОНОВ

Для оценки эффективности регистрации нейтронов кристаллами использовали газонаполненный гелиевый нейтронный детектор "Гелий-18/190-8.0/ОЦ" [14], эффективность регистрации которого оценивалась в 80%. Измерения проводили с нейтронным генератором, обеспечивающим отсутствие гамма-фона и более высокий нейтронный поток. Перед гелиевым детектором устанавливали кадмиевый фильтр с вырезанным окном размером 5 × 5 мм², равным площади изучаемых кристаллов. Измерения проводили одновременно для кристаллов и гелиевой трубки.



Рис. 5. Амплитудные спектры красного (а) и желтого (б) кристаллов (*1* – фон, *2* – источник ²⁵²Cf; время измерения – 3600 с, напряжение – 1200 В, усиление – 1500, время формировки – 6 мкс).



Рис. 6. Амплитудные спектры кристалла желтого цвета, полученные с использованием кадмиевого и свинцового фильтров ($1 - \phi$ он, 2 - источник ²⁵²Cf с кадмиевым фильтром перед кристаллом, 3 - источник ²⁵²Cf со свинцовым фильтром перед кристаллом; время измерения – 3600 с, высокое напряжение – 1200 В, усиление – 1500, время формировки – 6 мкс).



Рис. 7. Амплитудные спектры желтого (а) и красного (б) кристаллов (*1* – фон, *2* – нейтронный генератор; время измерения – 3600 с, высокое напряжение – 300 В, усиление – 160, время формировки – 6 мкс).

Полученная в результате эффективность регистрации нейтронов для желтого и красного кристаллов составила 0.7 и 0.2% соответственно.

выводы

Проведенные исследования подтверждают перспективность использования желтого и красного кристаллов LiInSe₂ в качестве детекторов нейтронов. Вместе с тем сравнительный анализ указывает на то, что желтый кристалл имеет лучшие характеристики, чем красный, что определено условиями выращивания кристаллов и более высокой степенью совершенства желтого кристалла. Так, сравнительная эффективность реги-

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 67 № 3 2022

страции нейтронов для желтого и красного кристаллов составляет 0.7 и 0.2% соответственно. Расхождение между оценочной величиной эффективности регистрации нейтронов 1.5–2% и полученными экспериментально результатами является удовлетворительным. На таком низком уровне эффективности, что также означает невысокую статистическую точность данных, трудно ожидать более точного согласия. Одной из возможных причин низкой эффективности является недостаточное качество электрических контактов кристалла, в данном случае созданных с использованием токопроводящего клея. В дальнейшей работе для создания контактов планируется применять ультразвуковую сварку.



Рис. 8. Спектры красного кристалла, полученные на реакторе ИБР-2: а – амплитудные спектры (*1* – фон, *2* – нейтроны ИБР-2, канал 6А, время измерения – 600 с, высокое напряжение – 300 В, усиление – 250, время формировки – 6 мкс), б – времяпролетный спектр (ИБР-2, канал 6А, время измерения – 1000 с).

Для повышения эффективности регистрации нейтронов планируется исследование кристаллов LiInSe₂, выращенных с использованием изотопа ⁶Li высокого уровня обогащения. Также необходимо провести оптимизацию процессов выращивания кристаллов высокой степени совершенства, однородной окраски и с высокой подвижностью носителей заряда.

Рост кристаллов выполнен в рамках государственного задания ИГМ СО РАН. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, соглашение № 075-10-2021-115 от 13 октября 2021 г. (внутренний номер 15.СИН.21.0021).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Nikolic R.J., Cheung C.L., Reinhardt C.E., Wang T.F. // Future of Semiconductor Based Thermal Neutron Detectors. 2006. Barry Chin Li Cheung Publications. 14. https://digitalcommons.unl.edu/chemistrycheung/14
- McGregor D.S., Hammig M.D., Yang Y.-H. et al. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. 2003. V. 500. № 1–3. P. 272. https://doi.org/10.1016/S0168-9002(02)02078-8
- Tupitsyn E., Bhattacharya P, Roweet E. et al. // Appl. Phys. Lett. 2012. V. 101. P. 202101. https://doi.org/10.1063/1.4762002

- Herrera E., Hamm D., Wiggins B. et al. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2016. V. 833. P. 142. https://doi.org/10.1016/j.nima.2016.07.035
- Isaenko L., Yelisseyev A., Lobanov S. et al. // J. Appl. Phys. 2002. V. 91. № 12. P. 9475. https://doi.org/10.1063/1.1478139
- Hönle W., Kühn G., Neumann H.Z. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1986. B. 532. S. 150. https://doi.org/10.1002/zaac.19865320121
- Lukosi E., Onken D., Hamm D. et al. // J. Lumin. 2019. V. 205. P. 346. https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.09.023
- Lukosi E.D., Herrera E.H., Hamm D.S. et al. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2017. V. 872. P. 181. https://doi.org/10.1016/j.nima.2017.08.028
- Siemek K., Yelisseyev A.P., Horodek P. et al. // Opt. Mater. 2020. V. 109. P. 110202. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110262
- Bell J.E., Stowe A.C., Burger A., Stassun K.G. // Opt. Mater. 2021. V. 112. P. 110798. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110798
- 11. http://www.vniia.ru/production/incl/prospekt_element.pdf
- 12. Балагуров А.М., Бескровный А.И., Журавлев В.В. и др. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтр. исследования. 2016. № 5. С. 3. https://doi.org/10.7868/S0207352816050048
- Драгунов Ю.Г., Третьяков И.Т., Лопаткин А.В. и др. // Атомная энергия. 2012. Т. 113. Вып. 1. С. 29. https://doi.org/10.1007/S10512-012-9591-9
- 14. https://consensus-group.ru/katalog/neutron-counters/proportional/63-gelij-18190-80oc

—— НЕКРОЛОГИ ——

НИКОЛАЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ БУЛЬЕНКОВ (16.10.1933–10.10.2021)

DOI: 10.31857/S0023476122030158



Десятого октября 2021 г. после непродолжительной болезни, не дожив нескольких дней до восьмидесяти восьми лет, скончался доктор химических наук Николай Александрович Бульенков.

Николай Александрович родился 16 октября 1933 г. в селе Троицкое Медынского района Смоленской области. Семья его вскоре переехала в Москву, где после окончания средней школы в 1951 г. он поступил в Московский институт стали им. И.В. Сталина (в настоящее время НИТУ МИСИС). Окончив в 1957 г. институт, Николай Александрович поступил на работу в ГИРЕДМЕТ, а через два года был принят в аспирантуру в МИТХТ. После защиты кандидатской диссертации три года он проработал в ИРЕА, после чего до 1977 г. в МИТХТ, где в 1972 г. успешно защитил докторскую диссертацию. Затем была работа в Не говори с тоской: их нет; Но с благодарностию: были. В.А. Жуковский "Воспоминание" (1821)

Минералогическом музее им. А.Е. Ферсмана АН СССР, Институте проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов АН СССР, ВПО "Союзкварцсамоцветы" Министерства Геологии СССР и, наконец, последние тридцать лет в Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН.

Николай Александрович обладал безграничной любовью к научному поиску, смелостью и оригинальностью идей, видением актуальных фундаментальных проблем. Его научная деятельность была посвящена изучению структурных механизмов физико-химических процессов. Сначала это был анализ различных процессов, протекающих в кристаллических веществах. Здесь большое влияние на Н.А. Бульенкова оказало посещение научного семинара, руководимого академиком Н.В. Беловым. Наиболее важными из полученных на этом этапе результатов Николай Александрович называл установление механизма взаимодействия вакансий и донорных примесей в сильнолегированных кристаллах кремния; построение модели процессов формообразования и возникновения микропористости в кристаллах корунда, выращенных методом Чохральского, и определение напряжения в них по особенностям дислокационной структуры; изучение реакций в покрытиях из дисилицида и боросилицида молибдена на молибдене, защищающих его от высокотемпературного окисления. Все перечисленные материалы имели важное научное и практическое значение, которое не утратили и по настоящее время.

Однако наиболее ярко талант Н.А. Бульенкова как кристаллографа раскрылся в последующих работах, когда он перешел к моделированию структур и изучению структурных механизмов процессов в твердых телах апериодического строения. К концу XX века наметился переход от изучения равновесных кристаллических материалов, для которых имеются экспериментальные дифракционные и теоретические методы, адекватные их периодическому строению, к изучению

неравновесных гетерогенных материалов апериодического строения. Прямые экспериментальные методы изучения атомных структур этих материалов отсутствовали (и продолжают отсутствовать или не дают полной картины и в настоящее время). Это привело Николая Александровича к пониманию того, что моделирование апериодических структур с учетом геометрических параметров связей между атомами и других известных данных и определение критериев достоверности полученных структур становятся наиболее актуальными задачами, так как моделирование является чуть ли не единственным способом определения трехмерных структур неравновесных и гетерогенных системных объектов с апериодическим, но локально упорядоченным строением. В свою очередь, моделирование кооперативных перестроек этих структур может позволить понять механизмы процессов самоорганизации, формообразования и функционирования рассматриваемых материалов. Кроме того, структурное моделирование необходимо также для создания новых неравновесных, но стабильных материалов, не получающихся традиционными методами достижения фазового равновесия.

Н.А. Бульенков предложил новый подход к пониманию механизма самоорганизации кристаллических и некристаллических структур на атомно-молекулярном уровне. Этот подход основан на рассмотрении геометрических возможностей образования структур, которые, в свою очередь, связаны с энергетикой межатомного взаимодействия. Для реализации этого подхода Бульенков ввел понятие "модуль". Кристаллические модули – выделяемые в существующих кристаллических структурах трехмерные замкнутые петли связей — удовлетворяют условию связанности при требуемых значениях стереохимических параметров связей, обеспечивающих минимум свободной энергии. Преобразование кристаллических модулей путем введения в них сдвига, дисклинаций или диспираций позволяет получить некристаллические модули - трехмерные замкнутые петли связей, трансляциями которых нельзя получить кристалл. но в которых стереохимические параметры отличаются от исходных только в пределах упругой деформации.

Введение понятия "кристаллический модуль" позволило иначе взглянуть на причину стабильности структуры, так как теперь внимание было сосредоточено не на минимуме свободной энергии, а на полной связанности структуры. Кристаллический модуль отражает геометрию локальной связанности в структуре кристалла. Понятие "модуль" позволило понять суть процесса самоорганизации любых стабильных структур, который состоит в последовательном завершении двумерных, а затем и образованных ими трехмерных замкнутых модульных петель. Для кристаллических структур эти трехмерные замкнутые петли представляют собой кристаллические модули, а для апериодических структур это какаялибо совокупность кристаллических модулей различных кристаллических модификаций данного вещества и трехмерных замкнутых петель, не являющихся кристаллическими модулями.

Это получило отражение в предложенном Николаем Александровичем методе модульного дизайна структур, который состоит в получении новых структур путем прибавления модулей (кристаллических или некристаллических) рассматриваемого вещества, примыкающих к уже образованной части структуры. Применение модульного дизайна позволило создать модели разных типов структур, включенных в поля охвата обобщенной кристаллографии: кристаллов, апериодических типологий твердого тела неживой природы (кластеров, квазикристаллов, аморфных тел, полимеров, супрамолекулярных структур и т.д.) и апериодических математических объектов (фракталов, мозаик Пенроуза и т.д.). В том числе были построены параметрические структуры воды, которые соразмерны биомолекулам, кристаллам биомолекул, вирусам и другим молекулярным и надмолекулярным биосистемам, могут объединяться друг с другом и образовывать иерархические структуры, так как являются приближениями различного уровня к фрактальным структурам. Последнее позволило Николаю Александровичу высказать и структурно обосновать смелую и оригинальную идею о том, что подобные водные структуры лежат в основе самоорганизации биосистем, так как являются общей системообразующей структурной составляющей биосистем, которая по соразмерности с собой подбирает другие структурные составляющие.

Николай Александрович — автор более ста научных работ, 17 авторских свидетельств. Под его руководством были подготовлены и успешно защищены несколько кандидатских и одна докторская диссертация.

Он был стойким и мужественным в испытаниях, незаменимым старшим товарищем, верным и надежным другом. Память о нем останется в сердцах его учеников, друзей и коллег.