

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

*УСПЕХИ*  
*В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ*  
*ТЕХНОЛОГИИ*

**Том XXXVI**

**№ 7**

Москва  
2022

УДК 66.01-52  
ББК 24. 35  
У78

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

**Успехи в химии и химической технологии:** сб. науч. тр. Том XXXVI,  
У78 № 7 (256). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2022. – 148 с.

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

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

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

УДК 66.01-52  
ББК 24. 35

# Содержание

Казьмина К.В., Пытченко А.А., Аветисов Р.И., Барканов А.Д., Мухсинова А.Д., Шепель Д., Зыкова М.П., Аветисов И.Х. <b>ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ БОР-СОДЕРЖАЩИЕ КОМПЛЕКСЫ С 8-ОКСИХИНОЛИНОМ</b> .....	8
Борисенко Е.Б., Редькин Б.С., Ажгалиева А.С., Колесников Н.Н. <b>ДВОЙНИКОВАНИЕ И СКОЛЬЖЕНИЕ ПРИ ДЕФОРМАЦИИ МОНОКРИСТАЛЛОВ CdWO<sub>4</sub></b> .....	13
Алисултанов М.Э., Абдурахмонов О.Э. <b>ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА И КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО СПЛАВА Nd<sub>16</sub>Fe<sub>76</sub>B<sub>8</sub></b> .....	16
Анисимов Н.П., Золотов Д.А., Бузмаков А.В., Дьячкова И.Г., Асадчиков В.Е., Ширяев А.А. <b>ИССЛЕДОВАНИЕ РОСТОВЫХ ДЕФЕКТОВ В СИНТЕТИЧЕСКИХ АЛМАЗАХ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ТОПО-ТОМОГРАФИИ</b> .....	19
Астафьев С.Б., Янусова Л.Г. <b>ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДОВ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ ОПТИМИЗАЦИИ ДЛЯ АНАЛИЗА ЧАСТИЧНО УПОРЯДОЧЕННЫХ И СЛОИСТЫХ НАНОСТРУКТУР ПО ДАННЫМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ</b> .....	21
Баскакова С.С., Маноменова В.Л., Руднева Е.Б., Волошин А.Э. <b>ИЗУЧЕНИЕ РЕАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛОВ КДР, ВЫРАЩЕННЫХ В ПРИСУТСТВИИ ПРИМЕСИ Fe<sup>3+</sup> ПРИ СВЕРХВЫСОКОМ ПЕРЕСЫЩЕНИИ</b> .....	24
Волков Ю.О., Асадчиков В.Е., Роцин Б.С., Нуждин А.Д., Тихонов А.М. <b>ДИНАМИКА СТРУКТУРЫ ЛАМЕЛЛЯРНЫХ МУЛЬТИСЛОЁВ ФОСФОЛИПИДОВ НА ЖИДКОСТИ ПО ДАННЫМ СИНХРОТРОННОЙ РЕНТГЕНОВСКОЙ РЕФЛЕКТОМЕТРИИ</b> .....	28
Волковский Ю.А., Фоломешкин М.С., Просеков П.А., Галиев Г.Б., Климов Е.А., Пушкарев С.С., Серегин А.Ю., Благов А.Е., Писаревский Ю.В., Ковальчук М. В. <b>СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПЛЕНОК In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As, ВЫРАЩЕННЫХ С МЕТАМОРФНЫМ БУФЕРОМ НА РАЗНООРИЕНТИРОВАННЫХ ПОДЛОЖКАХ GaAs</b> .....	31
Волчков И.С., Тарасов А.П., Муслимов А.Э., Задорожная Л.А., Буташин А.В., Асваров А.Ш., Дерябин А.Н., Веневцев И.Д., Исмаилов А.М., Павлюк М.Д., Каневский В.М. <b>РОСТ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ МИКРОСТРУКТУР ZnO НА САПФИРОВЫХ ПОДЛОЖКАХ И ИХ «БЫСТРАЯ» РЕНТГЕНОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ</b> .....	35
Гайнанова А.А., Храмов Е.В., Светогоров Р.Д., Кузьмичева Г.М. <b>МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ КАРКАСНЫЕ ПОЛИМЕРЫ ТИПА SUBTC. КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ И ЛОКАЛЬНОЕ СТРОЕНИЕ, КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ</b> .....	38

- Гарматина А.А., Коршунов А.А., Можаяева М.Д., Асадчиков В.Е., Бузмаков А.В., Дьячкова И.Г., Дымшиц Ю.М., Баранов А.И., Мясников Д.В., Минаев Н.В., Гордиенко В.М.  
**МИКРОФОКУСНЫЙ ИСТОЧНИК ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКОГО РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ ФЕМТОСЕКУНДНОГО ВОЛОКОННОГО ЛАЗЕРА ДЛЯ РАДИОГРАФИИ** .....43
- Гасанов Т.Ш., Готовцев П.М., Гайнанова А.А., Кузьмичева Г.М.  
**ВЫДЕЛЕНИЕ ЛИПИДНОЙ ФРАКЦИИ ИЗ МИКРОВОДОРОСЛИ *CHLORELLA VULGARIS* ДЛЯ БИОТОПЛИВА НА ФОТОКАТАЛИЗАТОРАХ С НАНОРАЗМЕРНЫМИ МОДИФИКАЦИЯМИ ДИОКСИДА ТИТАНА** .....46
- Григорьев А.Ю., Бузмаков А.В.  
**ВОССТАНОВЛЕНИЕ ПРЯМОГО ПУЧКА РЕНТГЕНОВСКОЙ ПРОЕКЦИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВЕРТОЧНЫХ НЕЙРОННЫХ СЕТЕЙ**.....50
- Григорьев В.А., Конарев П.В., Волков В.В.  
**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОРМЫ СПИРАЛИ ПО ДАННЫМ МАЛОУГЛОВОГО РЕНТГЕНОВСКОГО РАССЕЯНИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫМ АЛГОРИТМОМ "ИМИТАЦИИ ОТЖИГА"** .....53
- Гудыменко А.В., Коморников В.А.  
**ДВОЙНЫЕ ХЛОРИДЫ ЦЕЗИЯ-КОБАЛЬТА. ИХ РОСТ И СВОЙСТВА** .....56
- Гурьева П.В., Куликов А.Г., Мололкин А.А., Артемьев А.Н., Демкив А.А., Писаревский Ю.В., Марченков Н.В.  
**ПРЕЦИЗИОННЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО МОДУЛЯ  $d_{22}$  В  $\text{LiNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$  МЕТОДОМ ДИФРАКЦИИ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА УГЛЫ, БЛИЗКИЕ К ОБРАТНЫМ** .....60
- Жернова В.А., Волковский Ю.А., Фоломешкин М.С., Кондратьев О.А., Просеков П.А., Писаревский Ю.В., Муслимов А.Э., Буташин А.В., Каневский В.М., Благов А.Е., Ковальчук М.В.  
**МЕТОДИКА РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ СТРУКТУРЫ ТОНКИХ ПЛЕНОК  $\text{ZnO}$ , ВЫРАЩЕННЫХ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО ОСАЖДЕНИЯ НА ПОДЛОЖКАХ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ОРИЕНТАЦИИ (0001)**.....63
- Зыкова С.С., Рунина К.И., Маякова М.Н., Анурова М.О., Петрова О.Б.  
**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЛАСТИ СУЩЕСТВОВАНИЯ РОМБОЭДРИЧЕСКОЙ R-ФАЗЫ В СИСТЕМЕ  $\text{PbF}_2\text{-EuF}_3$** .....66
- Кварталов В.Б., Федоров В.А., Буташин А.В., Каневский В.М.  
**МЕТОДИКИ ОЦЕНКИ КОНЦЕНТРАЦИИ ЦЕРИЯ ПРИ ОТРАБОТКЕ ТЕХНОЛОГИИ ВЫРАЩИВАНИЯ СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ ИАГ:Ce** .....70
- Козлова Н.Н., Маноменова В.Л., Руднева Е.Б., Сорокина Н.И., Волошин А.Э.  
**РОСТ И СТРУКТУРА НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКОГО КРИСТАЛЛА ГИДРОФОСФИТГУАНИЛМОЧЕВИНЫ** .....74
- Коржов В.А., Элиович Я.А., Проценко А.И., Благов А.Е., Писаревский Ю.В., Таргонский А.В., Ковальчук М.В.  
**ВОЗМОЖНОСТЬ СОЗДАНИЯ КОМБИНИРОВАННЫХ АДАПТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ РЕНТГЕНОВСКОЙ ОПТИКИ НА ОСНОВЕ ПРОДОЛЬНЫХ И ПОПЕРЕЧНЫХ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ КОЛЕБАНИЙ** .....77

Коржов В.А., Элиович Я.А., Проценко А.И., Таргонский А.В., Благов А.Е., Писаревский Ю.В., Петров И.И.	
<b>СОЗДАНИЕ АППАРАТНО-МЕТОДИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА ДЛЯ РЕАЛИЗАЦИИ ВРЕМЕННОГО РАЗРЕШЕНИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ НА ОСНОВЕ АДАПТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ РЕНТГЕНОВСКОЙ ОПТИКИ.....</b>	<b>81</b>
Коршунов А.А., Можаяева М.Д., Гарматина А.А., Дымшиц Ю.М., Минаев Н.В.	
<b>ТЕХНИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ РАЗРАБОТКИ СИСТЕМЫ ЛАЗЕРО-ПЛАЗМЕННОЙ НАКАЧКИ МИКРОФОКУСНОГО РЕНТГЕНОВСКОГО ИСТОЧНИКА .....</b>	<b>85</b>
Кравченко Г.В., Кузьмичева Г.М., Светогоров Р.Д., Храмов Е.В., Доморощина Е.Н.	
<b>КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И ЛОКАЛЬНАЯ СТРУКТУРА АЛЮМИНИЙ- И ТИТАНСОДЕРЖАЩИХ ЦЕОЛИТОВ HZSM-5 (ТИП MFI) .....</b>	<b>88</b>
Крюкова А.Е., Конарев П.В., Волков В.В.	
<b>МЕТОД ПОИСКА РАСПРЕДЕЛЕНИЙ РАЗМЕРОВ СФЕРИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ С РАСШИРЕННОЙ ОБЛАСТЬЮ СХОДИМОСТИ ПО ДАННЫМ МАЛОУГЛОВОГО РЕНТГЕНОВСКОГО РАССЕЯНИЯ .....</b>	<b>97</b>
Кулишов А. А., Лясникова М. С., Постников В. А., Волошин А.Э.	
<b>ВЫРАЩИВАНИЕ ИЗ РАСТВОРОВ КРИСТАЛЛОВ ТРАНС-СТИЛЬБЕНА .....</b>	<b>101</b>
Матвеева Д.С., Коморников В.А., Сорокина Н.И., Волошин А.Э.	
<b>РОСТ И СТРУКТУРА МОНОКРИСТАЛЛА <math>Rb_2CoCl_4 \cdot 2H_2O</math> .....</b>	<b>104</b>
Никишин Д.В.	
<b>ПРИМЕНЕНИЕ ПОРОШКОВОЙ ДИФРАКТОМЕТРИИ И МАЛОУГЛОВОГО РЕНТГЕНОВСКОГО РАССЕЯНИЯ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ НЕФТЯНЫХ СИСТЕМ .....</b>	<b>107</b>
Асадчиков В.Е., Волков Ю.О., Нуждин А.Д., Роцин Б.С.	
<b>СТРУКТУРА ТОНКИХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК НАФИОНА И ПОЛИЛАКТОГЛИКОЛИДА НА ЖИДКИХ ПОДЛОЖКАХ ПО ДАННЫМ РЕНТГЕНОВСКОЙ РЕФЛЕКТОМЕТРИИ .....</b>	<b>111</b>
Пастухова Ж.Ю., Брук Л.Г.	
<b>КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТИТАНСИЛИКАЛИТОВ ТИПА MFI В РЕАКЦИЯХ ОКИСЛЕНИЯ И ИХ СВЯЗЬ С РЕАЛЬНЫМ СОСТАВОМ .....</b>	<b>115</b>
Пиляк Ф.С., Куликов А.Г., Ибрагимов Э.С., Рыбин Н.П., Писаревский Ю.В., Благов А.Е.	
<b>КОМПЛЕКСНАЯ МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В КРИСТАЛЛАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКТОМЕТРИИ С РАЗЛИЧНЫМ ВРЕМЕННЫМ РАЗРЕШЕНИЕМ .....</b>	<b>118</b>
Потапова К.А., Баландина З.А., Зыкова М.П., Кхань Чан Конг, Аветисов И.Х.	
<b>ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ ЖЕЛЕЗА В НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКОМ <math>ZnS</math>.....</b>	<b>122</b>

Рунина К.И., Попкова Л.В., Аветисов Р.И., Петрова О.Б., До Динь Чунг, Та Тху Чанг, Нгуен Ван Лыонг

**СТРУКТУРА И УСТОЙЧИВОСТЬ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ  $\text{CaF}_2$  И 8-ОКСИХИНОЛЯТА ЛИТИЯ В УСЛОВИЯХ ТРОПИЧЕСКОГО КЛИМАТА.....125**

Постников В. А., Сорокин Т. А., Кулишов А. А., Лясникова М. С., Сорокина Н. И., Юрасик Г. А., Борщев О. В., Скоротецкий М. С., Свидченко Е. А., Сурин Н. М.

**НОВЫЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ДИФЕНИЛ-БЕНЗОТИАДИАЗОЛА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ.....129**

Суханов А.Е., Ильина К.Б., Конарев П.В., Писаревский Ю.В., Петерс Г.С., Смирнова Е.С., Алексеева О.А., Ковальчук М.В.

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ МАЛОУГЛОВОГО РАССЕЙЯНИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛИЗАЦИОННОГО РАСТВОРА ТРИГЛИЦИНСУЛЬФАТА В ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР 2-90 °С.....132**

Тимаков И.С., Гребенев В.В., Коморников В.А., Макарова И.П., Селезнёва Е.В.

**ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ  $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-Rb}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  .....135**

Фоломешкин М.С., Благов А.Е., Волковский Ю.А., Дьякова Ю.А., Ильина К.Б., Марченкова М.А., Писаревский Ю.В., Просеков П.А., Рогачев А.В., Серегин А.Ю., Ковальчук М.В.

**РАЗВИТИЕ РЕНТГЕНОВСКИХ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ ПЛАНАРНЫХ БЕЛКОВЫХ СИСТЕМ НА ПОВЕРХНОСТИ ЖИДКОСТИ.....138**

Якушин В.И., Кумсков А.С., Закалюкин Р.М., Левкевич Е.А.

**ПОЛУЧЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ЦИНКА ТЕРМОЛИЗОМ  $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  .....141**

Якушин В.И., Кумсков А.С., Закалюкин Р.М., Левкевич Е.А.

**ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СРЕДЫ НА СОСТАВ ПРОДУКТОВ ТЕРМОЛИЗА ОКСАЛАТОВ КОБАЛЬТА, НИКЕЛЯ И МЕДИ.....144**



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

2022



**Международная конференция молодых исследователей и специалистов «Синхротронные и нейтронные методы исследования конденсированных фаз»** посвящена актуальным вопросам исследования структуры конденсированных фаз методами дифракции синхротронного, нейтронного и рентгеновского излучения. Основной целью конференции является обмен знаниями между молодыми исследователями в области диагностики структуры твердых и жидких сред.

Перечень тематик, планируемых к обсуждению на конференции:

- современные достижения в области исследования структуры материалов дифракционными методами;
- синтез и исследования структурных особенностей новых функциональных материалов (кристаллов, стёкол, керамики, полимеров, биоматериалов, гибридных материалов, пленочных структур, аэрогелей);
- новые разработки в методологии дифракционного анализа;
- современное оборудование для диагностики структуры конденсированных фаз: аналитические возможности, доступность для исследователя.

Конференция организована при поддержке Федеральной научно-технической программы развития синхротронных и нейтронных исследований и исследовательской инфраструктуры на 2019-2027 годы (Соглашение от 12.10.2022 №075-15-2021-1362, договор от «27» октября 2021 г. № 8418.21.15 (внутренний номер №11.28-Д.1.1-3970/2021).

УДК 546.27: 535.372

Казьмина К.В., Пытченко А.А., Аветисов Р.И., Барканов А.Д., Мухсинова А.Д., Шепель Д., Зыкова М.П., Аветисов И.Х.

## ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ БОР-СОДЕРЖАЩИЕ КОМПЛЕКСЫ С 8-ОКСИХИНОЛИНОМ

Казьмина Ксения Владимовна – младший научный сотрудник кафедры химии и технологии кристаллов;  
Пытченко Александр Алексеевич – студент 2 курса бакалавриата кафедры химии и технологии кристаллов факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов,

[kazmina.k.v@muctr.ru](mailto:kazmina.k.v@muctr.ru) ;

Аветисов Роман Игоревич – кандидат химических наук, доцент кафедры химии и технологии кристаллов;

Барканов Артем Денисович – аспирант кафедры химии и технологии кристаллов;

Мухсинова Алиса Денисовна – студентка 2 курса магистратуры кафедры химии и технологии кристаллов;

Шепель Денис – кандидат физико-математических наук, Техноинфо, Лондон, Великобритания.

Зыкова Марина Павловна – кандидат химических наук, ассистент кафедры химии и технологии кристаллов;

Аветисов Игорь Христофорович – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой химии и технологии кристаллов.

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

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

*Люминесцентные бор-содержащие комплексы в 8-оксихинолиноме были получены в результате проведения гетерофазной реакции кристаллического оксида бора и паров 8-оксихинолина. Установлено наличие по крайней мере двух комплексов, отличающихся спектрально-люминесцентными параметрами. Анализ структур методом просвечивающей электронной микроскопии показал вероятность образования при высокой температуре наноразмерных структур с параметрами решетки близкими к  $C_3N_4$ , образующихся в результате распада 8-оксихинолина на поверхности кристаллического оксида бора.*

**Ключевые слова:** органические люминофоры, бор-содержащие комплексы, люминесценция

## LUMINESCENT BORON-CONTAINING COMPLEXES WITH 8-OXYQUINOLINE

Kazmina K.V., Pytchenko A.A., Avetisov R.I., Barkanov A.D., Mukhsinova A.D., Shepel D.\*, Zykova M.P., Avetisov I.Ch.

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

\* Technoinfo, London, UK

*Luminescent boron-containing complexes with 8-hydroxyquinoline were obtained as a result of a heterophase reaction of crystalline boron oxide and 8-hydroxyquinoline vapor. The presence of at least two complexes differed in spectral-luminescent parameters has been established. An analysis of the structures by transmission electron microscopy showed the possibility of the formation at high temperature of nanosized structures with lattice parameters close to  $C_3N_4$ , which could be formed as a result of the decomposition of 8-hydroxyquinoline on the surface of crystalline boron oxide.*

**Keywords:** organic phosphors, boron-containing complex, luminescence

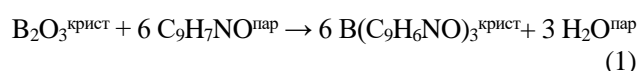
### Введение

Расширение номенклатуры люминесцентных соединений является одной из задач современного материаловедения. Одно из решений проблемы – создания разнообразных гибридных материалов на основе неорганических матриц и органических люминофоров [1]. Однако масштабное производство таких материалов осложняется высокой стоимостью производства высокочистых органических люминофоров. Так, например, стоимость три(8-оксихинолята) алюминия, достигает 100 тыс. долларов США за 1 кг препарата с химической чистотой 99,999 мас.% [2]. В этой ситуации необходимо создание новых экономических способов получения эффективных люминофоров, например, разработка одностадийных синтезов металлокомплексных люминофоров на основе 8-оксихинолина [3].

### 1. Одностадийный синтез бор-содержащего комплекса с 8-оксихинолином

Гетерофазный одностадийный синтез люминесцентного бор-содержащего комплекса (БЛК) с 8-оксихинолином (8-Нq) проводили в реакторе,

герметично закрытом с одного конца, помещенном в двузонную печь (Рис. 1). В зоне (1) располагали ампулу с навеской 8-Нq и эту зону нагревали до температуры 55-60°C, при которой 8-Нq начинал возгоняться. Во второй, более горячей зоне (2), располагали лодочку с высокочистыми волокнами  $B_2O_3$  и нагревали зону до температуры, соответствующей протеканию гетерофазной реакции (180-240°C). За счёт естественной конвекции пары 8-Нq переносились в область реакции (1) и взаимодействовали с  $B_2O_3$ , образуя люминесцентный комплекс на основе бора и 8-Нq в качестве лиганда. На выходе из реактора, в холодной зоне (3), располагали лодочку с оксидом фосфора ( $P_2O_5$ ) для поглощения паров воды, образующихся в ходе протекания обменной химической реакции (1):



Нагрев двузонной печи производили с помощью двухканального регулятора температуры таким образом, чтобы температура на 8-Нq не поднималась



выше 60°C, что могло привести к его расплавлению и прекращению протекания реакции. После достижения необходимых для протекания реакции температур в системе её выдерживали до тех пор, пока не начиналось осмоление продуктов реакции, вызванное избытком паров 8-Нq. Затем полученный продукт извлекали из реактора.

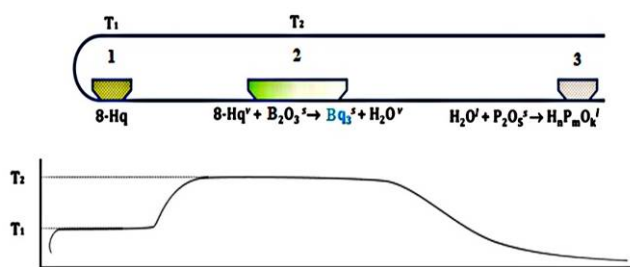


Рис. 1. Принципиальная схема установки для проведения гетерофазного синтеза бор-содержащего комплекса с 8-Нq и профиль температур в печи: 1 – зона нагревания 8-оксихинолина; 2 – зона нагревания оксида бора; 3 – зона расположения влагопоглощающего агента – оксида фосфора. T1 – температура нагревания 8-оксихинолина; T2 – температура нагревания оксида бора.

## 2. Спектрально-люминесцентные характеристики бор-содержащего комплекса с 8-Нq

В результате одностадийного гетерофазного синтеза на поверхности оксида бора образовалась пленка высокочистого БЛК. Анализ спектров фотолюминесценции синтезированного препарата (Рис. 2) показал, что в зависимости от положения препарата в реакторе получался либо препарат с голубой люминесценцией с максимумом длины волны ФЛ  $\lambda_{\text{ФЛ}}^{\text{max}}=459$  нм, либо с бирюзовой люминесценцией с ФЛ  $\lambda_{\text{ФЛ}}^{\text{max}}=494$  нм.

Так как весь препарат находился практически в изотермической зоне, то можно говорить о том, что на

Таблица 1 – Спектрально-люминесцентные характеристики борсодержащих комплексов, полученных «прямым» синтезом.

Образец	Характеристики пика ФЛ				Время жизни нс		Координаты цветности МКО	
	Площадь, нм×имп./с	FWHM, нм	Центр, нм	Высота, имп./с	$\tau_1$	$\tau_2$	X	Y
В-Нq-Dir(459)	$0,59 \times 10^9$	107	459	$0,49 \times 10^7$	2,16	32,3	0,2839	0,4840
В-Нq-Dir(494)	$1,43 \times 10^9$	117	494	$2,72 \times 10^7$	6,42	29,6	0,3022	0,4860

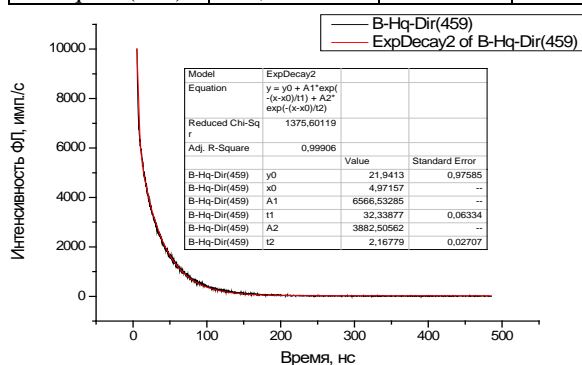


Рис. 3. Кинетика затухания ФЛ бор-содержащего препарата В-Нq-Dir(459) с  $\lambda_{\text{ФЛ}}^{\text{max}}=459$  нм, полученного «прямым» синтезом.

цвет свечения оказывал влияние поток пара 8-Нq и отходящие пары воды. Препарат, расположенный ближе к источнику 8-Нq (В-Нq-Dir(494)) демонстрировал бирюзовое свечение, а препарат, удаленный от источника 8-Нq (В-Нq-Dir(459)), светился голубым цветом.

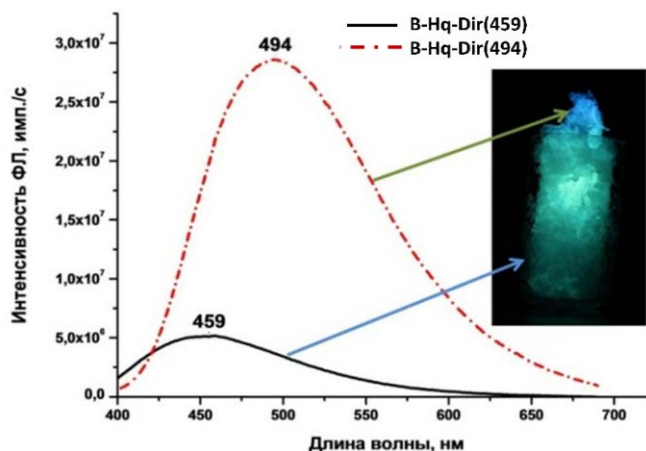


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции и фотография волоконистых препаратов  $\text{B}_2\text{O}_3$  после синтеза в парах 8-оксихинолина.

Анализ кинетики затухания ФЛ показал (Рис. 3-4, Таблица 1), что для обоих препаратов было характерно наличие двух центров свечения, отличающихся временами жизни. Как и следует из фундаментальных закономерностей комплекс с  $\lambda_{\text{ФЛ}}^{\text{max}}=459$  нм характеризовался более быстрой короткоживущей компонентой (2,16 нс), в то время как комплекс  $\lambda_{\text{ФЛ}}^{\text{max}}=494$  нм имел более медленную короткоживущую компоненту (6,42 нс) Для долгоживущих центров свечения значения времен жизни были близки (32,3 нс против 29,6 нс).

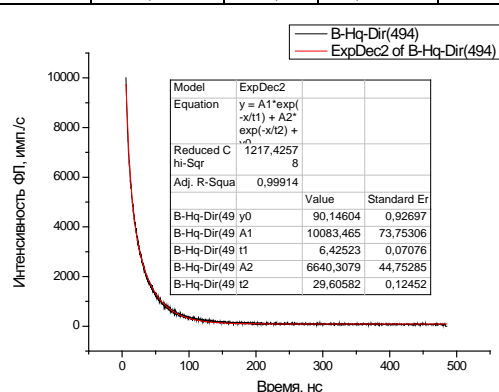


Рис. 4. Кинетика затухания ФЛ бор-содержащего препарата В-Нq-Dir(494) с  $\lambda_{\text{ФЛ}}^{\text{max}}=494$  нм, полученного «прямым» синтезом

Полученные результаты спектрально-люминесцентных исследований указывают на то, что имеют место два различных комплекса. Сопоставление полученных результатов с результатами исследований процессов образования БЛК в растворах изопропилового спирта и тетрагидрофурана [4] указывает на сложный характер процесса комплексобразования в системе « $B_2O_3 - 8-Hq$ ».

С целью выяснения возможных причин столь значимых спектрально-люминесцентных различий и уточнения состава люминесцентного бор-содержащего комплекса с 8-Нq было проведено синтез БЛК в тонкой пленке  $B_2O_3$  путем ее отжига в парах 8-оксихинолина.

Пленку  $B_2O_3$  получали путем вакуумного термического испарения  $B_2O_3$  на подложку из

сапфирового стекла ( $Al_2O_3$ ). Оксид бора напыляли из специального графитового испарителя, покрытого слоем нитрида бора в условиях динамического вакуума  $5 \times 10^{-6}$  торр. Толщина полученного слоя  $B_2O_3$  составила 500 нм. Затем подложки с осажденным  $B_2O_3$  переносили в двухзонную печь и отжигали при  $240^\circ C$  в парах 8-Нq по той же схеме, что и волокна  $B_2O_3$ .

В результате реакции был получен люминесцирующий слой, анализ которого показал, что содержание бора в пробе в 24,5 раза больше, чем алюминия (Рис. 5). Из чего можно сделать вывод об образовании на подложке люминесцентного бор-содержащего комплекса с 8-Нq. Синтезированная пленка демонстрировала бирюзовую люминесценцию с  $\lambda_{ФЛ}^{max} = 494$  нм.

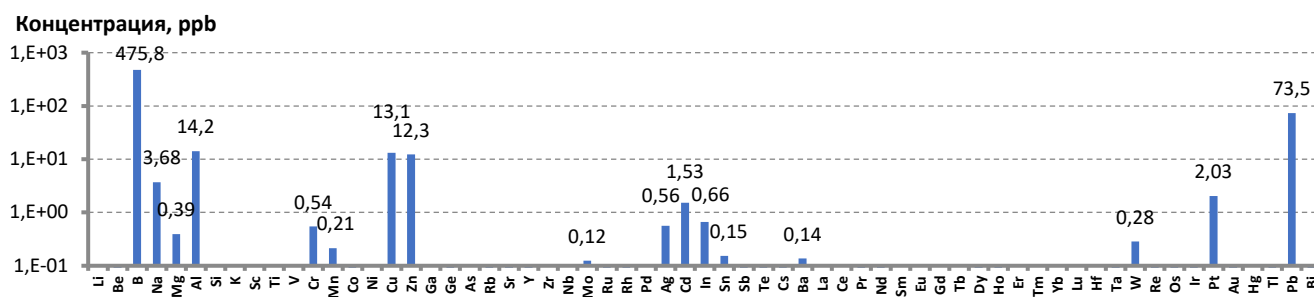


Рис. 5. Результаты определения примесного состава синтезированного бор-содержащего люминофора за вычетом фона от холостого фона сапфировой подложки при вскрытии (растворении) пробы по данным масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой.

Таким образом, можно сделать вывод, что недостаток 8-Нq в процессе синтеза приводит к образованию комплекса с голубой люминесценцией. Этот вывод косвенно подтверждается результатами исследований процессов образования БЛК в растворах изопропилового спирта и тетрагидрофурана [4], когда при более низкой температуре получался комплекс с синей люминесценцией ( $\lambda_{ФЛ}^{max} = 420 \pm 2$  нм), в то время как разрушение боратных группировок, как за счет повышения температуры, так и результате использования жесткого растворителя ТГФ, и как следствие возможности формировать комплексы с большим количеством лигандов, приводило к образованию комплекса с зеленой люминесценцией ( $\lambda_{ФЛ}^{max} = 528 \pm 4$  нм).

Следует отметить, что аналогичный эффект по уменьшению  $\lambda_{ФЛ}^{max}$  с 496 нм до 474 нм наблюдается и при «прямом» синтезе препаратов  $Alq_3$  [3].

### 3. Анализ БЛК методом просвечивающей электронной микроскопии

Анализ методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) выполняли на микроскопах JEM 2100F и JEM 2100M (максимальное ускоряющее напряжение электронов - 200 кВ, корректоры хроматических и сферических aberrаций, рентгеновский энергодисперсионный анализатор).

Подготовка образцов для электронной микроскопии заключалась в нанесении волокон БЛК толщиной менее 100 мкм на медную и углеродную сетки без нанесения дополнительных материалов. Умеренный дрейф образца наблюдался только при максимальном увеличении (2 М и более).

ПЭМ-анализ показал наличие в образцах БЛК множество объектов, которые геометрически можно разделить на 4 типа: 1) кластеры с оболочкой (Рис. 6); 2) кластеры без оболочки (Рис. 7, 8); 3) нанотрубки (Рис. 9, 10); 2) кристаллические плоскости, в том числе частично скрученные (Рис. 11). Вероятно, из этих скрученных плоскостей образуются нанотрубки, и мы наблюдаем разные стадии формирования нанотрубок.

К сожалению, нам не удалось обнаружить структуры, содержащие 8-оксихинилин, параметр кристаллической решетки которого в координационных соединениях составляет около 6-8 Å [5]. Это можно объяснить очень малой толщиной БЛК порядка нескольких монослоев. Такие тонкие структуры можно было легко испарить с помощью электронного луча ПЭМ, аналогично процессу, который ранее наблюдали при анализе кристаллов трис (8-гидроксиинилина) алюминия с помощью СЭМ, когда под действием электронного пучка кристаллы испарялись в течение нескольких секунд.

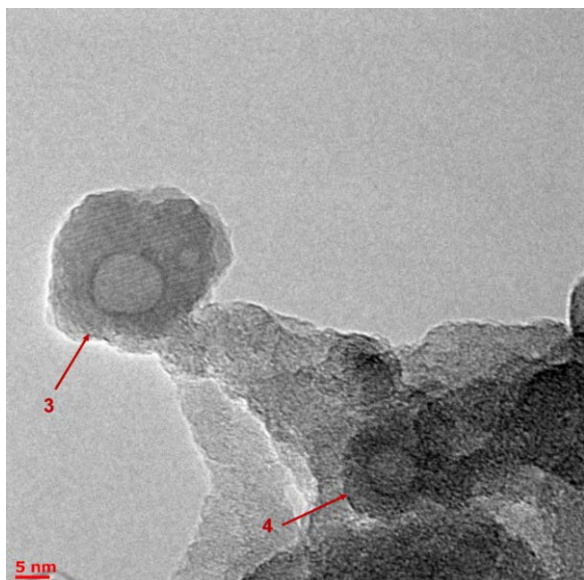


Рис. 6. ПЭМ-изображение кластеров с оболочкой. Параметр решетки для Объекта 3 равен  $4,2 \text{ \AA}$ . Диаметр объекта 3 - 12 нм (ядро - 6 нм), Диаметр объекта 4 - 8 нм (ядро - 4 нм).

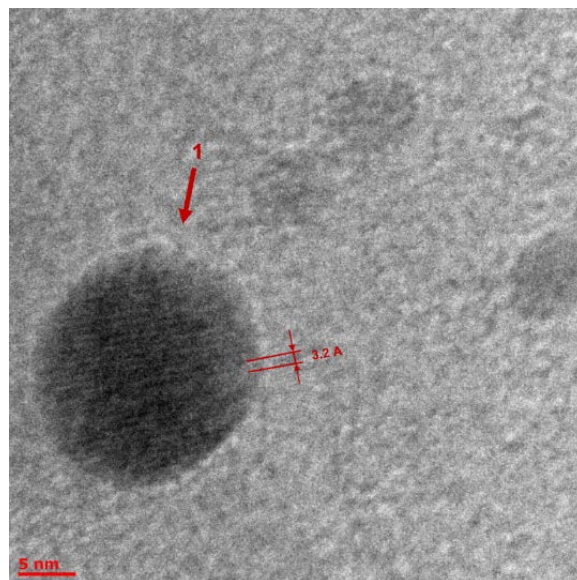


Рис. 7. ПЭМ-изображение сферического кластера. Параметр решетки Объекта 1 равен  $3,2 \text{ \AA}$ , размер кластера 20 нм.

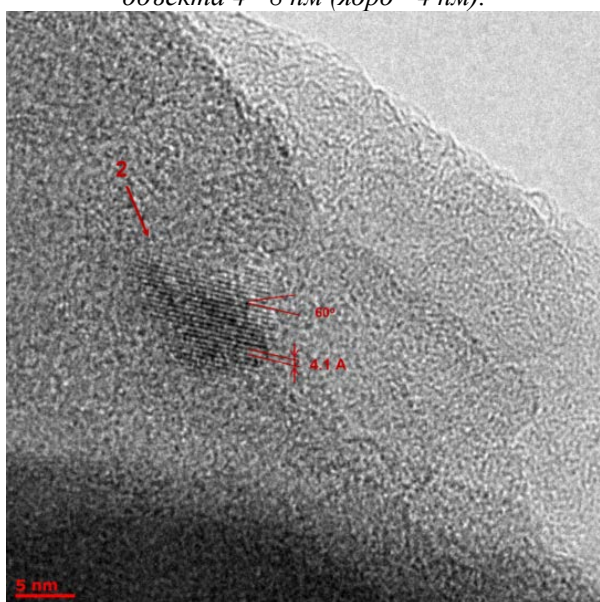


Рис. 8. ПЭМ-изображение кластера сложной формы, параметр решетки Объекта 2 равен  $4,2 \text{ \AA}$ . Угол между тремя соседними атомами в плоскости равен  $60$  градусов (ромб).

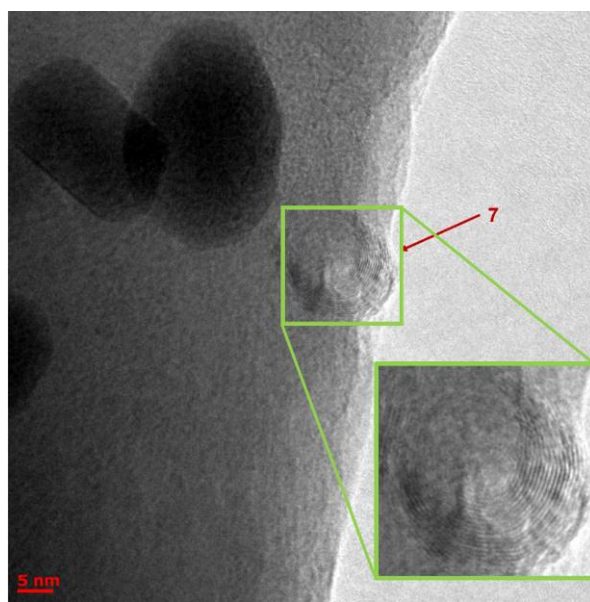


Рис. 9. ПЭМ-изображение Объекта 7 - многослойная нанотрубка. 16 слоев, расстояние между слоями  $2,4 \text{ \AA}$ , расстояние между атомами около  $3,2-3,6 \text{ \AA}$ . Общй диаметр объекта 10 нм.

Наблюдаемые кристаллические решетки можно разделить на два типа:

1. Параметр решетки  $3,2 \pm 0,5 \text{ \AA}$ . Учитывая ограниченное количество элементов в компонентах реакции (H, C, N, O, B), был проведен поиск подходящих кристаллических структур, который показал, что единственной подходящей фазой с параметром решетки  $3,2 \pm 0,5 \text{ \AA}$  может быть  $\text{C}_3\text{N}_4$  [6]. Существует несколько полиморфов  $\text{C}_3\text{N}_4$ , соответствующих параметру решетки порядка  $3,2 \pm 0,5$

$\text{ \AA}$ . Небольшие кластеры  $\text{C}_3\text{N}_4$  могли образоваться в результате распада  $8\text{-Hq}$  при высокой температуре и сжатии кристаллической решетки. Это предположение требует дальнейшего изучения, но было бы очень интересно синтезировать  $\text{C}_3\text{N}_4$  в таких мягких условиях вместо повышенных давлений порядка ГПа.

2. Параметр решетки  $4,2 \pm 0,5 \text{ \AA}$  можно отнести к кристаллическому  $\text{B}_2\text{O}_3$  (пространственная группа  $\text{P}_3121$ ) [7].

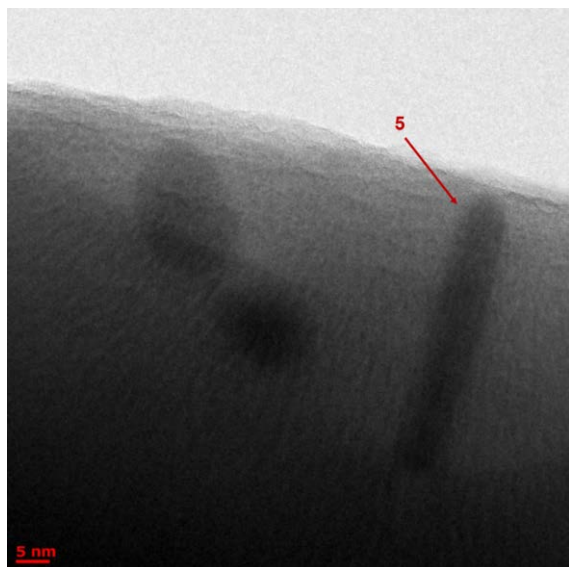


Рис. 10. ПЭМ-изображение Объекта 5 представляет собой нанотрубку. Длина - 25 нм, диаметр - 5 нм.

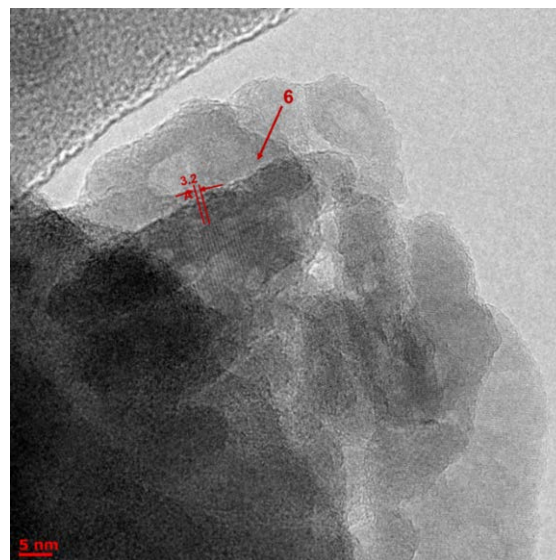


Рис. 11. ПЭМ-изображение Объекта 6 - несколько кристаллических плоскостей, частично закрученных на концах. Параметр решетки для всех объектов равен 3,2 Å.

После обработки изображения можно сделать следующие выводы:

1. Монокристаллические плоскости в основном образованы решеткой с параметром 3,2 Å. Доля плоскостей с решеткой 4,2 Å очень мала и их размер на порядок меньше, чем у первых.

2. Та же решетка 3,2 Å образует наноразмерные кластеры диаметром до 20 нм по форме близкой к сферической (Рис. 7).

3. Кристаллическая решетка с параметром 4,2 Å также образует кластеры, причем двух типов: мелких кластеров неправильной формы размером до 10 нм (соседние 4 атома в этой решетке образуют ромб с углом 60 градусов) - рисунок 12 и кластеры с оболочкой (размеры кластеров 8-12 нм, размер ядра 4-6 нм) (Рис. 8).

4. Нанотрубки образованные только кристаллической решеткой с параметром 3,2 Å. Размеры трубок небольшие - диапазон длин от 20 до 50 нм, диаметр от 4 до 15 нм. Также наблюдались многослойные трубки (до 16 слоев, 2,4 Å между слоями).

*Работа выполнена при финансовой поддержке  
Министерства науки и высшего образования,  
Госзадание FSSM-2020-0005.*

#### Список литературы

1. Petrova O., Taydakov I., Anurova M., et al. New fluorescent hybrid materials based on Eu-complexes in oxyfluoride glass and glass-ceramic matrix // Periodica Polytechnica: Chemical Engineering – 2016 – № 60 – P. 152-156.

2. [www.sigmaaldrich.com](https://www.sigmaaldrich.com). Available online: <https://www.sigmaaldrich.com/EG/en/product/aldrich/697737> (accessed on 12 July 2022)

3. Avetisov R., Kazmina K., Barkanov A., Zyкова M., Khomyakov A., Pytchenko A., Avetissov I. One-Step Synthesis of High Pure Tris(8-hydroxyquinoline)aluminum for Optics and Photonics // Materials (Basel). 2022 – V. 15. № 3. P. 734-741.

4. Сулова Е. Н., Казьмина К. В., Рунина К. И., Кунаев Д. А., Лебедев А. Е., Петрова О. Б., Меньшутина Н. В., Аветисов И. Х. Люминесцентные аэрогели на основе диоксида кремния и координационного соединения бора с 8-оксихинолином // Стекло и керамика. 2022 - Т. 95, № 5. С. 45 – 52..

5. Brinkmann M., Gadret G., Muccini M., Taliani C., Mas cionchi N., Sironi A. Correlation between Molecular Packing and Optical Properties in Different Crystalline Polymorphs and Amorphous Thin Films of mer-Tris(8-hydroxyquinoline)aluminum(III) // J. Amer. Chem. Soc. 2000 - V. 122. P. 5147–5157.

6. Qingyang Fan; Changchun Chai; Qun Wei; Yintang Yang. Two Novel C3N4 Phases: Structural, Mechanical and Electronic Properties. Materials 2016. - V. 9, pp.427-445.

7. Bhisma Karki; Saddam Husain Dhobi; Kishori Yadav; Suresh Prasad Gupta; Jeevan Jyoti Nakarmi; Amrindra Pal. Comparative study of boron oxides crystal with different sources X-ray production sources (Cu, Ag, Mo, and Fe) // Materials Letters: X 2022 - V.13, P.100110(5).

УДК 538.911, 548.4, 548.73, 548.24

Борисенко Е.Б., Редькин Б.С., Ажгалиева А.С., Колесников Н.Н.

**ДВОЙНИКОВАНИЕ И СКОЛЬЖЕНИЕ ПРИ ДЕФОРМАЦИИ МОНОКРИСТАЛЛОВ CdWO<sub>4</sub>**<sup>1</sup>Борисенко Елена Борисовна, д.т.н., в.н.с. ИФТТ РАН [borisenk@issp.ac.ru](mailto:borisenk@issp.ac.ru)<sup>1</sup>Редькин Борис Сергеевич, к.т.н., с.н.с. ИФТТ РАН<sup>1</sup>Ажгалиева Адэля Сундетовна, м.н.с. ИФТТ РАН<sup>1</sup>Колесников Николай Николаевич, д.т.н., зам. директора по научной работе ИФТТ РАН<sup>1</sup> Институт физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна Российской академии наук

142432, РФ, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна 2

*Кристаллы CdWO<sub>4</sub> давно и широко используются в качестве материала для сцинтилляционных счетчиков в медицине, преимущественно в компьютерной томографии, а также в физике высоких энергий. Множество работ посвящено исследованию люминесцентных свойств этих кристаллов. Однако, очень мало сведений о дефектах структуры, в том числе, связанных с пластической деформацией. А такие дефекты могут оказывать заметное влияние на практически важные свойства вольфрамата кадмия. В работе впервые обнаружены и исследуются двойники деформации в кристаллах вольфрамата кадмия и скольжение при макродеформации монокристаллов CdWO<sub>4</sub>.*

*Ключевые слова: вольфрамат кадмия, пластическая деформация, механические двойники, ростовые дефекты.*

**TWINNING AND SLIP OF CdWO<sub>4</sub> SINGLE CRYSTALS DURING DEFORMATION**Borisenko E.B.<sup>1</sup>, Redkin B.S.<sup>1</sup>, Azhgalieva A.S.<sup>1</sup>, Kolesnikov N.N.<sup>1</sup><sup>1</sup>Osipyan Institute of Solid State Physics of the Russian Academy of Sciences, Academician Osipyan str., 2, Chernogolovka, 142432 Russia

*Cadmium tungstate, CdWO<sub>4</sub>, is widely used for a long time as a material for scintillating detectors in medicine, prevailing, in computer tomography, as well as in high energy physics. Many studies consider luminescent properties of these crystals. However, there are few publications concerning structural defects, which can influence practically important properties of cadmium tungstates. In this work strain induced twinning and slip during deformation of CdWO<sub>4</sub> single crystals are investigated.*

*Key words: cadmium tungstate, plastic deformation, deformation twins, in-grown defects.*

**1. Введение**

Моноклинные кристаллы CdWO<sub>4</sub> хорошо известны своими сцинтилляционными свойствами. Благодаря широкой запрещенной зоне, высокому разрешению, интенсивной внутренней люминесценции, малому времени распада и послесвечения, высокой радиационной стойкости, эти кристаллы широко используются для регистрации высокоэнергетических рентгеновских и гамма-лучей, а также как детекторы слабозаимодействующих частиц, что определило их применение в медицине, в компьютерной томографии и в физике высокоэнергетических частиц при синхротронном облучении [1-7]. В целом ряде работ подробно исследуется зонная структура [1], сцинтилляционные и люминесцентные свойства [2-7, 10], а также кристаллическая решетка, технология получения пленок и массивных кристаллов вольфрамата кадмия [5, 8-11]. В то же время, реальная структура кристаллов мало исследована. Есть данные о ростовых дефектах, так в [11] исследуются поры в кристаллах в CdWO<sub>4</sub> выращенных из расплава по методу Чохральского, наблюдаются ростовые дислокации одинакового типа в моноклинных кристаллах CdWO<sub>4</sub> и ZnWO<sub>4</sub> [11, 12]. Наблюдали полосы скольжения в плоскости (100) при микроиндентировании [13]. Было исследовано образование и распространение трещин при

охлаждении слитка [14] и при микроиндентировании в плоскостях (100) и (001) [13]. Отмечена анизотропия роста трещин, в частности, связанная с анизотропией коэффициента термического расширения. Качественно показано, что разрушение в CdWO<sub>4</sub> хрупкое. В связи с низкой трещиностойкостью [13], деформационные процессы и происходящие при этом структурные превращения в монокристаллах вольфрамов кадмия и цинка практически не изучены. В данной работе рассмотрены условия пластического деформирования кристаллов CdWO<sub>4</sub> и исследованы структурные элементы, обеспечивающие пластическую деформацию.

**2. Экспериментальные результаты и обсуждение**

Кристаллы диаметром 30 мм и до 60 мм длиной были выращены по методу Чохральского на воздухе, в платиновых тиглях. Направление роста было перпендикулярно плоскости скола (010). Шихту получали из солей аммония марки осч. Скорость вытягивания составляла 1-2 мм/ч, а скорость вращения 30-50 об/мин. Для получения кристаллов стехиометрического состава, проводили многократные переплавы оставшейся шихты, добавляя необходимое количество CdO, который испарялся при температурах выше 900°C в процессе роста и заполнял поры в растущем кристалле, как наблюдалось ранее [5, 11, 12]. Поэтому кристаллы вырастали сперва красного оттенка, затем желтого,

затем прозрачные, по мере приближения состава к стехиометрическому в течение циклов плавления и кристаллизации. (Рис. 1).



Рис. 1 Кристаллы вольфрамата кадмия разного состава. Количество Cd увеличивается справа налево, прозрачный кристалл ближе всего к стехиометрическому составу.

В прозрачных бесцветных кристаллах стехиометрического состава  $\text{CdWO}_4$  поры с преобладающим диаметром 20 мкм наблюдаются в центральной части образца на площади до  $1 \text{ мм}^2$  (Рис. 2а). В кристаллах с дефицитом кадмия, желтого или оранжевого оттенка, поры заметно вытянуты (Рис. 2б) и наблюдаются по всему диаметру кристалла.

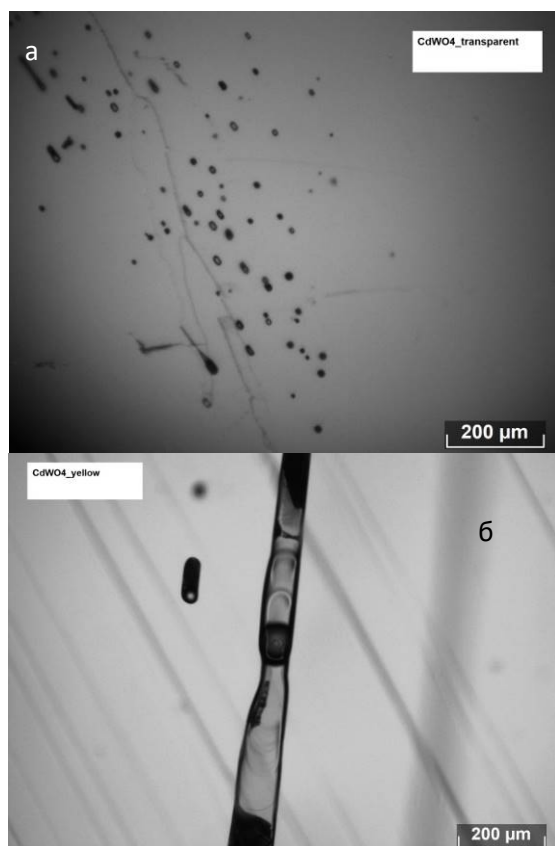


Рис. 2. Поры в выращенных кристаллах  $\text{CdWO}_4$ : а – кристалл стехиометрического состава, б – с дефицитом кадмия.

По данным энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, максимальный дефицит кадмия в наших кристаллах составлял менее  $1.25 \pm 0.38 \text{ ат}\%$ .

Для исследования элементов структуры, связанных с макропластической деформацией, кристаллы  $\text{CdWO}_4$  деформировали сжатием на испытательной машине Instron при температурах  $350^\circ\text{C}$  и  $600^\circ\text{C}$  вдоль оси перпендикулярной плоскости скола (010). Образцы представляли собой прямоугольные призмы. Грань, к которой прикладывали нагрузку, совпадает с плоскостью скола, а две другие, соответственно, (100) и (001). Ориентацию определяли с помощью лауэграмм и рентгеновской дифракционной съемки монокристаллов. Все выращенные кристаллы имели моноклинную решетку, пространственная группа  $P2/c$  (13) (01-089-7622 PDF-2), их плоскость скола (010) перпендикулярна оси роста. Угол между осями  $a$  и  $c$  на плоскости (010)  $\beta = 91.5^\circ$ .

В результате деформации сжатием до  $\varepsilon = 1.5\%$  при  $T = 350^\circ\text{C}$ , образец не разрушился, но стал непрозрачным, из-за деформационных дефектов структуры. Однако он частично сохранил спайность. На взаимно перпендикулярных гранях образца наблюдались следы двойников. Примеры таких следов показаны на Рис. 3.

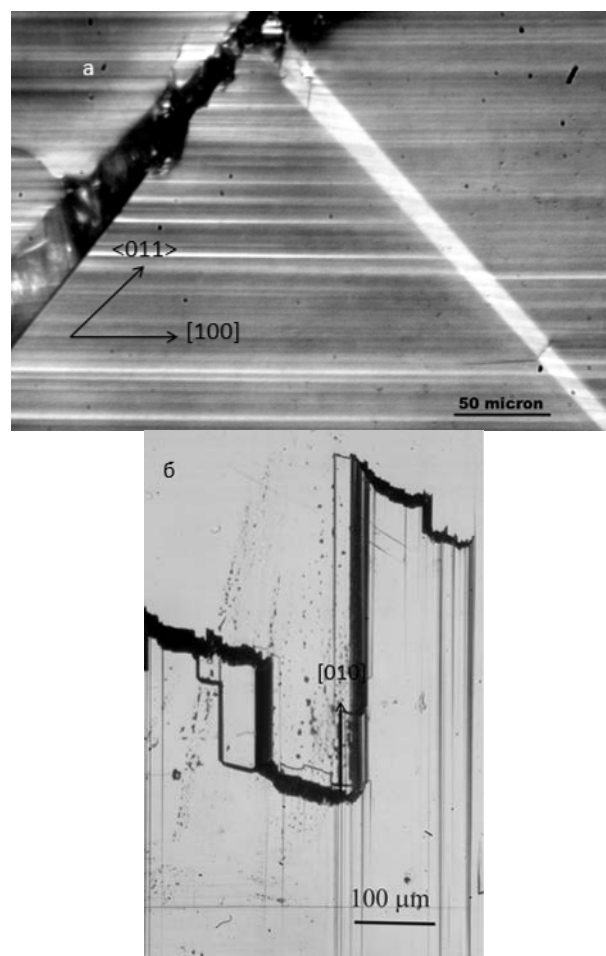


Рис. 3. Следы двойников на гранях деформированных кристаллов  $\text{CdWO}_4$ : а – грань (100), б – грань (001).

В результате пространственной реконструкции следов на гранях удалось восстановить расположение и типы двойников деформации в кристаллах вольфрамата кадмия. Следы клиновидных двойников на Рис. 3а соответствуют призматическим двойникам с плоскостью двойникования типа  $\{011\}$ . Тонкая структура пластин этих двойников показала, что двойникование происходит по закону:  $(100)$  исходная плоскость  $K_2$ ,  $(001)$  – плоскость двойника  $K_2'$ ,  $\{011\}$  – плоскость двойникования  $K_1$ . Индексы плоскостей двойникования этого типа двойников подтвердились с помощью рентгеновской дифракционной съемки деформированных кристаллов. Два других вида двойников – это двойники с плоскостью двойникования  $(010)$ , следы которых выходят в направлении  $[001]$  на грань  $(100)$  и в направлении  $\langle 100 \rangle$  на грани  $(001)$ , а также двойники, пластинки которых видны на поверхности при выходе на  $(001)$  (Рис.3б). Их плоскость двойникования  $(100)$ . Все эти двойники характерны для кристаллов моноклинной и триклинной сингоний [15]. Тот факт, что в исходно моноклинных кристаллах наблюдается механический двойник типа альбита, характерный для триклинных кристаллов, связан, вероятно, с небольшим искажением решетки, вызванным деформацией, с отклонением всех трех углов между осями от  $90^\circ$ .

Кривые деформации  $CdWO_4$  при указанных температурах отличаются резкими сбросами нагрузки, деформация сопровождается треском, что также свидетельствует в пользу преобладающего механизма деформации двойникованием.

*Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по гранту № 075-15-2021-1362 (договор № 8418.21.11) и Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках проекта по соглашению № 075-15-2021-709, уникальный идентификатор проекта RF-2296.61321X0037 (проведение контрольных измерений).*

*Авторы выражают благодарность Шахлевич О.Ф. за рентгеновский энергодисперсионный анализ, Симонову С.В. за рентгеноструктурный анализ, Орлову В.И. за деформацию образцов.*

#### Список литературы

1. Laasner R., G0W0 band structure of  $CdWO_4$  // J. Phys.: Condens. Matter **26** (2014) 125503 P. 1-6. doi:10.1088/0953-8984/26/12/125503
2. Nikl M., Scintillation detectors for X-rays // Meas. Sci. Technol. **17** (2006) P. R37-R54. doi:10.1088/0957-0233/17/4/R01 N.
3. Michail C., Koukou V., Martini N., Saatsakis G., Kalyvas, Bakas A., Kandarakis I., Fountos G., Panayiotakis G., Valais I., Luminescence efficiency of cadmium tungstate ( $CdWO_4$ ) single crystal for medical imaging applications // Crystals **10** (2020) 429, P.1-16. doi:10.3390/cryst10060429
4. Klarma W., Szczesniak T., Moszynski M., Iwanowska J., Swiderski L., Syntfeld-Kazuch A., Shlegel V.N., Vasiliev Ya.V., Galashov E.N., Properties of  $CdWO_4$  and  $ZnWO_4$  scintillators at liquid nitrogen temperature // Journal of Instrumentation **7** (2012) P03011, P. 1-8. doi:10.1088/1748-0221/7/03/P03011
5. Grynyov B., Ryzhikov V., Kim J.K., Jae M./ Scintillator crystals, radiation detectors and instruments on their base // Kharkiv 2004, 374 p. ISBN 966-02-3314-0
6. Rzhetskaya O.V., Spasskii D.A., Kolobanov V.N., Mikhailin V.V., Nagornaya L.L., Tupitsina I.A., Zadneprovskii, B.I. Optical and luminescent properties of  $CdWO_4$ ,  $CdWO_4:Mo$  single crystals // Optics and Spectroscopy **104**, No. 3 (2008) P. 366-373. doi: 10.1134/S0030400X08030090
7. Saatsakis G., Linardatos D., Ninos N., Valais S., Kalivas N., Bakas A., Kandarakis I., Fountos G., Panayiotakis G., Michail C., Temperature dependence of the luminescence output of  $CdWO_4$  crystal. Comparison with  $CaF_2:Eu$  // Proc. Structural Integrity **28** (2020) P. 971-977. doi: 10.1016/j.pristr.2020.11.071
8. Eranjaneya H., Chandrappa G. T., Selective synthesis of scheelite/perovskite  $CdWO_4$  nanoparticles: a mechanistic investigation of phase formation and property // J. Sol-Gel Sci. Technol. **85** (2018) P. 585-594. doi: 10.1007/s10971-017-4545-2
9. Atuchin V.V., Bekenev V.L., Borovlev Yu.A., Galashov E.N., Khyzhun O.Y., Kozhukhov A.S., Pokrovsky L.D., Zhdankov V.N., Low thermal gradient Czochralski growth of large  $MWO_4$  ( $M = Zn, Cd$ ) crystals, and microstructural and electronic properties of the  $(010)$  cleaved surfaces // Journal of Optoelectronics and Advanced Materials. **19**, No. 1-2 (2017) P. 86-90.
10. Ziluei H., Mojtahedzadeh Larijani M., Azimirad R., Ziaei F., Fabrication of an alpha particle counter: spin coated films of synthesized nanocrystalline cadmium // International Journal of Radiation Research. **15**, No. 4 (2017) P. 425 -430. doi: 10.18869/acadpub.ijrr.15.4.425
11. Nazarenko B.P., Baumer V.N., Dolzhenkova E.F., Kosmyna M.B., Structural defects in Czochralski-grown  $CdWO_4$  single crystals // Inorganic Materials **41**, No. 10 (2005) P. 1114-1117. doi: 0020-1685/05/4110-1114
12. Lim C.S., Growth parameters and formation of slip plane in  $ZnWO_4$  single crystals by the Czochralski method // Journal of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology **20**, No. 5 (2010) P. 202-206.
13. Johnson J., Findley K.O., Doty F.P., The deformation and the fracture behavior of the scintillating crystal cadmium tungstate // JOM **60** (2008) P. 56-58.
14. Sabharwal S.C., Sangeeta, Investigations on cracking in  $CdWO_4$  crystals // Journal of Crystal Growth **216** (2000) P. 535-537.
15. Xu C., Zhao S.-R., Li C., He X., Plagioclase twins in a basalt: an electron backscattered diffraction study // J. Appl. Cryst. **49** (2016) P. 2145-2154. https://doi.org/10.1107/S1600576716015739

УДК 544.032.53

Алисултанов М.Э., Абдурахмонов О.Э.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА И КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО СПЛАВА $Nd_{16}Fe_7B_8$

Алисултанов Марат Эханович – магистрант 1-го года обучения, кафедра наноматериалов и нанотехнологии; e-mail: alisultanov.marat@mail.ru.

Абдурахмонов Одилжон Эшмухаммад угли – аспирант 4-го года обучения, кафедра наноматериалов и нанотехнологии, e-mail: odilzhon.abdurakhmonov@mail.ru

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

*В статье представлено исследование кристаллической структуры наноструктурированного сплава  $Nd_{16}Fe_7B_8$ . Наноструктурированный сплав  $Nd_{16}Fe_7B_8$  был получен химическим методом, с помощью восстановительно-диффузионного процесса из наночастиц  $Nd_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Fe_3BO_6$ . Кристаллическую структуру и фазовый состав, полученного наноструктурированного сплава, исследовали методом рентгенофазового анализа. Полученный наноструктурированный сплав  $Nd_{16}Fe_7B_8$  имеет тетрагональную кристаллическую структуру.*

*Ключевые слова: кристаллическая структура, постоянные магниты, Nd-Fe-B,  $Nd_2Fe_{14}B$ , неодимовые магниты, магнитные наночастицы.*

## INVESTIGATION OF THE PHASE COMPOSITION AND CRYSTAL STRUCTURE OF THE NANOSTRUCTURED $Nd_{16}Fe_7B_8$ ALLOY

Alisultanov M.E., Abdurakhmonov O.E.

Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russian Federation

*The article presents a study of the crystal structure of the nanostructured  $Nd_{16}Fe_7B_8$  alloy. The nanostructured  $Nd_{16}Fe_7B_8$  alloy was obtained by chemical method, using a reduction-diffusion process from  $Nd_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Fe_3BO_6$  nanoparticles. The crystal structure and phase composition of the resulting nanostructured alloy were studied by X-ray phase analysis. The resulting nanostructured  $Nd_{16}Fe_7B_8$  alloy has a tetragonal crystal structure.*

*Keywords: crystal structure, permanent magnets, Nd-Fe-B,  $Nd_2Fe_{14}B$ , neodymium magnets, magnetic nanoparticles.*

### Введение

Редкоземельные постоянные магниты Nd-Fe-B, обладают сильной магнитной анизотропией. Постоянные магнитные материалы на основе Nd-Fe-B имеют широкий спектр технологических применений из-за сочетания высоких значений коэрцитивной силы и энергетического произведения (BH)<sub>max</sub> [1-4].

Неодимовые магниты широко используются в электродвигателях, электрических и гибридных транспортных средствах, мобильных и аудио устройствах, аппаратах МРТ, сепараторах, ветряных турбинах и т. д. [5-8]. Быстрый рост спроса на неодимовые магниты, обусловлен их применением в зеленой энергетике. Электродвигатели с постоянными магнитами Nd-Fe-B, как правило, обеспечивают лучшую индукцию, имеют малый вес, размер и генерируют больше энергии на единицу объема по сравнению с другими постоянными магнитами [9-11].

Исследование фазового состава и кристаллической структуры получаемого наноструктурированного сплава  $Nd_{16}Fe_7B_8$  является важной задачей, поскольку кристаллическая структура и фазовый состав определяют его магнитные характеристики.

### Экспериментальная часть

Для получения наноструктурированного сплава  $Nd_{16}Fe_7B_8$  использовали восстановительно-диффузионный процесс. С помощью восстановительно-диффузионного процесса с последующей промывкой из наночастиц  $Nd_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Fe_3BO_6$  с помощью  $CaH_2$  был получен наноструктурированный сплав  $Nd_{16}Fe_7B_8$ . Далее фазовый состав и структуру наноструктурированного сплава  $Nd_{16}Fe_7B_8$  исследовали с помощью рентгенофазового анализа. Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов выполнялся на рентгеновском дифрактометре D2 PHASER (Bruker-AXS, Германия). Источником рентгеновского излучения являлась рентгеновская трубка с медным анодом (излучение  $CuK\alpha$ ). Режим съемки – 30кВ и 10мА.

Для увеличения интенсивности первичного пучка и его частичной монохроматизации и коллимации в плоскости дифракции использовали зеркало Гебеля. Режим измерения: геометрия параллельного пучка, схема 2 $\theta$ - $\varphi$ , шаг 0,01°, время накопления 0,3 с на точку. Обработку экспериментальных кривых проводили 61 с помощью специализированного программного обеспечения EVA (BrukerAXS, Германия). Пробоподготовка образца для РФА заключалась в нанесении тонкого слоя образца на поверхность кремниевой низкофононой кюветы. Условия съемки образцов:  $CuK\alpha$ , Ni-фильтр, E = 30 кВ, t = 0,3 точка,



шаг=0,02.

Методика подготовки проб: порошки помещались в пластиковую кювету, слой порошка выравнивался по высоте кюветы, после чего производилась съемка в указанном диапазоне углов  $2\theta$  без вращения кюветы. Время съемки одного образца в зависимости от диапазона углов составляло от 15 до 25 минут.

Для определения состава полученных порошков была использована программа Match! с применением базы данных MatchRefDBInfo и с помощью библиотеки JCPDS-ICDD.

### Обсуждение результатов

На рисунке 1 представлена дифрактограмма наноструктурированного сплава  $Nd_{16}Fe_{76}B_8$ . По данным JCPDS №96-154-0078 образец состоит из фазы  $Nd_2Fe_{14}B$ . Результаты РФА подтверждают чистоту синтезированной магнитотвердой фазы  $Nd_2Fe_{14}B$ .

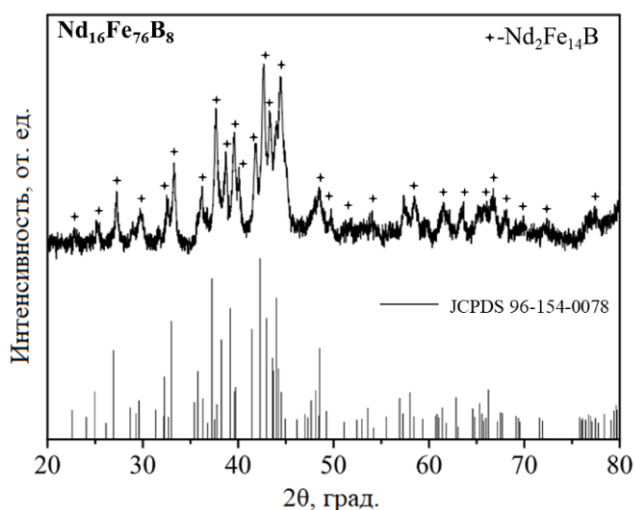


Рисунок 1. Дифрактограмма наноструктурированного сплава  $Nd_{16}Fe_{76}B_8$ . Фаза  $Nd_2Fe_{14}B$  - JCPDS №96-154-0078

По результатам РФА, с помощью программ FullProff и Vesta, была дополнительно изучена кристаллическая структура наноструктурированного сплава  $Nd_{16}Fe_{76}B_8$ .

Элементарная ячейка тетрагональной структуры фазы  $Nd_2Fe_{14}B$  построенная в программе Vesta, значения получены из уточненных кристаллографических параметров дифрактограммы наноструктурированного сплава  $Nd_{16}Fe_{76}B_8$  и JCPDS №96-154-0078 в программе FullProff. На рисунке 2 показано, что ячейка  $Nd_2Fe_{14}B$  состоит из четырех слоев, состоящих из 68 атомов с тетрагональной структурой  $P4_2/mnm$ . Атомы Nd располагаются в трех слоях элементарной ячейки, верхнем, среднем и нижнем, по четыре атома в каждом слое.

Расстояние между верхними и нижними атомами Nd составляет  $6,16 \text{ \AA}$ . Ближайшее расстояние между атомами Nd и Fe составляет  $3,11 \text{ \AA}$ , а расстояние между атомами Fe и B —  $2,10 \text{ \AA}$ . Атомы бора были внедрены в центр октаэдра атомов Nd и Fe как показано на рисунке 2а. Расстояние между атомами

Nd в промежуточном слое элементарной ячейки составляет  $3,06 \text{ \AA}$ . Атом B находится в центре 8 атомов железа. Расстояние между атомами Fe и B составляет  $2,10 \text{ \AA}$ , а расстояние между атомами Nd и B —  $2,91 \text{ \AA}$ .

Атом B обеспечивает магнитное обменное взаимодействие между атомами Nd и Fe, что позволяет стабилизировать структуру. Кроме того, расстояние между Fe и ближайшим соседним атомом Fe также влияет на магнитный момент  $Nd_2Fe_{14}B$ . Кратчайшие расстояния между Fe и окружающими его атомами Fe в структуре ячейки составляют  $2,39$  и  $2,49 \text{ \AA}$ .

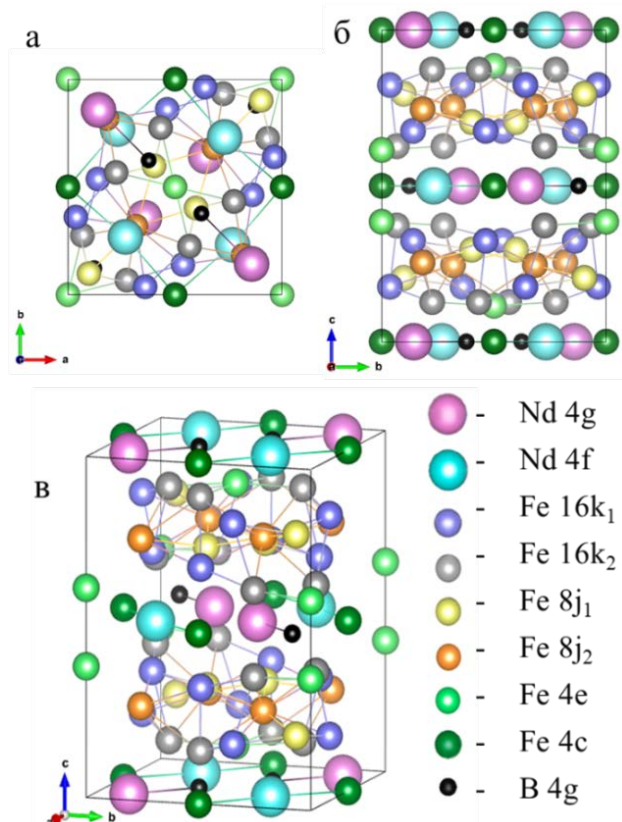


Рисунок 2. Элементарная ячейка тетрагональной структуры  $Nd_2Fe_{14}B$ : а - вид сверху, б - вид с боку и в - трехмерная ячейка

Атомы Fe в  $Nd_2Fe_{14}B$  расположены в шести позициях:  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $j_1$ ,  $j_2$ ,  $e$  и  $c$ . Два типа позиций занимают атомы Nd –  $f$  и  $g$ , и один тип позиций атомы бора –  $g$ .

### Заключение

Было установлено, что наноструктурированный сплав  $Nd_{16}Fe_{76}B_8$  содержит только фазу  $Nd_2Fe_{14}B$  и имеет тетрагональную кристаллическую структуру с пространственной группой  $P4_2/mnm$ .

### Список литературы

1. Abdurakhmonov O.E., Yurtov E.V., Savchenko E.S., Savchenko A.G. Chemical synthesis and research nanopowder of magnetic hard alloy  $Nd_{15}Fe_{78}B_7$  //

- Journal of Physics Conference Series. 2020. Т. 1688. № 1. С. 012001-1-012001-6.
2. Coey J.M.D. Magnetism and magnetic materials. Cambridge University Press. 2009. P. 633.
  3. Skomski, R. Permanent Magnets: History, Current Research, and Outlook // Springer Series in Materials Science, 2016. P. 359–395.
  4. Абдурахмонов О.Э., Алисултанов М.Э., Вертаева Д.А., Мурадова А.Г. Исследование влияния температуры отжига на кристаллизацию наночастиц  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , синтезированных методом осаждения // Журнал неорганической химии. 2022. Т. 67. № 7. С. 1032–1038.
  5. Алисултанов М.Э., Вертаева Д.А., Абдурахмонов О.Э. Мурадова А. Г. Разработка химического метода синтеза наноструктурированного сплава  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  // XXIII Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке». 2022. С. 345-346.
  6. Абдурахмонов О.Э., Алисултанов М.Э., Вертаева Д.А., Шарапаев А.И., Мурадова А.Г. Химический метод синтеза нанопорошков  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  // Химическая промышленность сегодня. 2022. Т. 1. С. 14-25.
  7. Абдурахмонов О.Э., Юртов Е.В., Савченко А.Г., Савченко Е.С. Химический синтез и исследование нанопорошков магнитотвёрдого сплава  $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{78}\text{B}_7$  // Сб. тез. докл. VII Всероссийская конференция по наноматериалам «НАНО 2020» Москва, 2020. С. 197-198.
  8. Deheri P.K., Swaminathan V., Bhame S. D., Liu Z., Ramanujan R.V. Sol–Gel Based Chemical Synthesis of  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  Hard Magnetic Nanoparticles // Chem. Mater. 2010. Vol. 22. № 24. P. 6509–6517.
  9. Алисултанов М.Э., Абдурахмонов О.Э., Юртов Е.В., Савченко Е.С., Савченко А.Г. Механохимический синтез и исследование магнитных нанопорошков  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  // Сб. научн. трудов «Успехи в химии и химической технологии». 2020. Т. XXX IV. № 10. С. 60-63.
  10. Абдурахмонов О.Э., Алисултанов М.Э., Юртов Е.В. Химический синтез наноструктурированного магнитотвердого сплава системы  $\text{Nd-Fe-B}$  // Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий». Труды Кольского Научного центра 2021 №2 (12). С. 11-13.
  11. Алисултанов М.Э., Абдурахмонов О.Э., Юртов Е.В. Химический синтез магнитотвердых нанопорошков  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  // Сб. научн. трудов «Успехи в химии и химической технологии». 2021. Т. XXX V. № 9. С. 9-11.

УДК 548.73, 548.4, 616-073.756.8

Анисимов Н.П., Золотов Д.А., Бузмаков А.В., Дьячкова И.Г., Асадчиков В.Е., Ширяев А.А.

## ИССЛЕДОВАНИЕ РОСТОВЫХ ДЕФЕКТОВ В СИНТЕТИЧЕСКИХ АЛМАЗАХ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ТОПО-ТОМОГРАФИИ

Анисимов Николай Петрович – магистрант 1-го года обучения кафедры оптики, спектроскопии и физики наносистем; Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Россия, Москва, 119991, Ленинские горы, д. 1; [anisimov.np17@physics.msu.ru](mailto:anisimov.np17@physics.msu.ru)

Золотов Денис Александрович – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник; ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, 119333, Москва, Ленинский проспект, дом 59.

Бузмаков Алексей Владимирович – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник; ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, 119333, Москва, Ленинский проспект, дом 59.

Дьячкова Ирина Геннадьевна – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник; ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, 119333, Москва, Ленинский проспект, дом 59.

Асадчиков Виктор Евгеньевич – доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник; ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, 119333, Москва, Ленинский проспект, дом 59.

Ширяев Андрей Альбертович – доктор химических наук, главный научный сотрудник; ИФХЭ РАН, Москва, Ленинский проспект, 119071, дом 31, корпус 4.

*В работе с применением лабораторного источника рентгеновского излучения исследовались синтетические монокристаллы алмаза кубооктаэдрического габитуса, выращенные методом HPHT вблизи линии равновесия алмаз-графит. Получены двумерные и трехмерные дифракционные изображения в геометрии Лауэ пучков ростовых дислокаций. Проведен качественный анализ расположения таких линейных дефектов.*

*Ключевые слова: томография, синтетические алмазы, топо-томография, ростовые дефекты.*

## THE STUDY OF GROWTH DEFECTS IN SYNTHETIC DIAMONDS USING X-RAY TOPO-TOMOGRAPHY

Anisimov N.P.<sup>1,2</sup>, Zolotov D.A.<sup>2</sup>, Buzmakov A.V.<sup>2</sup>, Dyachkova I.G.<sup>2</sup>, Asadchikov V.E.<sup>2</sup>, Shiryaev A.A.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation.

<sup>2</sup> FSRC Crystallography and Photonics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation.

<sup>3</sup> Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation.

*Growth dislocations in single-crystal cuboctahedral synthetic diamonds grown by HPHT method are investigated using a laboratory X-ray source. Two- and three-dimensional diffraction images in the Laue geometry of growth dislocation bundles have been obtained. The spatial arrangement of such linear defects is analyzed.*

*Keywords: tomography, synthetic diamonds, topo-tomography, growth defects.*

### Введение

Благодаря своим уникальным физическим свойствам алмаз является перспективным материалом с точки зрения физики полупроводников. Так, существует возможность создания на базе алмазных подложек полупроводниковых элементов, которые по многим своим параметрам превосходят ныне существующие устройства на основе кремния [1]. Однако это требует совершенствования технологии выращивания алмаза и контроля качества получаемых кристаллов.

В данной работе представлены результаты, связанные с изучением пространственного распределения линейных дефектов в кубооктаэдрических монокристаллах синтетических алмазов, выращенных в лабораторных условиях методом HPHT (от англ. High Pressure and High Temperature). Исследование проводилось с помощью методов рентгеновской топографии и топо-томографии на лабораторном источнике рентгеновского излучения. Образцы характеризовались ярко выраженными кубическими гранями {100}. Исследовались три образца весом 2.48, 3.09 и 4.69 карата, которые здесь и далее обозначены буквами А, В и С соответственно.

### Экспериментальная часть

Исследование ростовых дефектов проводилось на экспериментальной установке для рентгеновской топо-томографии, представляющей модифицированный лабораторный микротомограф [2]. В качестве источника излучения была выбрана рентгеновская трубка с молибденовым анодом (характеристическое  $\text{MoK}_{\alpha 1}$ -излучение,  $\lambda = 0.709 \text{ \AA}$ ). Изучаемый образец выставлялся таким образом, чтобы ось вращения гониометра была параллельна выбранному вектору дифракции  $h[111]$ , а угол между образцом и падающим пучком был равен углу Брэгга, отсчитываемому в плоскости, перпендикулярной плоскости детектора (в данном случае  $\theta_{\text{В}} = 9.916^\circ$ ). Для регистрации топограмм использовался двумерный ПЗС-детектор с разрешением 9 мкм. Угловое перемещение гониометра осуществлялось с помощью шагового двигателя, в диапазоне от  $0^\circ$  до  $360^\circ$ , с шагом  $\phi = 2^\circ$ . Необходимое время экспозиции составило 5 минут.

В результате проведения серии экспериментов были получены наборы рентгеновских топограмм для каждого из образцов. Картина распределения

дефектов для всех кристаллов оказалось очень похожей (рис. 1).

Реконструкцию по полученным экспериментальным данным проводили с помощью алгебраического метода SIRT [3]. Он основан на решении системы линейных уравнений методом последовательных приближений, вычисляемых (при восстановлении структуры объекта) проекций к экспериментальным. Для численного решения использовали набор библиотек ASTRA Tomography Toolbox [4], позволяющий описать геометрию проведенного эксперимента.

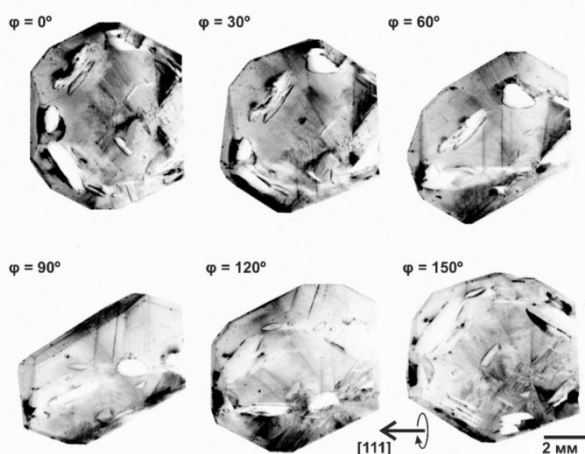


Рис. 1. Рентгеновские топограммы для образца С с угловым шагом в 30 градусов. Стрелка на рисунке показывает направление вектора дифракции  $[111]$ , вокруг которого образец вращается на угол  $\varphi$ .

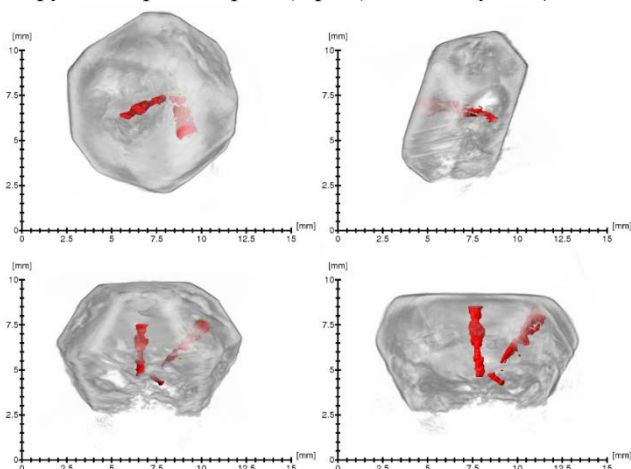


Рис. 2. Результат реконструкции образца С. Красным выделены пучки дислокаций.

В результате процедуры реконструкции были получены 3D-модели образцов (рис. 2). Красным цветом обозначены дефекты, которые удалось выделить из 3D-модели.

Дислокации развивались в направлении роста кристалла 100 (рис. 3). Видны два пучка дислокаций: один перпендикулярен плоскости роста 100, другой составляет с ней угол  $\sim 54^\circ$ . Такая картина распределения дефектов оказалась характерна для всех исследуемых в работе образцов. Исходя из значений углов, можно предположить, что центральный пучок дислокаций принадлежит семейству плоскостей типа  $\{010\}$ , тогда как

отклоняющийся пучок залегает в плоскости типа  $\{111\}$ . Ранее похожие результаты были получены в работах [5-6], где наличие дислокационных пучков в образцах связывают с несовершенством кристалла, используемого в качестве затравки при выращивании. Видно, что оба пучка выходят из единого центра, в котором предположительно находился этот затравочный кристалл (рис. 3).

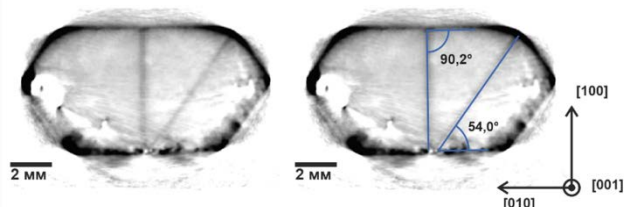


Рис. 3. Слой, перпендикулярный плоскости роста кристалла 100. Образец С массой 4.69 карата. На снимке видны два пучка дислокаций: центральный и побочный.

### Заключение

Таким образом, анализ полученных результатов позволил описать характер распределения и пространственную конфигурацию линейных дефектов в изучаемых образцах синтетического алмаза. Так, было установлено, что присутствие дислокационных пучков в образцах наиболее вероятно может быть связано с присутствием линейных дефектов в кристаллической затравке. Результаты данной работы можно будет использовать в дальнейших исследованиях для получения количественной информации о полях деформации вокруг линейных дефектов.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках проведения исследований по Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН в части обработки экспериментальных данных, в рамках задания Минобрнауки России Грант №075-15-2021-1362 в части рентгеновских исследований.

### Список литературы

1. Makoto Kasu. Diamond epitaxy: Basics and applications // Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials. 2016. N 2. P. 317-328.
2. Zolotov D. A. et al. Unusual X-Shaped Defects in the Silicon Single Crystal Subjected to Four-Point Bending // JETP Letters. 2021. N 3. P. 149-154.
3. Andersen A.H. Kak A.C. // Ultrason. Imag. 1984. N 6. С. 81.
4. W. van Aarle et al. Fast and Flexible X-ray Tomography Using the ASTRA Toolbox // Optics Express. 2016. N 22. P. 25129-25147.
5. Sumiya H. Tamasaku K. Large defect-free synthetic type IIa diamond crystals synthesized via high pressure and high temperature // Japanese journal of applied physics. 2012. N 9. P. 090102.
6. Sumiya H. Toda N., Satoh S. Development of high-quality large-size synthetic diamond crystals // SEI TECHNICAL REVIEW-ENGLISH EDITION. 2005. N 60. P. 10.

УДК 539.26:548.73

Астафьев С.Б., Янусова Л.Г.

## ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДОВ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ ОПТИМИЗАЦИИ ДЛЯ АНАЛИЗА ЧАСТИЧНО УПОРЯДОЧЕННЫХ И СЛОИСТЫХ НАНОСТРУКТУР ПО ДАННЫМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ

Астафьев Сергей Борисович, к.ф.-м.н., с.н.с., Янусова Людмила Германовна, к.ф.-м.н.;  
Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН  
119333, Россия, Москва, Ленинский проспект, дом 59, e-mail: yanusova@crys.ras.ru

*В статье предложены алгоритмы применения методов математической оптимизации для решения задач исследования наноструктур по данным дифракции рентгеновского и синхротронного излучений, позволяющие повысить эффективность нахождения экстремальных значений. Алгоритмы носят универсальный характер, что позволяет использовать их в различных областях вычислительной физики. Построена целевая функция, осуществляющая наилучшее приближение модельной кривой к экспериментальной. Приведен пример успешного применения алгоритма для решения обратной задачи рефлектометрии для жидкокристаллической пленки блочного дендримера.*

*Ключевые слова: дифракционные методы, рентгеновская рефлектометрия, математическая оптимизация, наносистемы.*

## FEATURES OF THE APPLICATION OF MATHEMATICAL OPTIMIZATION METHODS FOR THE ANALYSIS OF PARTIALLY ORDERED AND LAYERED NANOSTRUCTURES BASED ON X-RAY DIFFRACTION DATA

Astaf'ev S.B., Yanusova L.G. Shubnikov Institute of Crystallography of Federal Scientific Research Centre "Crystallography and Photonics" of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

*The article discusses algorithms for applying mathematical optimization methods to solve the problems of studying nanostructures based on X-ray and synchrotron radiation diffraction data are proposed, which make it possible to increase the efficiency of finding extreme values. Algorithms are universal in nature, which allows them to be used in various fields of computational physics. An objective function is constructed that provides the best approximation of the model curve to the experimental one. An example of a successful application of the algorithm for solving the inverse problem of reflectometry for a liquid crystal film of a block dendrimer is given.*

*Keywords: diffraction methods, X-ray reflectometry, mathematics optimization, nanosystems.*

В работе предложены некоторые алгоритмы применения методов математической оптимизации для решения задач исследования наноструктур по данным дифракции рентгеновского и синхротронного излучений. Алгоритмы носят универсальный характер, что позволяет использовать их в различных областях вычислительной физики как в составе существующих пакетов программ так и в оригинальных авторских разработках.

Одним из важнейших первичных результатов исследования физического явления или процесса является какая-либо экспериментально измеряемая функциональная зависимость, представимая, как правило, графически в виде кривой. В качестве исходных данных в рефлектометрических исследованиях выступает кривая угловой зависимости интенсивности зеркального рассеяния зондирующего излучения от исследуемого объекта — рефлектометрическая кривая. Обратная задача заключается в нахождении профиля электронной плотности вещества на основе экспериментальной кривой рассеяния [1].

Для решения обратной задачи рефлектометрии необходимо выявить строение пленки, рассеяние от которой и приводит к виду этой кривой. Существует большое количество как модельных так и безмодельных методов и подходов к решению задачи

[1]. В данной работе использовался распространенный метод подгонки экспериментальной кривой рассеяния теоретически рассчитанной для ступенчатой модели профиля плотности. Базовым методом расчета интенсивности служил рекуррентный метод Парратта [2].

Объектом исследования выступала пленка из нескольких слоев жидкокристаллических G-2 блочных дендримеров со смешанными алифатическими и мезогенными концевыми группами [3]. Рентгеновская рефлектометрическая кривая (зависимость интенсивности зеркального рассеяния от угла скольжения  $q_z$ ) для G2-дендримера приведена на Рис. 1. Зависимость имеет довольно сложную форму, определяемую как внутренней структурой пленки так и особенностями взаимодействия с зондирующим излучением. На кривой рассеяния выделяются начальная угловая область полного внешнего отражения (ПВО), характерные брэгговские пики, возникающих из-за блочно-периодического строения ЖК-пленки, и осцилляции Киссига, определяемые общей толщиной [4]. При этом наблюдается общее монотонное френелевское падение интенсивности отражения с увеличением угла скольжения, которое составляет приблизительно 6-7 порядков величины [1].

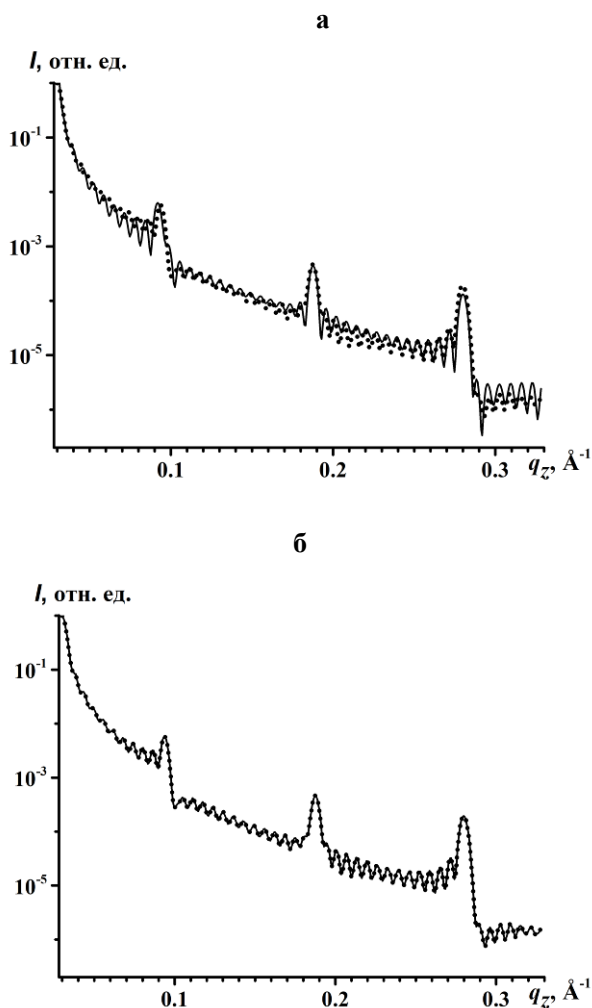


Рис. 1. — Экспериментальная кривая интенсивности зеркального рентгеновского рассеяния от угла скольжения  $q_z$  пленки блочного G2-дендримера (пунктирная линия) - а, б и результаты подгонки (сплошная линия) методом отжига рефлектометрической кривой с использованием функционалов (1) - а и (3) - б.

Процедура нахождения электронного профиля плотности пленки сводится к минимизации определенного функционала (целевой функции), зависящего от параметров конструируемой модели и экспериментально наблюдаемой интенсивности рассеяния.

Наиболее часто используемой целевой функцией в задачах настройки математических моделей на реальные данные является функционал, представляющий собой сумму квадратов отклонений (невязок), рассчитанной величины от экспериментально наблюдаемой. Такой функционал представляет собой критерий качества решения метода наименьших квадратов [5]:

$$F = \frac{1}{(2\sqrt{N})} \sum_1^N (I_i^{exp} - I_i^{calc})^2 \quad (1)$$

здесь  $I_i^{exp}$  – экспериментально наблюдаемая величина интенсивности рассеяния,  $I_i^{calc}$  – интенсивность рассчитанная методом Паррэтта [2],  $N$  – число экспериментальных точек.

Таким образом ищется минимальное значение функции (1) (которое является в данном случае нулем). Параметры модели пленки, приводящие к значениям  $\{I_i^{exp}\}$  и будут решением обратной задачи рефлектометрии.

На практике устойчивое адекватное решение, минимизируя функционал (1), получить весьма проблематично. Это обусловлено рядом причин. Во-первых, одна из них – это указанная выше разница в величинах интенсивности начального и конечного угловых диапазонов. Эта разница составляет 6-7 порядков величины, что практически исключает возможность учета вкладов в сумму (1) интенсивностей в области больших углов. Другая важная причина – это сложнейшая форма кривой интенсивности рассеяния (Рис. 1), на вид которой дополнительно влияют зашумленность данных и ошибки измерения. Первую сложность – масштаб величин можно частично учесть демпфированием – формальной заменой величин интенсивностей их логарифмами:

$$F = \frac{1}{(2\sqrt{N})} \sum_1^N (\ln I_i^{exp} - \ln I_i^{calc})^2 \quad (2)$$

Вопрос же подгонки кривой сложной формы остается проблемой при использовании указанных функционалов (1)-(2).

Для разрешения этой проблемы предложен функционал специального вида, который реализован в пакете BARD (Basic Analysis of xRay Diffraction) [6] для дальнейшего использования в прикладных задачах минимизации при исследовании веществ с помощью методов рентгеновской дифракции.

Обозначим через  $r_i$  отношение расчетной и измеренной интенсивности в  $i$ -ой точке и введем следующий функционал  $F_{BARD}$ :

$$r_i = I_i^{calc} / I_i^{exp} \quad (3.1)$$

$$f_i = \begin{cases} (1 - r_i)^2 & \text{при } r_i > 1 \\ (1 - 1/r_i)^2 & \text{при } r_i < 1 \end{cases} \quad (3.2)$$

$$F_{BARD} = \sum_i^N \{f_i\} \quad (3.3)$$

В функционале  $F_{BARD}$  (3) предусмотрены большие штрафы в случае если вычисляемые значения существенно отличаются от измеряемых величин, то есть подгоняемая кривая отклоняется от формы оригинальной. Это условие является достаточно жестким, что заставляет даже минимизаторы, основывающиеся на стохастическом методе выбора текущей точки принимать «правильные» решения. Также важно отметить, что введение относительной величины  $r_i$  (3.1) позволяет избежать описанной выше несоразмерности вкладов величин невязок, вычисленных в различных угловых областях, тем самым приближая кривую целиком к искомой зависимости на всем исследуемом диапазоне.

Рассмотрим применение модифицированного функционала в задаче нахождения электронного профиля плотности пленки по реальным

экспериментальным данным. Источником служили рефлектометрические данные пленки блочного G2-дендримера [3]. На Рис. 1а, 1б приведены результаты подгонки методом отжига рефлектометрической кривой рассеяния от этой пленки с использованием двух функционалов (1) и (3). Видно, что решение на основе модифицированного функционала  $F_{BARD}$  (3) дает результат, наилучшим образом приближенный к экспериментальной зависимости. И, как следствие, определяемый профиль электронной плотности исследуемой пленки оказывается соответствующим всем ее структурным параметрам. Но этот вопрос и его обсуждение остается за рамками данной работы.

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

#### Список литературы

1. *Daillant J., Gibaud A.* (eds.) X-ray and Neutron Reflectivity: Principles and Applications. Lect. Notes Phys. 770, Springer, Berlin Heidelberg, 2009, 348 P. DOI: 10.1007/978-3-540-88588-7.
2. *Parratt L.G.* // Phys. Rev. 1954. V. 95. P. 359. DOI: 10.1103/PhysRev.95.359
3. *B.I. Ostrovskii I, S.N. Sulyanov I, N.A. Boiko, V.P. Shibaev, S.B. Astaf'ev, L.G. Yanusova, and W.H. de Jeu.* // Eur. Phys. J. E. 2013. V. 36: P. 134. DOI: 10.1140/epje/i2013-13134-8
4. *Алиханов А.И.* // Проблемы новейшей физики. Л.; М.: Гос. техн.-теоретич. изд-во, 1933. Вып. III. С. 5.
5. *Ф. Гилл, Ю. Мюррей, М. Райт.* // Практическая оптимизация. М.: Мир, 1985. 509 с.
6. *Астафьев С.Б., Щедрин Б.М., Янусова Л.Г.* // Кристаллография. 2012, Т. 57, № 1, С. 141.

УДК 548.55, УДК 548.4, УДК 54.062, УДК 532.785

Баскакова С.С., Маноменова В.Л., Руднева Е.Б., Волошин А.Э.

**ИЗУЧЕНИЕ РЕАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛОВ KDP, ВЫРАЩЕННЫХ В ПРИСУТСТВИИ ПРИМЕСИ  $Fe^{3+}$  ПРИ СВЕРХВЫСОКОМ ПЕРЕСЫЩЕНИИ**

Баскакова Светлана Сергеевна, младший научный сотрудник

Маноменова Вера Львовна, кандидат химических наук, старший научный сотрудник

Руднева Елена Борисовна, кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник

Волошин Алексей Эдуардович, доктор физико-математических наук, заместитель директора по научной работе

Институт кристаллографии им А.В.Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, 119333, Москва,

Россия, Ленинский пр-т, 59

SvetlBaskakova@yandex.ru

*Получена серия кристаллов KDP в присутствии примеси  $Fe^{3+}$  в различных температурных и гидродинамических условиях при сверхвысоком пересыщении. Благодаря исследованию зависимости эффективных коэффициентов распределения примеси в секторах призмы и пирамиды от пересыщения раствора установлено, что рост пересыщения приводит к большей концентрации примеси в кристалле. Методом рентгеновской топографии выявлено, что рост в условиях постоянного пересыщения и реверсивного перемешивания раствора способствует снижению секториальной и вициальной неоднородностей. Получены спектры пропускания кристаллов, содержащих различную концентрацию  $Fe^{3+}$ . Показано, что коротковолновой край полосы поглощения сектора  $\{100\}$  может регулироваться различным содержанием  $Fe^{3+}$ .*

*Ключевые слова: водорастворимые кристаллы, примесь, рентгеновская топография, дефекты*

**STUDY OF THE REAL STRUCTURE OF KDP CRYSTALS GROWN IN THE PRESENCE OF  $Fe^{3+}$  IMPURITY AT ULTRAHIGH SUPERSATURATION**

Baskakova S.S., Manomenova V.L., Rudneva E.B., Voloshin A.E.

Shubnikov Institute of Crystallography of Federal Scientific Research Centre "Crystallography and Photonics" of Russian Academy of Science, Moscow, Russia

*A series of KDP crystals was obtained in the presence of  $Fe^{3+}$  impurity under various temperature and hydrodynamic conditions. Due to the study of the dependence of the effective impurity distribution coefficients in the sectors of the prism and pyramid on the supersaturation of the solution, it was found that an increase in supersaturation leads to a higher impurity concentration in the crystal. Using X-ray topography, it was revealed that growth under conditions of constant supersaturation and reverse mixing of the solution contributes to a decrease in sectorial and vicinal inhomogeneities. The transmission spectra of crystals containing various concentrations of  $Fe^{3+}$  have been obtained. It has been shown that the short-wavelength edge of the  $\{100\}$  sector absorption band can be controlled by different  $Fe^{3+}$  contents.*

*Keywords: water-soluble crystals, impurity, X-ray topography, defects*

**Введение**

Кристалл дигидрофосфата калия (KDP), как и другие кристаллы группы KDP, широко применяется в нелинейной оптике и лазерной технике для изготовления модуляторов света, световых затворов и преобразователей частоты лазерного излучения. Кроме того устойчивость соединения дигидрофосфата калия в широком температурном интервале, его высокая растворимость в воде, простота выращивания и обработки кристаллов KDP на протяжении многих лет делали их удобными модельными объектами для исследования процессов роста из раствора.

Известно, что грани призмы  $\{100\}$  и пирамиды  $\{101\}$  кристалла KDP по-разному захватывают примесные ионы [1-3]. Исследования атомной структуры поверхности граней кристалла KDP объяснили это явление: было обнаружено, что поверхность граней призмы электронейтральна, т.к. образована как катионами калия, так и фосфат – анионами, тогда как поверхность граней пирамиды положительно заряжена, поскольку образована только катионами  $K^+$  [4]. Адсорбированные ионы  $Me^{3+}$ , являющиеся одной из основных сопутствующих

примесей в KDP, образуют неподвижные стопоры, так называемый частокол Кабрера – Вермили, и тормозят движение ступеней роста на гранях  $\{100\}$  [5]. Таким образом, для секторов призмы кристалла KDP зависимость скорости движения ступеней ( $v$ ) от пересыщения раствора ( $\sigma$ ) характеризуется существованием так называемой «мертвой зоны»  $\sigma < \sigma_d$  и критическим пересыщением  $\sigma_d$ . В пределах «мертвой зоны» ступень практически неподвижна, а при достижении некоторого критического значения  $\sigma^*$  скорость движения ступени резко возрастает. Дальнейшее увеличение пересыщения приводит к линейному характеру зависимости  $v=f(\sigma)$ . В [6] при помощи интерференционной микроскопии исследовано влияние катионов  $Fe^{3+}$  на движение ростовых ступеней граней призмы кристалла KDP. Анализ полученных кинетических кривых для концентраций  $Fe^{3+}$  от 0 до 7 ppm в растворе показал, что при малых концентрациях примеси пороговые значения пересыщения ( $\sigma_d$  и  $\sigma^*$ ) линейно возрастают с ростом концентрации  $Fe^{3+}$  в растворе [6].

В [7] при помощи АСМ проводились исследования морфологии поверхности и кинетики роста граней



{100} кристаллов KDP из водных растворов с концентрацией  $\text{Fe}^{3+}$  от 0 до 30 ppm. Было обнаружено, что при высоком содержании  $\text{Fe}^{3+}$  в растворе (~30 ppm) морфология поверхности в области пересыщения  $\sim\sigma^*$  качественно меняется: вместо образования макроступеней, наблюдаемом при малых концентрациях  $\text{Fe}^{3+}$ , обнаружено возникновение и движение так называемых сверхступеней, состоящих из сотен элементарных ступеней, высота которых может достигать 1500 нм. Эти морфологические изменения, несомненно, должны повлиять на захват растущей гранью примесных атомов и, следовательно, на особенности реальной структуры кристаллов KDP, выращенных из растворов с высокой концентрацией  $\text{Fe}^{3+}$ . Между тем процесс образования дефектов в высоко легированных водорастворимых кристаллах ранее не был изучен из-за трудностей, связанных с созданием условий для стабильного роста этих кристаллов при высоких пересыщениях. Целью данной работы было выращивание кристаллов KDP:  $\text{Fe}^{3+}$  из растворов с высоким содержанием  $\text{Fe}^{3+}$  в различных температурных и гидродинамических режимах и исследование их реальной структуры.

#### Методика эксперимента

Для синтеза растворов использовали дигидрофосфат калия квалификации ос.ч. и тридистиллированную воду. Среднее значение водородного показателя растворов составляло  $\text{pH}=4,0\pm 0,1$ , значения температуры насыщения растворов варьировались от 53,5 до 67,6 °С. Предварительный расчет составов равновесных растворов проводили по формуле [8]:

$$c = 12.79 + 0.25 \cdot t + 0.00182 \cdot t^2 - 0.00000616 \cdot t^3 \quad (1)$$

где  $c$  – равновесная концентрация раствора, масс.%,  $t$  – температура раствора, °С.

В синтезированный перегретый раствор KDP добавляли легирующую примесь в виде  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  квалификации х.ч., после чего раствор вымешивали в течение нескольких суток, и определяли его температуру насыщения. Перед каждым экспериментом растворы фильтровали через систему ядерного (трековая мембрана) фильтра с диаметрами пор 10 и 0,2 мкм для удаления механических примесей. Отфильтрованный раствор перегревали в течение 1-2 дней при температуре 80-85 °С. Все эксперименты проводили в кристаллизаторах для роста водорастворимых кристаллов объемом 5 л. Точность поддержания и контроля температуры растворов составляла  $\pm 0,02$  °С. Кристаллы KDP:  $\text{Fe}^{3+}$  для исследований выращивали методом снижения температуры на точечной затравке размером  $\sim 4 \times 4 \times 3$  мм, затравки крепили на вращающейся платформе. Рост проводили из растворов, содержащих от 3 до 55 ppm  $\text{Fe}^{3+}$ , в интервале пересыщения 0,1-0,43. Поскольку в работе исследовался рост кристаллов при высоких  $\sigma$ , пересыщение определялось по формуле:

$$\sigma = \ln(c/c_0), \quad (2)$$

где  $c$  и  $c_0$  – соответственно действительная и равновесная концентрации соли в растворе.

Концентрацию Fe в растворах и кристаллических образцах определяли методом масс-спектрометрии с

индуктивно связанной плазмой. Аналитические измерения проводили на МС-ИСП NexIon 300D (PerkinElmer, США) в коллизионном (kinetic energy discrimination (KED)) режиме.

Изучение особенностей реальной структуры кристаллов проводили методом проекционной рентгеновской топографии по Лангу. Для этого из выращенных кристаллов вырезали пластины X- или Y-срезов толщиной от 1 до 1,5 мм. Съемка топограмм по методу Ланга проводилась в излучении  $\text{MoK}_{\alpha 1}$  в отражении [020] на фотопластинки P-50 для ядерных исследований с толщиной эмульсии 50 мкм, пространственное разрешение составляло около 5 мкм.

Исследования спектров пропускания кристаллов в интервале длин волн 200-900 нм проводили с помощью автоматического двухканального спектрофотометра UV-VIS Cary 300. Для исследования спектральных характеристик из выращенных кристаллов изготавливали образцы размером  $10 \times 10 \times 10$  мм, рабочие грани подвергались механической шлифовке и полировке.

#### Результаты и их обсуждение

##### Рост кристаллов KDP: $\text{Fe}^{3+}$

Были выращены кристаллы KDP:  $\text{Fe}^{3+}$  размерами до  $21 \times 21 \times 18$  мм, которые в зависимости от используемых температурных и гидродинамических режимов роста можно разделить на три группы: рост из быстроохлажденных растворов с реверсивным вращением кристаллов, рост из быстроохлажденных растворов с вращением кристаллов в одном направлении, рост из медленно охлаждаемых растворов с реверсивным вращением кристаллов. В случае роста из быстро охлажденных растворов, снижение температуры до значения, соответствующего заданному пересыщению, происходило спустя 30 минут после начала кристаллизации. При росте кристаллов из медленно охлаждаемых растворов среднее значение скорости снижения температуры  $\sim 0,15$  °С/мин, а время достижения нужного значения пересыщения составляло 6-8 часов. Идея роста кристаллов в условиях естественного снижения температуры растворов возникла, поскольку ранее было обнаружено, что возрастание скорости принудительного охлаждения растворов уменьшает ширину метастабильной зоны [9]. Реверсивное вращение растущих кристаллов осуществлялось с периодом – по часовой стрелке - остановка - против часовой стрелки –  $40 \times 2 \times 40$  с; скорость вращения платформы с кристаллом возрастала по мере увеличения пересыщения от 40 до 130 об./мин, что соответствовало максимальной скорости движения раствора относительно граней кристалла  $\sim 14$  см/с. В большинстве случаев при значениях  $\sigma > 0,3$ , соответствующих росту граней пирамиды путем двумерного зарождения [10], в секторах роста {101} возникали протяженные области включений раствора.

Высокая устойчивость легированных растворов к спонтанному зародышеобразованию подтвердилась тем, что стабильный рост KDP:  $\text{Fe}^{3+}$  наблюдался вплоть до  $\sigma \approx 0,43$ . Было обнаружено, что скорость снижения

температуры раствора и наличие реверсивного вращения кристаллов не оказывают существенного влияния на стабильность растворов.

Установлены значения эффективных коэффициентов распределения трехвалентного железа ( $K_{Fe^{3+}}$ ) в секторах роста кристаллов KDP, выращенных из высоколегированных  $Fe^{3+}$  (до 55 ppm) растворов при высоких значениях пересыщения (таблица 1). Наблюдается рост эффективного коэффициента распределения  $Fe^{3+}$  как в секторе призмы, так и в секторе пирамиды с ростом пересыщения. Рентгенотопографическое исследование реальной структуры выращенных кристаллов, полученных при значениях пересыщения от 0,31 до 0,41, помогло определить предпочтительный режим роста кристаллов KDP: $Fe^{3+}$  с высоким содержанием железа в растворе (Рис. 1).

Таблица 1 Значения эффективных коэффициентов распределения примеси  $Fe^{3+}$  в секторах призмы  $K_{100}$  и пирамиды  $K_{100}$  кристалла KDP при разных значениях пересыщения

$\sigma$	$K_{100}$	$K_{101}$
0,301	2,44	0,84
0,335	2,63	0,9
0,403	3,19	1,67

*Исследование реальной структуры кристаллов KDP: $Fe^{3+}$ , выращенных при сверхвысоких значениях пересыщения раствора методом снижения температуры*

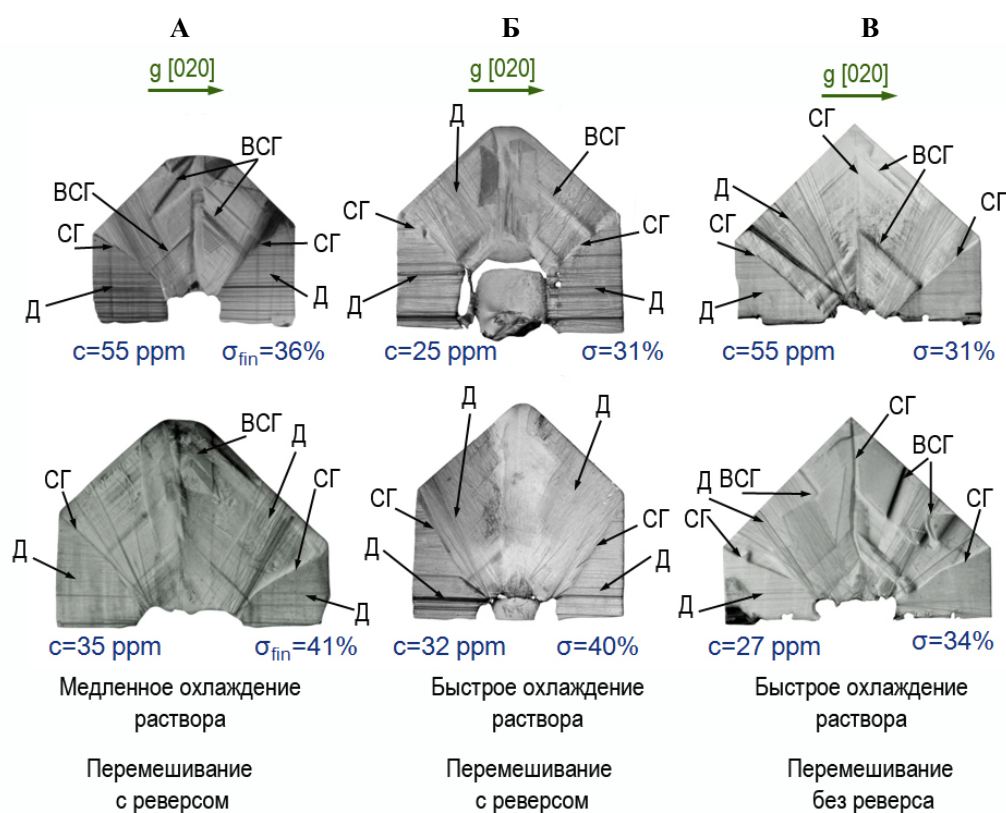


Рисунок 1 Рентгеновские топограммы кристаллов KDP: $Fe^{3+}$ , выращенных при различных условиях, (100) - срез. Д – дислокации, СГ – секториальные границы, ВСГ – вициально-секториальные границы. c – концентрация  $Fe^{3+}$  в растворе (ppm).

Все исследованные кристаллы KDP: $Fe^{3+}$  содержат дислокации (Д), возникшие как при регенерации затравки, так и на ярко выраженных секториальных границах (СГ). Последнее указывает на различие в параметрах решетки секторов роста из-за неоднородного распределения примеси  $Fe^{3+}$ . При медленном охлаждении раствора в секторе призмы проявляются полосы зонарной неоднородности (Рис. 1 А, вертикальные полосы). Наиболее выраженные вициально-секториальные границы (ВСГ) и большее их число наблюдаются в кристаллах KDP: $Fe^{3+}$ , выращенных без реверсивного перемешивания раствора (Рис. 1 В), и в кристаллах, выращенных из медленно охлаждаемых растворов (Рис. 1 А),

поскольку в первом случае поверхности растущих граней кристаллов неравномерно омываются раствором, во втором – изменяющееся с течением времени пересыщение приводит к морфологической нестабильности их поверхности. В кристаллах KDP: $Fe^{3+}$ , полученных при постоянном значении  $\sigma$  (быстрое охлаждение раствора) в условиях реверсивного перемешивания (Рис. 1 Б), вициальная секториальность выражена слабее, а также менее контрастны секториальные границы (СГ), что свидетельствует об их меньшей секториальной неоднородности.

*Спектральные характеристики кристаллов KDP: $Fe^{3+}$*

Для серии легированных кристаллов KDP:Fe<sup>3+</sup>, выращенных при фиксированном пересыщении  $\sigma > 0.3$ , были получены спектры пропускания секторов призмы и пирамиды (Рис. 2). Необходимо отметить, что такое исследование было проведено впервые: ранее содержание Fe<sup>3+</sup> в секторе роста {100} не превосходило 5 ppm, поскольку не удавалось поднять пересыщение выше 4% [11-14]. Наблюдаемое снижение пропускания в исследуемом интервале длин волн (Рис.2 А), вероятно, связано с рассеянием на дефектах. Все исследованные кристаллы KDP с содержанием Fe<sup>3+</sup> более 60 ppm имеют край полосы

поглощения 330-340 нм и могут использоваться в качестве оптических фильтров для подавления УФ-С и УФ-В диапазонов, если удастся повысить структурное совершенство кристаллов и, таким образом, улучшить пропускание в УФ и видимой области спектра. При этом положение левого края полосы поглощения можно регулировать концентрацией железа. Вид спектра пропускания для сектора пирамиды схож со спектром кристалла, выращенного без примеси (Рис.2 Б). Как было сказано выше, поверхность грани пирамиды заряжена положительно, что препятствует вхождению катионов примеси.

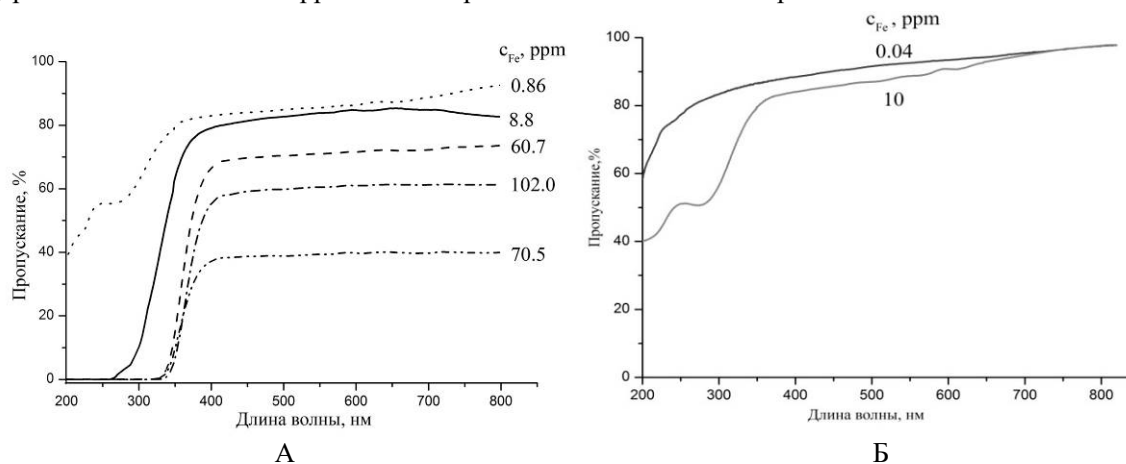


Рисунок 2. Влияние концентрации Fe<sup>3+</sup> в кристалле на спектральные характеристики кристалла KDP. А) сектор призмы, Б) сектор пирамиды

### Заключение

Были выращены кристаллы KDP:Fe<sup>3+</sup> при сверхвысоких значениях пересыщения вплоть до  $\approx 0.43$  в различных температурных и гидродинамических режимах роста. Установлено, что значения эффективных коэффициентов распределения трехвалентного железа ( $K_{Fe^{3+}}$ ) в секторах роста кристалла KDP растут с ростом пересыщения. Методом рентгеновской топографии выявлено, что рост в условиях постоянного пересыщения раствора и реверсивного перемешивания способствует росту менее дефектных кристаллов. Впервые получены спектры пропускания для сектора призмы кристаллов KDP, выращенных при сверхвысоком пересыщении с концентрацией трехвалентного железа в кристалле до 102 ppm.

Продемонстрированные в работе результаты успешного роста высоколегированных кристаллов KDP:Fe<sup>3+</sup> при сверхвысоких пересыщениях открывают путь к легированию других водорастворимых кристаллов.

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

### Список литературы

1. N. Zaitseva, L. Carman, I. Smolsky, R. Torres, M. Yan//J. of Crystal Growth. 1999. N 204. P. 512.

2.Т.А. Eremina, V.A. Kuznetsov, N.N. Eremin// J. of Crystal Growth. 2005. N 273. P. 586.

3. Е.П. Ефремова, А.И. Сухановская, В.А. Кузнецов // Неорганические материалы. 2004. № 6. С. 730.

4. S.A. de Vries, P. Goedtkindt, W.J. Huisman, M.J. Zwanenburg, R. Feidenhans'l, S.L. Benett, D.-M. Smilgies, A. Stirle, J.J. De Yoreo, W.J.P. van Enckervort, P. Bennema, E. Vlieg// J. of Crystal Growth. 1999. N 205. p 202.

5. N. Cabrera, D.A. Vermilyea, in: R.H. Doremus, B.W. Roberts, D. Turnbull (Eds.), Growth and Perfection of Crystals, Wiley, New York, 1958, P. 393.

6. L. N. Rashkovich, N. V. Kronskey //J. of Crystal Growth. 1997. N 182. P. 434-441.

7. T. N. Thomas, T. A Land, T. Martin, W. H. Casey, J. J. De Yoreo // J. of Crystal Growth. 2004. N 260. p 566.

8. Казанцев А.А.// Журн. общ.химии. 1938. Т. 8. С. 1230.

9. V. L. Manomenova, S. S. Baskakova, E. B. Rudneva et al. // Cryst. Rep. 2018. N 63. P. 654.

10. Voloshin A.E., Baskakova S.S., Rudneva E.B. // J. Cryst. Growth. 2017. N 457. P. 337.

11. I.M. Pritula, Y.N. Velikhov. // SPIE Conference on Operational Characteristics and Crystal Growth of Nonlinear Optical Materials Denver. Colorado. July 1999. Vol. 3793. P. 202

12. N.Y. Garces, K.T. Stevens, L.E. Halliburton, M. Yan, N.P. Zaitseva et al. // Journal of Crystal Growth. 2001. N 225. P. 435.

13. M. Pommie`s, D. Damiani, X. Le Borgne et al. // Optics Communications. 2007. N 275. P. 372.

14. Э.П. Локшин // Кристаллография. 1996. N 41. P. 1125.

УДК 539.23, 529.266

Волков Ю.О., Асадчиков В.Е., Рошин Б.С., Нуждин А.Д., Тихонов А.М.

**ДИНАМИКА СТРУКТУРЫ ЛАМЕЛЛЯРНЫХ МУЛЬТИСЛОЁВ ФОСФОЛИПИДОВ НА ЖИДКОСТИ ПО ДАННЫМ СИНХРОТРОННОЙ РЕНТГЕНОВСКОЙ РЕФЛЕКТОМЕТРИИ**Волков Юрий Олегович<sup>1</sup> — старший научный сотрудник; volkov.y@crys.ras.ruАсадчиков Виктор Евгеньевич<sup>1</sup> — и.о. главного научного сотрудника, заведующий лабораторией;Рошин Борис Сергеевич<sup>1</sup> — старший научный сотрудник;Нуждин Александр Дмитриевич<sup>1</sup> — научный сотрудник;<sup>1</sup> ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН,

Россия, Москва, 119333, Ленинский проспект, дом 57.

Тихонов Алексей Михайлович<sup>2</sup> — ведущий научный сотрудник;<sup>2</sup> Институт Физических Проблем им. П.Л. Капицы РАН,

Россия, Москва, 119334, ул. Косыгина, 2.

*В статье рассмотрено изменение структуры упорядоченных многослойных ламеллярных плёнок фосфолипидов дистеаройл-фосфатидилхолина и димиристойл-фосфатидилсерина, сформированных на поверхности коллоидного раствора кремнезёма, в ходе термотропного фазового перехода плавления, по данным рентгеновской рефлектометрии на синхротронном источнике.*

*Ключевые слова: многослойные структуры, органические пленки, рентгеновская рефлектометрия*

**STRUCTURAL DYNAMICS OF LAMELLAR MULTILAYERS OF PHOSPHOLIPIDS ON A LIQUID BY SYNCHROTRON X-RAY REFLECTOMETRY DATA**Volkov Y.O.<sup>1</sup>, Asadchikov V.E.<sup>1</sup>, Roshchin B.S.<sup>1</sup>, Nuzhdin A.D.<sup>1</sup>, Tikhonov A.M.<sup>2</sup><sup>1</sup> FSRC "Crystallography and photonics" RAS, Moscow, Russian Federation<sup>2</sup> P.L. Kapitza Institute for Physical Problems RAS, Moscow, Russian Federation

*The article discusses structural changes in ordered multilayer lamellar films of phospholipids distearoyl-phosphatidylcholine and dimyristoyl-phosphatidylserine, formed on a surface of colloidal silica solution, during thermotropic melting phase transition, according to data obtained with synchrotron X-ray reflectometry.*

*Key words: multilayer structures, organic films, X-ray reflectometry*

**Введение**

Фосфолипидные бислои в жидкой среде представляют собой простейшую модель биологической мембраны для биофизических исследований. Однако проблема характеристики таких структур осложняется свойством липидов формировать в водных средах макроскопические трёхмерные агрегаты — мицеллы и липосомы. Ввиду этого плоские образцы липидных слоёв, как правило, формируются на твердотельных подложках либо методом Ленгмюра-Блоджетт, либо конденсацией липосом [1].

Ранее было показано [2], что на поверхности коллоидных водных растворов наночастиц оксида кремния (кремнезоль) благодаря уникальным граничным условиям (градиенту поверхностного потенциала) возможно формировать макроскопически плоские упорядоченные слои фосфолипидов. В частности, геометрические параметры таких структур (толщину и количество бислоев) можно изменять, варьируя рН жидкой субфазы. В свою очередь, неразрушающие поверхностно-чувствительные методы, основанные на отражении и рассеянии рентгеновского излучения в скользком падении, позволяют получить информацию о строении макроскопических плёнок (в том числе жидкофазных) с пространственным разрешением до единиц ангстрем [3].

В настоящей работе было исследовано термотропное поведение ламеллярных мультислоёв фосфолипидов 1,2-дистеаройл-*sn*-глицеро-3-фосфохолина C<sub>44</sub>H<sub>88</sub>NO<sub>8</sub>P (DSPC) и 1,2-димиристойл-*sn*-глицеро-3-фосфо-L-серина C<sub>34</sub>H<sub>65</sub>NO<sub>10</sub>PNa (DMPS), сформированных на поверхности кремнезоля 5-нм наночастиц SiO<sub>2</sub>. Оба липида при повышении температуры выше критического значения T<sub>c</sub> = 55°C и 37°C соответственно претерпевают фазовый переход плавления, с переходом структуры в объёме в жидкое состояние [4]. Информация о распределении плотности образцов по глубине была получена методом рентгеновской рефлектометрии — измерением коэффициента зеркального отражения при различных углах скольжения. Информация о поверхностной упаковке липидных молекул была получена методом скользкой дифракции — измерением интенсивности рассеянного излучения в азимутальной плоскости при фиксированном угле падения.

**Материалы и методы**

Образцы липидных плёнок приготавливались капельным методом во фторопластовой тарелке диаметром 100 мм, размещённой в герметизируемом одноступенчатом термостате [5] с точностью по температуре в пределах 0.5°C. Раствор липида в хлороформе (Avanti Polar Lipids) наносился

калиброванным шприцом на поверхность кремнезоля (Ludox, диаметр наночастиц  $\sim 5$  нм, объёмная концентрация  $\sim 16\%$ ,  $\text{pH} \approx 9.5$ ). После приготовления образец выдерживался при температуре  $23^\circ\text{C}$  в течение часа для стабилизации исходной плёнки. Последующие измерения проводились в интервале температур от  $23^\circ\text{C}$  до  $60^\circ\text{C}$ .

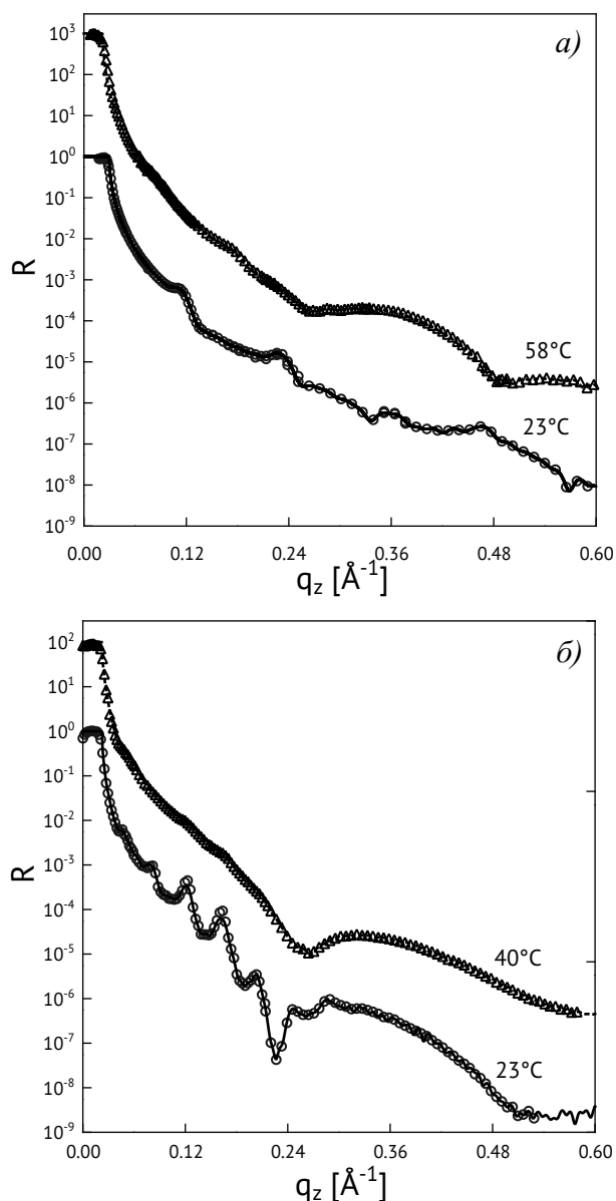


Рис. 1. Экспериментальные (точки) и расчётные (линии) кривые отражения, измеренные для мультислоёв фосфолипида DSPC (а) и DMPS (б) при температурах выше и ниже точки плавления. Для ясности кривые смещены по вертикали.

Рентгеновские измерения проводились на станции ID31 синхротрона ESRF [6] при энергии фотонов  $71$  кэВ (длина волны  $\lambda \approx 0.175$   $\text{\AA}$ ). Пучок сечением  $10 \times 250$  мкм обеспечивал интегральную интенсивность  $I_0 \sim 10^{10}$  имп/с. Экспериментальные зависимости коэффициента отражения  $R = I_{\text{exp}}/I_0$  от волнового вектора рассеяния  $q_z = 4\pi \sin\alpha/\lambda$  (где  $\alpha = \beta$  — углы скольжения и отражения), полученные при температурах ниже и выше критической температуры плавления  $T_c$ , представлены на Рис. 1.

Анализ экспериментальных данных и расчёт распределений плотности по глубине проводились в рамках модельно-независимого подхода [7], основанного на экстраполяции асимптотики угловой зависимости отражения в область больших  $q_z$ . Ключевое преимущество подхода заключено в том, что он не требует априорных предположений о внутренней структуре образца и позволяет извлечь распределение плотности по глубине  $\rho(z)$  непосредственно. Рассчитанные распределения плотности приведены на Рис. 2. Далее для оценки количественных структурных параметров профили  $\rho(z)$  были аппроксимированы стандартными структурными моделями липидного бислоя [2]. Полученные параметры приведены в Табл. 1.

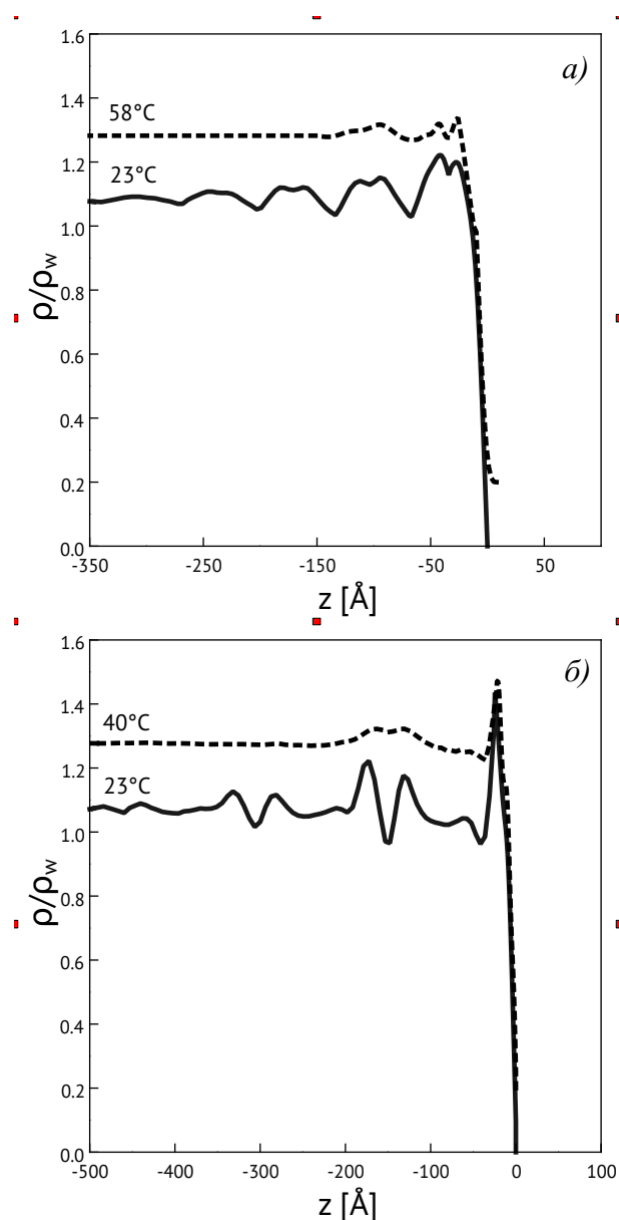


Рис. 2. Распределения плотности по глубине, нормированные на табличную электронную плотность воды  $\rho_w = 0.333$   $\text{\AA}^{-3}$ , рассчитанные по данным рефлектотрии для мультислоёв фосфолипида DSPC (а) и DMPS (б) при температурах выше и ниже точки плавления. Для ясности кривые смещены по вертикали на 0.2.

Таблица 1. Оценочные структурные параметры липидных слоёв

липид	T	$L_h, \text{Å}$	$\rho_h/\rho_w$	$L_t, \text{Å}$	$\rho_t/\rho_w$	$\sigma_{\text{eff}}, \text{Å}$	$A, \text{Å}^2$	$\Gamma_{\text{H}_2\text{O}}$
DSPC	23°C	15.3	1.38	10.5	1.01	3.6	41.6	2±1
	58°C	9.1	1.12	17.5	0.97	5.2	—	3±2
DMPS	23°C	11.6	1.53	14.7	1.03	3.8	40.8	5±1
	40°C	12.8	1.27	12.1	0.92	>10	—	14±1

### Результаты и обсуждение

Как следует из полученных распределений плотности, при нормальных условиях ( $T < T_c$ ) плёнки обоих липидов формируют упорядоченный мультислой, состоящий из совокупности ламеллярных бислоёв. Отметим, что липид DSPC формирует достаточно плотную периодическую структуру, в то время как в плёнке липида DMPS бислои, по-видимому, отделены друг от друга прослойками несвязанной воды. Такое качественное различие потенциально значимо для моделирования липидных мембран и требует более тщательного изучения. Также на поверхности плёнки DMPS, по-видимому, присутствует дополнительный упорядоченный монослой, аналогичный ленгмюровскому. Оценочное значение площади на молекулу липида  $A$  по данным скользящей дифракции составляет  $41.6 \text{ Å}^2$  для липида DSPC и  $40.8 \text{ Å}^2$  для липида DMPS, что соответствует известным в литературе значениям для жидкокристаллической ленгмюровской фазы; в сочетании с оценочными структурными параметрами это указывает на высокую упорядоченность молекул липида в мультислоях. При этом характерная степень гидратации  $\Gamma$  (число молекул воды в пересчёте на каждую молекулу липида, аккумулированных непосредственно в объёме бислоя) составляет  $\sim 2$  для плёнки DSPC и  $\sim 5$  для плёнки DMPS.

При температуре  $T > T_c$  в результате плавления заметно существенное сокращение плотности в приповерхностном липидном монослое и разрушение глубинных бислоёв. При этом оценочная структурная плотность полярных групп  $\rho_h$  в бислое существенно снижается, а параметр межслойной шероховатости  $\sigma_{\text{eff}}$  возрастает, что также свидетельствует о разупорядочении структуры. Отметим, что для липида DMPS оценочное значение  $\sigma_{\text{eff}}$  в жидкой фазе существенно превосходит физически допустимое по модели шероховатости капиллярных волн [8] при сохранении интегральной

плотности алифатических хвостов, что может быть объяснено дополнительной гидратацией молекул липида в жидкой фазе ( $\Gamma \sim 15$ ).

*Авторы выражают благодарность В. Хонкимаки (ESRF) за помощь в проведении экспериментов, а также И.В. Кожевникову (ФНИЦ КиФ РАН), Х. Райхерту (ESRF) и Ю.А. Ермакову (ИФХЭ РАН) за полезные обсуждения результатов работы. Эксперименты на станции ID31 проводились в рамках проектов ESRF SC4246 и SC4461.*

### Список литературы

1. Théato P.; Zentel R. Formation of Lipid Bilayers on a New Amphiphilic Polymer Support. // *Langmuir* - 2000 - V. 16 - P. 1801.
2. Тихонов А.М. Мультислой фосфолипидных мембран на гидрозольной подложке. // *Письма в ЖЭТФ* - 2010 - Т. 92 - С. 394.
3. Delcea M.; Helm C.A. X-ray and Neutron Reflectometry of Thin Films at Liquid Interfaces. // *Langmuir* - 2019 - Vol. 35 - P. 8519.
4. Small D.M. *The Physical Chemistry of Lipids*. NY: Plenum Press, 1986. — 672 pp.
5. Тихонов А.М. Термостатная камера для рентгеновских исследований тонкоплёночных структур на жидких подложках. // *Приборы и техника эксперимента* - 2021 - №1 - С. 146.
6. Honkimäki V.; Reichert H.; Okasinski J.S.; Dosch H. X-ray Optics for Liquid Surface/Interface Spectrometers. // *J. Synchrotron Radiation* - 2006 - V. 13 - P. 426.
7. Kozhevnikov I.V.; Peverini L.; Ziegler E. Development of a Self-consistent Free-form Approach for Studying the Three-dimensional Morphology of a Thin Film // *Physical Review B* - 2012 - V. 85 - Iss. 12 - P. 125439.
8. Braslau A.; Deutsch M.; Pershan P.S.; Weiss A.H.; Als-Nielsen J.; Bohr J. Surface Roughness of Water Measured by X-ray Reflectivity. // *Physical Review Letters* - 1985 - V. 54 - P. 114.

УДК 548.73

Волковский Ю.А., Фоломешкин М.С., Просеков П.А., Галиев Г.Б., Климов Е.А., Пушкарев С.С., Серегин А.Ю., Благов А.Е., Писаревский Ю.В., Ковальчук М. В.

## СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПЛЕНОК $In_xGa_{1-x}As$ , ВЫРАЩЕННЫХ С МЕТАМОРФНЫМ БУФЕРОМ НА РАЗНООРИЕНТИРОВАННЫХ ПОДЛОЖКАХ GaAs

Волковский Юрий Андреевич, младший научный сотрудник, [irlandez08@yandex.ru](mailto:irlandez08@yandex.ru)

Фоломешкин Максим Сергеевич, младший научный сотрудник

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

Серегин Алексей Юрьевич, к.ф.-м.н., научный сотрудник

Благов Александр Евгеньевич, д.ф.-м.н., ведущий научный сотрудник

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

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

Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, 119333 г. Москва, Ленинский проспект, д. 59, с. 1

Галиев Галиб Бариевич, д.ф.-м.н., главный научный сотрудник

Климов Евгений Александрович, к.ф.-м.н., ведущий научный сотрудник

Пушкарев Сергей Сергеевич, к.ф.-м.н., ведущий научный сотрудник

Институт сверхвысокочастотной полупроводниковой электроники имени В.Г. Мокерова РАН, 117105 г.

Москва, Нагорный проезд, д. 7, с. 5

*Представлены результаты рентгенодифракционного исследования эпитаксиальных пленок  $In_{0.53}Ga_{0.47}As$ , выращенных на подложках GaAs с кристаллографическими ориентациями (100), (111)A с применением технологии ступенчатого метаморфного буфера. Разработана методика определения деформационных параметров кристаллической структуры упруго напряженных слоев  $In_{0.53}Ga_{0.47}As$  с кристаллографической ориентацией (111)A по данным высокоразрешающей рентгеновской дифрактометрии. Определены деформационные параметры кристаллической структуры исследуемых образцов.*

*Ключевые слова: высокоразрешающая рентгеновская дифрактометрия, деформация, метаморфный буфер, эпитаксиальная пленка*

## STRUCTURAL FEATURES OF $In_xGa_{1-x}As$ FILMS GROWN WITH A METAMORPHIC BUFFER ON THE DIFFER ORIENTED GaAs SUBSTRATES

Volkovsky Yu.A., Folomeshkin M.S., Prosekov P.A., Galiev G.B., Klimov E.A., Pushkarev S.S., Seregin A.Yu., Blagov A.E., Pisarevsky Yu.V., Kovalchuk M.V.

Shubnikov Institute of Crystallography FSRC «Crystallography and photonics» RAS, Moscow, 119333, Russian Federation.

Mokerev Institute of Ultrahigh Frequency Semiconductor Electronics, Russian Academy of Sciences, Moscow, 117105, Russian Federation.

*The results of an X-ray diffraction study of  $In_{0.53}Ga_{0.47}As$  epitaxial films grown on GaAs substrates with crystallographic orientations (100), (111)A using the step-graded metamorphic buffer are presented. A technique for determining the deformation parameters of the crystal structure of elastically strained  $In_{0.53}Ga_{0.47}As$  layers with (111)A crystallographic orientation based on high-resolution X-ray diffraction data has been developed. The deformation parameters of the crystal structure of the studied samples were determined.*

*Keywords: double-crystal X-ray diffraction, strain, deformation, metamorphic buffer, epitaxial film*

### Введение

Эпитаксиальные гетероструктуры являются перспективным материалом для огромного спектра задач современной микроэлектроники. Нужно отметить, что такую популярность многослойные эпитаксиальные пленки заслужили различными способами переноса заряда внутри слоистой системы, а также возможностью контролировать рост дефектов для достижения необходимых параметров. Так исследуемые пленки  $InGaAs$ , являются подходящим материалом для изготовления фотопроводящих антенн – источников и детекторов импульсного терагерцевого излучения. В получении образцов

применялся низкотемпературный эпитаксиальный рост, в результате которого в объеме эпитаксиальной пленки появляются избыточные атомы As и образуются дефекты замещения  $As_{Ga}$  (атом As в узле Ga). Такие дефекты выполняют функцию захвата фотовозбужденных носителей заряда и обеспечивают ультрамалые времена их жизни (~ 1 пс) [1].

В создании активного слоя образцов  $In_xGa_{1-x}As$  применялась технология метаморфного буфера – относительно толстого переходного слоя с градиентом состава, согласующего параметры решетки подложки и вышележащего слоя  $In_xGa_{1-x}As$ . Метаморфный буфер даёт возможность выращивания на подложке GaAs относительно бездефектного слоя

$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  с любым значением  $x$ . Недостатком данной технологии являются умеренная дефектность и шероховатость поверхности получаемого слоя, которые практически невозможно полностью свести к нулю.

В данной работе для низкотемпературного эпитаксиального роста пленок применялись полуизолирующие подложки GaAs с симметричным срезом поверхности (100) и асимметричным – (111)A (разориентация плоскости относительно поверхности  $\sim 5.5^\circ$ ). Особенности полученных гетероструктур были представлены в статье [2], в частности, выявлено различие в эффективности генерации терагерцевых волн. Для анализа структурных особенностей образцов на подложках с разными ориентациями поверхности был применен метод высокоразрешающей дифрактометрии [3, 4].

Интерес предложенной в работе методики исследования представляет оценка упругих и начальных деформаций двух групп образцов, выращенных на подложках GaAs (100) и GaAs (111)A, а также анализ возможностей применения предложенного методического подхода к сильно дефектным эпитаксиальным структурам.

#### Материалы и методы

Исследуемые образцы были выращены методом молекулярно-лучевой эпитаксии из твердотельных источников In, Ga, As на полуизолирующих подложках GaAs с кристаллографической ориентацией (100) и (111)A, при этом подложка GaAs (111)A имела асимметричное расположение плоскости (111) относительно поверхности. По этой причине образцы разделены на 2 группы: 2V-0, 4V-0, 5V-0 с ориентацией подложки (100) и 2V-1, 4V-1, 5V-1 выращенные на подложке GaAs (111)A. Дизайн гетероструктур представлен в таблице 1, технологические режимы роста активного слоя указаны в таблице 2, где  $\gamma$  – соотношение парциальных давлений молекулярных потоков элементов V ( $\text{As}_4$ ) и III групп (Ga, In).

Таблица 1. Дизайн исследуемых образцов

Слой	Толщина, нм
Активный слой $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$	660
Ступенчатый метаморфный буфер $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ , где $x = 0.55 \rightarrow 0.05$ с шагом 0.05 (11 слоев)	660
Буфер GaAs	35
Подложка GaAs (100), (111)A	

Таблица 2. Технологические условия роста активного слоя  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  исследуемых образцов

Пара образцов	$T_g, ^\circ\text{C}$	$\gamma = P_{\text{As}_4}/P_{\text{Ga+In}}$
2V	450	22
4V	200	29
5V	200	29

Рентгенодифракционные исследования проводились на рентгеновском дифрактометре SmartLab Rigaku, оснащенный источником излучения

с вращающимся анодом (мишень Mo), использована спектральная линия  $\text{MoK}\alpha_1$ . 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 угловую апертуру  $0.02^\circ$ .

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)A. В ходе предварительных экспериментов было обнаружено, что для симметричных отражений наблюдается наклон кристаллографических плоскостей активного слоя относительно подложки. С целью регистрации кривой дифракционного отражения (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 стандартному угловому  $\theta$ - $2\theta$ -сканированию [3, 5, 6].

#### Расчет кристаллографических параметров структуры

Расчет параметров структуры. Оценка параметров структуры активных слоев проводилась с использованием алгоритма расчета, основанного на итерационном подходе [7, 8], который позволяет разделить вклады упругой деформации и начальной деформации, возникающей за счет изменения состава твердого раствора.

По полученным экспериментальным значениям углов Брэгга  $\theta_{hkl}$  рассчитывались соответствующие межплоскостные расстояния  $d_{hkl}$ . Далее по паре межплоскостных расстояний вычислялись параметры решетки активного слоя с учетом понижения его симметрии в напряженном состоянии. Вследствие большого рассогласования теоретических параметров решетки подложки и активного слоя использовалось приближение тетрагональной сингонии слоя для среза (100) и тригональной сингонии слоя для среза (111) [9].

В результате для образцов со срезом (100) рассчитывались длины базовых векторов  $a$ ,  $c$ , лежащих в плоскости слоя и в перпендикулярном направлении соответственно; для образцов со срезом (111) – длина базового вектора  $a$ , не лежащего в плоскости слоя, и значение угла  $\alpha$  между базовыми векторами. Поскольку в случае среза (111) вектор  $a$  не лежит ни в плоскости активного слоя, ни в перпендикулярном направлении, для удобства дальнейших вычислений рассчитывались эффективные параметры решетки

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

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



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  $\epsilon_{\parallel}$  в данной плоскости [10, 11]. Для среза (111) расчет выполнялся по формуле

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

где  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$  – упругие константы (модули) слоя, которые в первом приближении можно принять равными известным упругим константам подложки [9]. Отметим, что в данном случае величина деформации  $\epsilon_{\parallel}$  выражена относительно параметра решетки слоя  $a_r$  в свободном (недеформированном) состоянии, а не относительно параметра решетки подложки. Далее рассчитывалось приближенное значение параметра  $a_r$ ; для среза (111) расчет проводился по формуле

$$a_r = \frac{a_e}{(1 + \epsilon_{\parallel}) \cdot \sqrt{2}}. \quad (4)$$

### Обсуждение результатов

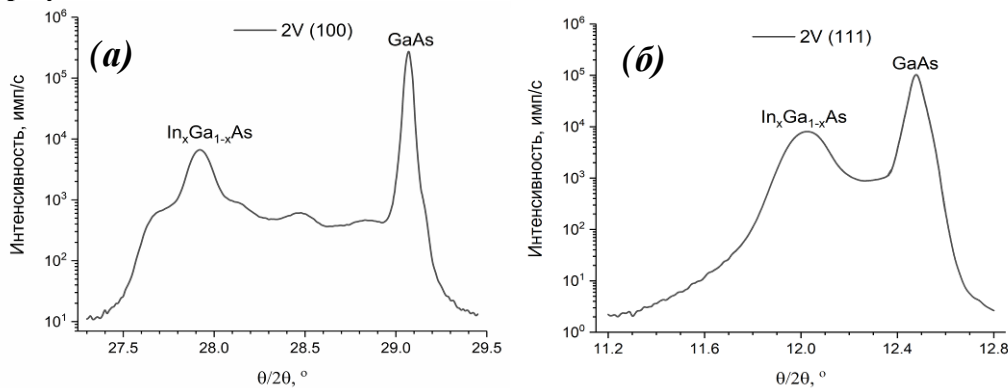


Рисунок 1. Экспериментальные угловые зависимости дифракционных отражений 004 и 111 образцов 2V-0 (а) и 2V-1 (б) соответственно. На графике отмечены положения дифракционных пиков подложки GaAs и активного слоя  $In_xGa_{1-x}As$

На рисунке 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. 1а).

Вследствие наличия дефектов кристаллической структуры исследуемых образцов дифракционные пики заметно уширены и перекрываются друг с другом. Так, в случае образцов на подложках GaAs (111)А точно определить положение пика активного слоя на КДО весьма затруднительно (рис. 1б). В связи с этим для достаточно точного определения величины угла Брэгга пика активного слоя проводилась дополнительная процедура регистрации

После этого в линейном приближении уточнялись значения мольной доли индия  $x$  и упругих констант  $C_{ij}^x$  активного слоя

$$x = \frac{a_r - a^{GaAs}}{a^{InAs} - a^{GaAs}}, \quad (5)$$

$$C_{ij}^x = C_{ij}^{InAs} x + C_{ij}^{GaAs} (1 - x), \quad (6)$$

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 повторялся несколько раз, начиная с выражения (3). Достаточно точное приближение получается уже после третьей итерации.

С использованием полученных уточненных параметров рассчитывались упругая деформация в перпендикулярном поверхности слоя направлении  $\epsilon_{\perp}$  и релаксация слоя  $R$ . Для среза (111) расчет выполнялся по формулам:

$$\epsilon_{\perp} = \epsilon_{\parallel} \cdot \frac{4C_{44}^x - 2(C_{11}^x + 2C_{12}^x)}{4C_{44}^x + C_{11}^x + 2C_{12}^x} = \frac{c_e - a_r \cdot \sqrt{3}}{a_r \cdot \sqrt{3}}, \quad (7)$$

$$R = 1 + \frac{\epsilon_{\parallel} a_r}{a_r - a^{GaAs}} = \frac{a_e - a^{GaAs} \cdot \sqrt{2}}{(a_r - a^{GaAs}) \cdot \sqrt{2}}. \quad (8)$$

дифракционных данных, описанная в предыдущем разделе.

В соответствии с развитой методикой и алгоритмом расчета по формулам (3)–(8) в таблице 3 представлены значения ряда структурных и деформационных параметров активного слоя изученных образцов, где  $a$ ,  $c$  – параметры решетки тетрагонально деформированного слоя;  $a$ ,  $\alpha$  – параметры решетки тригонально деформированного слоя;  $a_r$  – параметр решетки полностью релаксированного слоя;  $x$  – мольная доля In;  $R$  – релаксация слоя;  $\epsilon_{\parallel}$ ,  $\epsilon_{\perp}$  – упругие деформации в плоскости слоя и перпендикулярном направлении соответственно. Также приведены экспериментальные значения разориентации (наклона)  $\omega_m$  активного слоя относительно плоскостей (001) и (111) подложек GaAs (001) и GaAs (111) соответственно.

Таблица 3. Расчетные и экспериментальные параметры активного слоя  $In_xGa_{1-x}As$  по данным рентгеновской дифрактометрии

Образец	$a$ , Å	$c$ , Å ( $\alpha$ , град)	$a_r$ , Å	$x$	$R$ , %	$\epsilon_{  } \times 10^{-3}$	$\epsilon_{\perp} \times 10^{-3}$	$\omega_m$ , град
2V-0	$5.8782 \pm 0.0024$	$5.8807 \pm 0.0001$	$5.8794 \pm 0.0012$	$0.558 \pm 0.003$	$99.4 \pm 0.6$	$-0.22 \pm 0.21$	$0.22 \pm 0.21$	$0.92 \pm 0.01$
4V-0	$5.8457 \pm 0.0013$	$5.90166 \pm 0.00004$	$5.8739 \pm 0.0006$	$0.5446 \pm 0.0016$	$87.2 \pm 0.3$	$-4.79 \pm 0.12$	$4.73 \pm 0.11$	$1.51 \pm 0.01$
5V-0	$5.8699 \pm 0.0005$	$5.89439 \pm 0.00002$	$5.8822 \pm 0.0002$	$0.5652 \pm 0.0006$	$94.64 \pm 0.12$	$-2.09 \pm 0.04$	$2.07 \pm 0.04$	$1.25 \pm 0.01$
2V-1	$5.7804 \pm 0.0021$	$89.20 \pm 0.02$	$5.8204 \pm 0.0011$	$0.4126 \pm 0.0028$	$51.9 \pm 1.5$	$-13.83 \pm 0.35$	$6.90 \pm 0.17$	$1.74 \pm 0.01$
4V-1	$5.8751 \pm 0.0026$	$89.873 \pm 0.026$	$5.8815 \pm 0.0013$	$0.563 \pm 0.003$	$94.4 \pm 1.2$	$-2.2 \pm 0.4$	$1.13 \pm 0.23$	$1.64 \pm 0.01$
5V-1	$5.776 \pm 0.006$	$88.97 \pm 0.06$	$5.827 \pm 0.003$	$0.430 \pm 0.007$	$41.0 \pm 4.0$	$-17.7 \pm 1.0$	$8.8 \pm 0.5$	$2.23 \pm 0.01$

## Выводы

Развит методический подход к рентгенодифракционным исследованиям эпитаксиальных пленок  $In_xGa_{1-x}As$ , выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии на подложках GaAs с ориентациями (100), (111)A 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)A развита методика определения параметров кристаллической структуры эпитаксиальных слоев в приближении тригональной сингонии упруго деформированного слоя.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН с использованием оборудования ЦКП (проект RFMEFI62119X0035) в части разработки методики и алгоритма расчета, и в рамках Соглашения Минобрнауки РФ от «12» октября 2021 г. № 075-15-2021-1362 в части развития рентгенодифракционных методик.

## Список литературы

- [1] Krotkus A. et al. Ultrafast carrier trapping in Be-doped low-temperature-grown GaAs // Appl. Phys. Lett. 1999. V. 75. P. 3336. DOI: 10.1063/1.125343
- [2] Kuznetsov K.A. et al. Photoconductive antennas based on epitaxial films  $In_{0.5}Ga_{0.5}As$  on GaAs (111)A and (100)A substrates with a metamorphic buffer // Laser Phys. Lett. 2018. V. 15. P. 076201. DOI: 10.1088/1612-202X/aac7bb
- [3] Благов А.Е. и др. Рентгеновская диагностика многослойных НЕМТ-гетероструктур

$In_{0.52}Al_{0.48}As/In_{0.53}Ga_{0.47}As/In_{0.52}Al_{0.48}As$  с наноразмерной вставкой InAs в квантовую яму // Кристаллография, 2017, том 62, № 3, с. 355. DOI: 10.7868/S002347611703002X

[4] Чуев М.А. и др. Phase relations and the shape of the x-ray rocking curves from heterostructures with quantum wells // JETP Letters. 2009. V.90. №3. P.186-190. DOI: 10.1134/S0021364009150065

[5] Bowen D.K., Tanner B.K. High resolution X-ray diffractometry and topography. Taylor & Francis, 1998. 252 p.

[6] Серегин А. Ю. и др. Экспериментальное и теоретическое исследование трехкристальной схемы высокоразрешающей рентгеновской дифрактометрии в методе картирования обратного пространства // Кристаллография. 2019. Т. 64. № 4. С. 521. DOI: 10.1134/S0023476119040180

[7] Fewster P.F. X-Ray Scattering from Semiconductors and Other Materials. 3rd Edition. World Scientific Publishing, 2015, 493 p.

[8] Дроздов Ю.Н. // Изв. РАН. Сер. физ. 2005. Т. 69. № 2. С. 264.

[9] Peter Y.Yu., Cardona M. Fundamentals of Semiconductors. Physics and Material Properties. 4th Edition. Springer, 2010. 775 p.

[10] Yang K., Takayoshi A., Schowalter L.J. Strain in pseudomorphic films grown on arbitrarily oriented substrates // Appl. Phys. Lett. 1994. V. 65. P. 2789. DOI: 10.1063/1.112564

[11] Bartels W.J., Nijman W. X-ray double-crystal diffractometry of  $Ga_{1-x}Al_xAs$  epitaxial layers // J. Cryst. Growth. 1978. V. 44. P. 518. DOI: 10.1016/0022-0248(78)90293-2

[12] Галиев Г.Б. и др. Эпитаксиальный рост пленок  $In_{0.5}Ga_{0.5}As$  в низкотемпературном режиме на подложках GaAs (100) и (111)A с метаморфным буфером // Кристаллография. 2017. Т. 62. № 6. С. 956. DOI: 10.7868/S0023476117060108

[13] Lee D., Park M. S., Tang Z. Characterization of metamorphic  $In_xAl_{1-x}As/GaAs$  buffer layers using reciprocal space mapping // J. Appl. Phys. 2007. V. 101. P. 063523. DOI: 10.1063/1.2711815

УДК 544.72.05

Волчков И.С., Тарасов А.П., Муслимов А.Э., Задорожная Л.А., Буташинов А.В., Асваров А.Ш., Дерябин А.Н., Веневцев И.Д., Исмаилов А.М., Павлюк М.Д., Каневский В.М.

## РОСТ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ МИКРОСТРУКТУР ZnO НА САПФИРОВЫХ ПОДЛОЖКАХ И ИХ «БЫСТРАЯ» РЕНТГЕНОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ

Волчков Иван Сергеевич - к.ф.-м.н, нс; Тарасов Анадей Петрович – к.ф.-м.н, нс; Муслимов Арсен Эмирбекович - д.ф.-м.н, внс, Задорожная Людмила Александровна - . к.г.-м.н, внс; Буташинов Андрей Викторович - . к.ф.-м.н, внс; Асваров Абил Шамсудинович - . к.ф.-м.н, внс; Дерябин Александр Николаевич – б/с, вед. технолог; Павлюк М.Д. - к.ф.-м.н, нс; Каневский Владимир Михайлович - д.ф.-м.н, нс; Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, 119333, Москва, Ленинский проспект, д. 59, [amuslimov@mail.ru](mailto:amuslimov@mail.ru)  
 Веневцев Иван Дмитриевич – к.ф.-м.н., нс: Санкт-Петербургский Политехнический университет Петра Великого, 195251, Санкт-Петербург, Политехническая ул., д. 29  
 Исмаилов Абубакар Магомедович – к.ф.-м.н., доцент: Дагестанский государственный университет, 367000, Махачкала, ул. М. Гаджиева, д. 43а

*Представлены результаты сравнительных исследований процессов высокотемпературного синтеза, люминесцентных и сцинтилляционных характеристик пленок ZnO на сапфировых подложках ориентации M (10 $\bar{1}$ 0) и A (11 $\bar{2}$ 0). Показано, что использование методов осаждения из газовой фазы позволяет формировать ансамбли ориентированных нормально подложке [0001]-микроструктур ZnO с выраженными рентгенолюминесцентными свойствами. Кинетика рентгенолюминесценции характеризуется двумя компонентами: быстрой компонентой со временем спада порядка наносекунды и длинным плечом медленной люминесценции.*

*КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:* микроструктуры, газовая фаза, оксид цинка, сапфир, рентгенолюминесценция, экситонное излучение, спектроскопия

## THE GAS PHASE GROWTH OF ZnO MICROSTRUCTURES ON SAPPHIRE SUBSTRATES AND THEIR "FAST" X-RAY LUMINESCENCE

Volchkov I.S.<sup>1</sup>, Tarasov A.P.<sup>1</sup>, Muslimov A.E.<sup>1</sup>, Zadorozhnaya L.A.<sup>1</sup>, Butashin A.V.<sup>1</sup>, Asvarov A.Sh.<sup>1</sup>, Deryabin A.N.<sup>1</sup>, Pavlyuk M.D.<sup>1</sup>, Kanevsky V.M.<sup>1</sup>, Venevtsev I.D.<sup>2</sup>, Ismailov A.M.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>FSRC "Crystallography and Photonics" RAS, Moscow, Russia

<sup>2</sup>Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg, Russia

<sup>3</sup>Dagestan State University, Makhachkala, Dagestan Republic, Russia

*The results of comparative studies of high-temperature synthesis processes, luminescent and scintillation characteristics of ZnO films on sapphire substrates of orientation M (10 $\bar{1}$ 0) and A (11 $\bar{2}$ 0) are presented. It is shown that the use of gas phase deposition methods makes it possible to form ensembles of ZnO microcrystals oriented normally to the substrate [0001] with pronounced X-ray luminescent properties. The kinetics of X-ray luminescence are characterized by two components: a fast component with a decay time of the order of a nanosecond and a long arm of slow luminescence.*

*KEYWORDS:* microstructures, gas phase, zinc oxide, sapphire, X-ray luminescence, exciton radiation, spectroscopy

### Введение

Радиационно-стойкие сцинтилляционные материалы на основе оксидов могут использоваться в качестве перспективных детекторов различных видов излучения. С точки зрения доступности исходных компонент и высоких сцинтилляционных характеристиках детектора наиболее перспективными рассматриваются структуры на основе ZnO [1,2]. ZnO характеризуется присутствием краевой (380-400 нм, с характерным временем высвечивания менее 1 нс [3]) и зеленой дефектной (максимум в области 450-650 нм, характерное время высвечивания порядка 1 мкс [4]) компонент люминесценции. Из-за отсутствия коммерчески доступной технологии изготовления монокристаллов ZnO [5,6] наибольший интерес сегодня представляют керамика, пленочные технологии, ансамбли микро и нанокристаллов различной морфологии. В нашей недавней работе были

представлены результаты комплексное исследования оптических и рентгенолюминесцентных свойств материалов на основе ZnO различной микроструктуры и морфологии [7] показало, что наилучшими сцинтилляционными характеристиками (кинетика спада менее 1 нс) обладали легированная галлием керамика ZnO и структуры в виде ансамблей нанокристаллов ZnO на сапфировых (0001)-подложках. При этом, керамические материалы ZnO демонстрировали наибольшую прозрачность > 50% при толщине 0.5 мм.

Одной из основных задач связанной с использованием ZnO в сцинтилляционных детекторах является повышение разрешающей способности. Разрешающая способность сцинтиллятора резко снижается при низкой оптической однородности сцинтиллятора: невысокая степень текстуры ансамбля нанокристаллов ZnO [7]), приводящая к значительному

рассеянию оптического излучения сцинтилляций, слабому оптическому пропусканию сцинтиллятора. Такой материал не способен обеспечить эффективное детектирование ионизирующих излучений с высоким пространственным разрешением. Для повышения оптической прозрачности и эффективности «быстрого» сцинтиллятора на основе структур ZnO в данной работе для их нанесения из газовой фазы использовали сапфировые подложки неполярных ориентаций M ( $10\bar{1}0$ ) и A ( $11\bar{2}0$ ).

### Экспериментальная часть

Пластины сапфира M ( $10\bar{1}0$ ) и A ( $11\bar{2}0$ ) ориентаций подвергали двусторонней химико-механической полировке в соответствии с разработанной нами ранее методикой [8]. На поверхность пластин наносились пленки ZnO (далее M-тип и A-тип) с использованием традиционной «охлаждаемой» мишени ZnO на автоматизированном магнетронном комплексе «ВАТТ АМК-МИ» (ООО «ФерриВатт», Казань). Перед каждым распылением вакуумная камера откачивалась до остаточного давления  $\sim 9 \cdot 10^{-5}$  Па. Давление рабочего газа (кислород) регулировали с помощью PPG-10 (ООО «Элтчприбор», Россия) и измеряли широкодиапазонным вакуумметром TELEVAC CC-10 (США). Температура подложки  $750^\circ\text{C}$ . Нагрев подложки осуществлялся резистивным нагревателем (нихром). Время осаждения 2 часа. С целью релаксации микронапряжений и повышения кристаллического качества образцы проходили постростовой отжиг в открытой атмосфере при  $800^\circ\text{C}$  в течение 2 часов. Также получали структуры ZnO по методу [7] с заменой сапфировых подложек ориентации (0001) на указанные выше M или A-подложки из сапфира.

Исследования рентгеновской дифракции (РД) проводили на дифрактометре X'PERT PRO (PANalytical, Нидерланды) в геометрии «на отражение» методом Брэгга–Брентано, излучение  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ) с использованием Ni $\beta$ -фильтра. Микроскопические исследования проводились на растровом электронном микроскопе Jeol Neoscope 2 (JCM-6000). Толщины пленок определялись исследованием поперечных срезов пленок методом электронной микроскопии. Измерения спектров рентгенолюминесценции (РЛ) производились в геометрии «на отражение» под непрерывным рентгеновским возбуждением (40 кВ, 10 мА, вольфрамовый анод). Для регистрации оптического излучения использовался монохроматор МДР-2 и система счета фотонов Hamamatsu H8259-01. Спектр излучения снимался в диапазоне 350–650 нм. При этом производилась корректировка на спектральную чувствительность установки. Исследования кинетики РЛ производились при импульсном рентгеновском возбуждении методом однофотонного счета при помощи установки, описанной в [9]. Все исследования проводились при комнатной температуре.

### Результаты и обсуждение

Образцы пленок ZnO полученные как на A-, так и на M-плоскости сапфира, по данным РД были

преимущественно текстурированы вдоль  $\langle 0001 \rangle$ . Кроме основного рефлекса (0002) на картинах РД образцов выделяются ( $10\bar{1}1$ ), ( $10\bar{1}2$ ), ( $10\bar{1}3$ )-рефлексы. Ориентированные вдоль  $\langle 10\bar{1}3 \rangle$ -кристаллиты традиционно наблюдаются в тонких пленках ZnO и изоструктурных с ними нитридах. Следует отметить, что пленки ZnO M-типа более однородные, текстурированные и содержат меньше зерен паразитной ориентации, отличной от  $\langle 0001 \rangle$  по нормали к подложке.

Толщины образцов по результатам исследования срезов методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) существенно различались: порядка 11 мкм для M-типа и 6 мкм для A-типа. Поверхность образцов по данным РЭМ (Рис. 1) представляла собой сплошной слой, на котором формировались ярко выраженные микрокристаллы ZnO, ориентированные вдоль оси  $\langle 0001 \rangle$  (Рис. 1с). Латеральный размер  $\langle 0001 \rangle$ -микрокристаллов достигал 10 мкм. При этом в образце M-типа плотность распределения  $\langle 0001 \rangle$ -микрокристаллов была многократно выше, чем в образце A-типа (на площади  $100 \times 100 \text{ мкм}^2$  наблюдалось более 20 микрокристаллов). Также в образце M-типа был больше и средний размер микрокристаллов.

На Рис. 2 изображены спектры РЛ пленок ZnO на подложках A- и M- сапфира до и после отжига. Спектр излучения неотожженных пленок содержит слабую полосу краевой люминесценции (КрЛ) с максимумом около 388 и 390 нм для образца A- и M-типа, соответственно. Интенсивность РЛ неотожженных пленок относительно невысокая, что затрудняет определение положения максимумов. Это может являться следствием малой толщины. Широкая полоса люминесценции в области 500–650 нм (ЗЛ) соответствует излучению собственных дефектов ZnO. Небольшая толщина пленки приводит к тому, что при облучении также возбуждается люминесценция материала подложки – некоторая доля излучения в красной области и узкие полосы в районе 550, 590 и 620 нм (для сравнения на Рис. 2 добавлен спектр РЛ самой подложки). Видно, что интенсивность излучения образца ZnO M-типа  $\sim 2$  раза больше, чем у образца A-типа, что может быть следствием различия в толщине пленок, а также плотности распределения образовавшихся микрокристаллов.

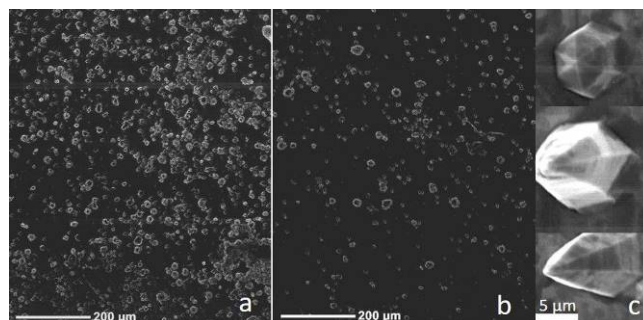


Рис. 1. РЭМ-изображения (Jeol Neoscope 2 (JCM-6000)) поверхности пленок ZnO: на M-сапфире (a) и A-сапфире (b). Типичные изображения микрокристаллов ZnO ориентации  $\langle 0001 \rangle$  - (c)

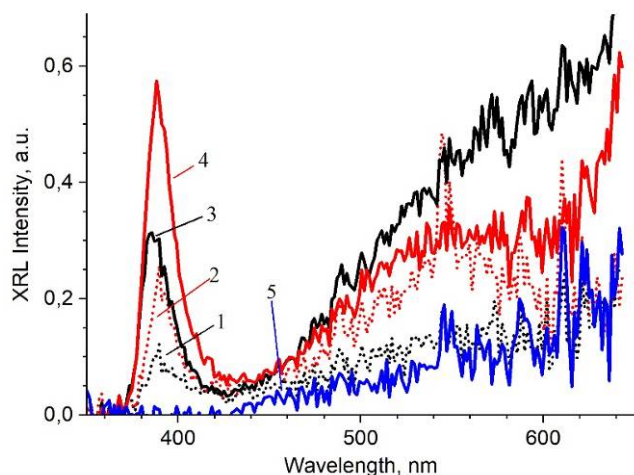


Рис. 2. Спектры рентгенолюминесценции пленок ZnO на сапфире: 1 – неотожженная пленка А-типа, 2 – неотожженная пленка М-типа, 3 – отожженная пленка А-типа, 4 – отожженная пленка М-типа, 5 – сапфировая подложка

Наибольшую интенсивность РЛ имеет отожженная пленка ZnO М-типа (Рис. 2), и для нее полное пропускание в видимой и ближней инфракрасной области составляет порядка 70-80% при средней толщине слоя ZnO порядка 10 мкм (Рис.3).

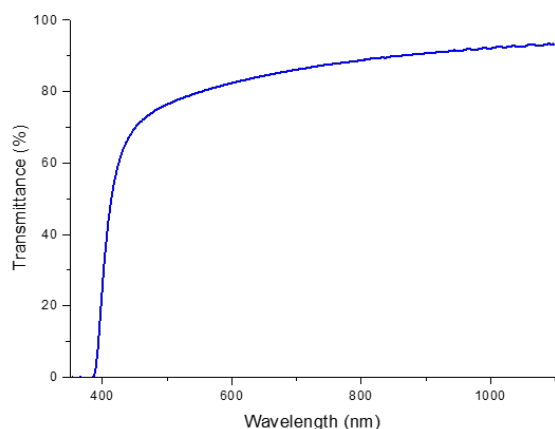


Рис. 3. Спектр оптического пропускания пленки ZnO на М-сапфире после отжига

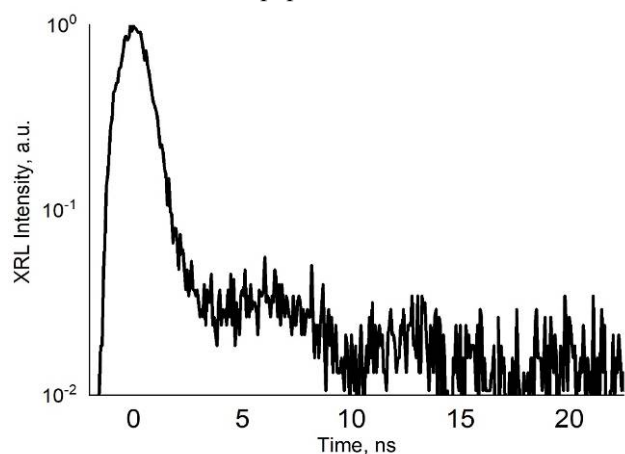


Рис. 4. Кинетика рентгенолюминесценции пленки ZnO на М-сапфире после отжига

На отожженной пленке ZnO М-типа была измерена кинетика РЛ во временном диапазоне 0-20 нс (Рис. 4). Видно, что основная компонента люминесценции лежит в диапазоне 0-3 нс и имеет время спада (без учета ширины возбуждающего импульса) порядка 0.9-1.1 нс, что соответствует КрЛ ZnO.

Таким образом, проведенные спектроскопические исследования показали промышленную применимость полученных кристаллических слоев ZnO на М-сапфире в качестве «быстрого» чувствительного элемента (преобразователя рентгеновского и гамма-излучения в видимое излучение) для детекторов ионизирующих излучений, в том числе и в геометрии «на просвет» за счет высокой оптической прозрачности такого сцинтиллятора.

Работа выполнена в рамках Соглашения с Министерством науки и образования РФ от «12» октября 2021 г. № 075-15-2021-1362

#### «Список литературы»

1. В.Н. Lin, Н.У. Chen, S.C. Tseng, J.X. Wu, В.У. Chen, С.У. Lee, G.C. Yin, S.H. Chang, M.T. Tang, W.F. Hsieh. Appl. Phys. Lett., **109**, 192104 (2016). <https://doi.org/10.1063/1.4967743>
2. В.Н. Lin, X.Y. Li, D.J. Lin, В.Л. Jian, Н.С. Hsu, Н.У. Chen, S.C. Tseng, С.У. Lee, В.У. Chen, G.C. Yin, M.Y. Hsu, S.H. Chang, M.T. Tang, W.F. Hsieh. Sci. Rep., **9**, 207 (2019). <https://doi.org/10.1038/s41598-018-36764-8>
3. M.R. Wagner, G. Callsen, J.S. Reparaz, J.H. Schulze, R. Kirste, M. Cobet, I.A. Ostapenko, S. Rodt, C. Nenstiel, M. Kaiser, A. Hoffmann, A.V. Rodina, M.R. Phillips, S. Lautenschläger, S. Eisermann, В.К. Meyer. Phys. Rev. B, **84**, 035313 (2011). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.035313>
4. П.А. Родный, К.А. Черненко, И.Д. Вenevtsev. Оптика и спектроскопия., **125** (3), 357 (2018). <http://dx.doi.org/10.21883/OS.2018.09.46551.141-18> [P.A. Rodnyi, K.A. Chernenko, I.D. Venetsev. Opt. Spectrosc., **125**, 372 (2018). <http://dx.doi.org/10.1134/S0030400X18090205>].
5. K. Oka, H. Shibata, S. Kashiwaya. J. Cryst. Growth., **237** (1), 509 (2002). [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(01\)01953-4](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(01)01953-4)
6. F. Huang, Z. Lin, W. Lin, J. Zhang, K. Ding, Y. Wang, Q. Zheng, Z. Zhan, F. Yan, D. Chen, P. Lv, X. Wang. Chin. Sci. Bull., **59** (12), 1235 (2014). <https://doi.org/10.1007/s11434-014-0154-4>
7. I.D. Venetsev, A.P. Tarasov, A.E. Muslimov, E.I. Gorokhova, L.A. Zadorozhnaya, P.A. Rodnyi, V.M. Kanevsky. Materials., **14** (8), 2001, (2021). <https://doi.org/10.3390/ma14082001>.
8. Муслимов А.Э., Асадчиков В.Е., Бутащин А.В., Власов В.П., Дерябин А.Н., Рошин Б.С., Сульянов С.Н., Каневский В.М. Сверхгладкая и модифицированная поверхность кристаллов сапфира: получение, характеристика и применение в нанотехнологиях // Кристаллография. - 2016. - Т. 61. - № 5. - С. 703–717.
9. P.A. Rodnyi, S.B. Mikhrin, A.N. Mishin, A.V. Sidorenko. IEEE Trans. Nucl. Sci., **48**, (6), 2340 (2001).

УДК 548.31

Гайнанова А.А., Храмов Е.В., Светогоров Р.Д., Кузьмичева Г.М.

**МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ КАРКАСНЫЕ ПОЛИМЕРЫ ТИПА CuBTC. КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ И ЛОКАЛЬНОЕ СТРОЕНИЕ, КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ**

Гайнанова Асия Анваровна, к.х.н., м.н.с, лаборатория «Материаловедение функциональных объектов с разной размерностью» Института перспективных технологий и индустриального программирования РТУ МИРЭА, 119454, г. Москва, пр-кт Вернадского, д. 78.

Храмов Евгений Владимирович, к.х.н., инженер-исследователь, Курчатовский комплекс синхротронно-нейтронных исследований НИЦ «Курчатовский институт», 123182, г. Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1.

Светогоров Роман Дмитриевич, к.х.н., инженер-исследователь, Курчатовский комплекс синхротронно-нейтронных исследований НИЦ «Курчатовский институт», 123182, г. Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1.

Кузьмичева Галина Михайловна, д.х.н., проф., кафедра Цифровых и аддитивных технологий Института перспективных технологий и индустриального программирования РТУ МИРЭА, 119454, г. Москва, пр-кт Вернадского, д. 78.

*В работе представлены результаты изучения влияния условий синтеза медьсодержащих каркасных полимеров общего состава  $[Cu_3(C_6H_3(COO)_3)_2(H_2O)_{3-x}(X)_x] \times (nY)$ , где X и Y – атомные образования в каркасе и пустотах структуры, соответственно, на кристаллическую структуру и локальное окружение ионов  $Cu^{2+}$  методами рентгенографии и рентгеновской абсорбционной спектроскопии с использованием синхротронного излучения.*

**Ключевые слова:** медьсодержащие металл-органические каркасные полимеры, строение, состав

**METAL-ORGANIC FRAMEWORK POLYMERS CuBTC. CRYSTAL AND LOCAL STRUCTURE, CRYSTALLO-CHEMICAL DESIGN**

Gainanova Asiya A., PhD, Junior Researcher, Laboratory "Materials Science of Functional Objects with Different Dimensions" of the Institute of Advanced Technologies and Industrial Programming, RTU MIREA,

Khramov Evdenii V., PhD, Research Engineer, Kurchatov Complex for Synchrotron and Neutron Investigations, National Research Center "Kurchatov Institute",

Svetogorov Roman D., PhD, Research Engineer, Kurchatov Complex for Synchrotron and Neutron Investigations, National Research Center "Kurchatov Institute",

Kuz'micheva Galina M., Doctor of Chemical Sciences, Professor, Department of Digital and Additive Technologies, Institute of Advanced Technologies and Industrial Programming, RTU MIREA.

*The results of studying the effect of copper-containing framework polymers (CuBTC) synthesis conditions on the crystal structure of CuBTC and local environment of ions  $Cu^{2+}$  were presented. It was revealed that CuBTC phase has the general composition  $[Cu_3(C_6H_3(COO)_3)_2(H_2O)_{3-x}(X)_x] \times (nY)$ , where X and Y are the atomic formation in the framework and cavities of CuBTC structure, respectively, by means of X-ray diffraction and X-ray absorption spectroscopy using synchrotronic irradiation.*

**Keywords:** copper-containing metal-organic frameworks, structure, composition

**Введение**

В металл-органических каркасных полимерах (MOFs) ионы металла и органический линкер формируют одно-, двух- и трехмерный каркас с пустотами размером  $>1$  нм, в которые могут быть внедрены разного рода функциональные соединения для адресной доставки (например, антибиотики, полимеры, оксидные полупроводниковые наночастицы -ZnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> и т.д.) или хранения и сепарации газов (см. например, [1]).

Среди всего многообразия металл-органических каркасных полимеров обращают на себя внимание медьсодержащие MOFs состава  $[Cu_3(C_6H_3(COO)_3)_2(H_2O)_3] \equiv Cu_3BTC_2(H_2O)_3$ , известные как HKUST-1, MOF-199 и CuBTC (далее CuBTC), в которых линкером служит 1,3,5-бензолтрикарбоксилат ион  $C_6H_3(COO)_3^{3-}$  (BTC<sup>3-</sup>). Интерес к этим MOFs вызван присутствием в их составе ионов меди, которые в зависимости от своего формального заряда (ФЗ) могут формировать разные координационные полиэдры (КП) с разными

координационными числами (КЧ). Не исключено, что такие особенности локальной структуры CuBTC могут оказывать влияние на их функциональные свойства.

Цель работы – установить роль условий получения CuBTC на кристаллическую структуру и локальное окружение ионов меди. Экспериментальный материал получен с применением синхротронного излучения (КИСИ НИЦ «Курчатовский институт»).

**Результаты работы и их обсуждение**

В структуре CuBTC состава  $[Cu_3(C_6H_3(COO)_3)_2(H_2O_w)_3] \equiv Cu_3BTC_2(H_2O_w)_3$  (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ,  $Z=16$ ) [2] ионы  $Cu^{2+}$  образуют вытянутые за счет эффекта Яна-Теллера полуоктаэдры с  $KЧCu = 5$  (4 атома O от линкера и 1 атом O<sub>w</sub> от молекулы H<sub>2</sub>O<sub>w</sub>), а два полуоктаэдра CuO<sub>5</sub> формируют «псевдооктаэдр» (рис. 1а) [3]. При постепенном удалении молекул H<sub>2</sub>O<sub>w</sub> (термическая обработка при  $t > 200^\circ C$  [4]) кислородное окружение меди в CuBTC меняется от

$KCu=5$  ( $4O+1O_w$ ) (рис. 1а) через  $KCu=4.5$  ( $([4O+4O+1O_w]/2)$ ) (рис. 1б) до  $KCu=4O$  и ниже (рис. 1в).

При этом слегка меняется дифракционная картина  $CuBTC$  с существенным изменением

параметра элементарной ячейки (рис. 2):  $I_{222, \%} > I_{200, \%}$  и  $a = 26.3150(3)$  Å для  $[Cu_3(BTC)_2(H_2O_w)_3]$  (рис. 2а),  $I_{200, \%} > I_{222, \%}$  и  $a = 26.308(3)$  Å для  $[Cu_3(BTC)_2]$  (рис. 2б) [4].

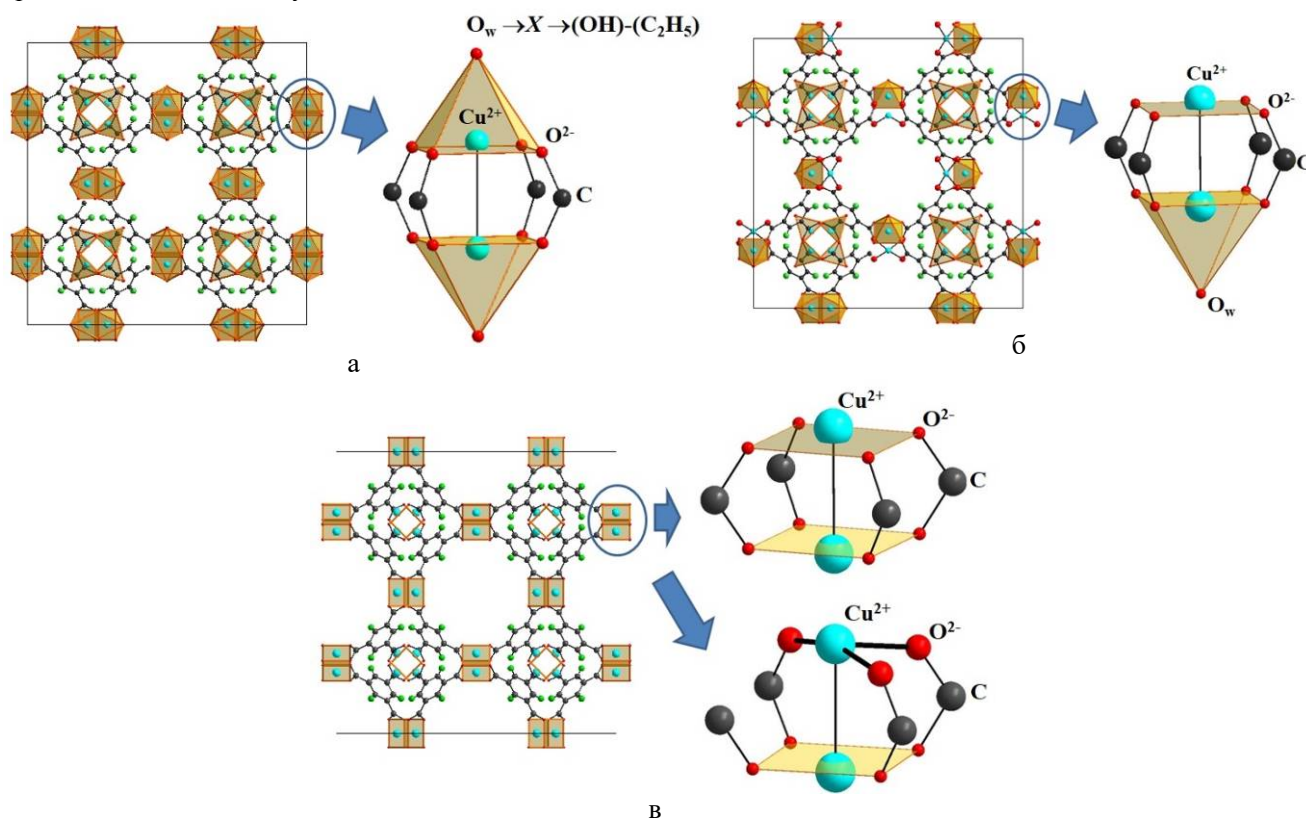


Рис. 1. Проекция структуры  $CuBTC$  и возможное локальное окружение ионов меди (а, б, в). Программа Diamond 3.0

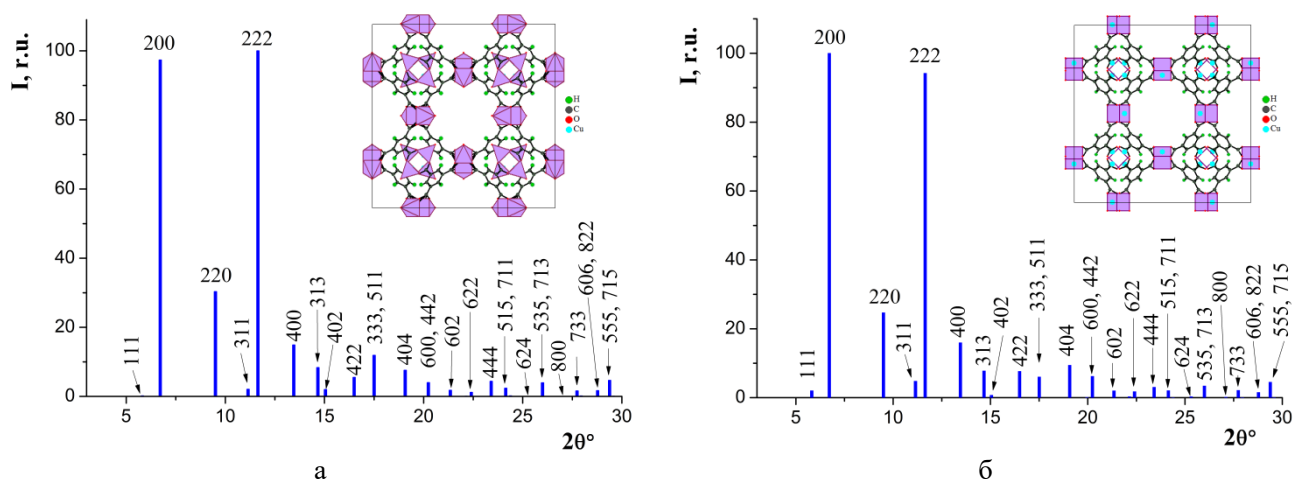


Рис. 2. Теоретические дифрактограммы  $[Cu_3(BTC)_2(H_2O_w)_3]$  (а) и  $[Cu_3(BTC)_2]$  ( $\lambda=1.5405\text{Å}$ ) [4].

Изменение параметра ячейки вызвана размерами удаляемых из каркаса структуры  $CuBTC$  молекул воды с размерами  $\sim 3\text{Å}$ . Естественно предположить, что частичное замещение молекул воды в каркасе структуры ( $[Cu_3BTC_2(H_2O)_{3-x}(X)_x]$ ) (рис. 1а) или вхождение любых атомных образований в пустоты каркаса ( $[Cu_3BTC_2(H_2O)_3] \times (nY)$ ) либо и то, и другое вместе ( $[Cu_3BTC_2(H_2O)_{3-x}(X)_x] \times (nY)$ ), вызовет, по меньшей мере, изменение соотношения отдельных

интенсивностей дифракционных отражений, а в большей степени скажется на параметре ячейки.

Действительно, фазы состава  $[Cu_3BTC_2(H_2O)_3] \times 2\text{ДЭФА}$  (рис. 3а) и  $[Cu_3BTC_2(H_2O)_3] \times 15\text{ДЭФА}$  (рис. 3б), которые можно описать как  $([Cu_3BTC_2(H_2O)_3] \times (nY))$  и в которых ДЭФА сольвент  $N,N$ -диэтилформамид [5], отличаются соответственно параметрами ячейки  $a=26.2976(2)$  Å и  $a=26.3103(6)$  Å (с увеличением

содержания  $Y$  в каркасе структуры увеличивается параметр ячейки), а также соотношением интенсивностей индикаторных пиков  $I_{222, \%} > I_{200, \%}$  и  $I_{313, \%} > I_{402, \%}$  (рис. 3а) и  $I_{222, \%} \gg I_{200, \%}$  и  $I_{313, \%} < I_{402, \%}$  (рис. 3б).

Таким образом, соотношение между интенсивностями  $I_{222, \%}$  и  $I_{200, \%}$  увеличивается с ростом содержания молекул воды или других атомных образований  $X$  в каркасе структуры CuBTC либо атомных образований  $Y$  в пустотах каркаса. Заметим, что при этом наблюдается и появление довольно выраженного дифракционного пика 111 (рис. 3б), которое, возможно, отвечает и за содержимое пустот каркаса. Однако при этом необходимо убедиться в отсутствии текстурирования образца (анализ пиков, например, типа  $h00$ ,  $hhh$ ), которое приводит к изменению интенсивностей всех дифракционных пиков и делает невозможным установления их связи с составом CuBTC.

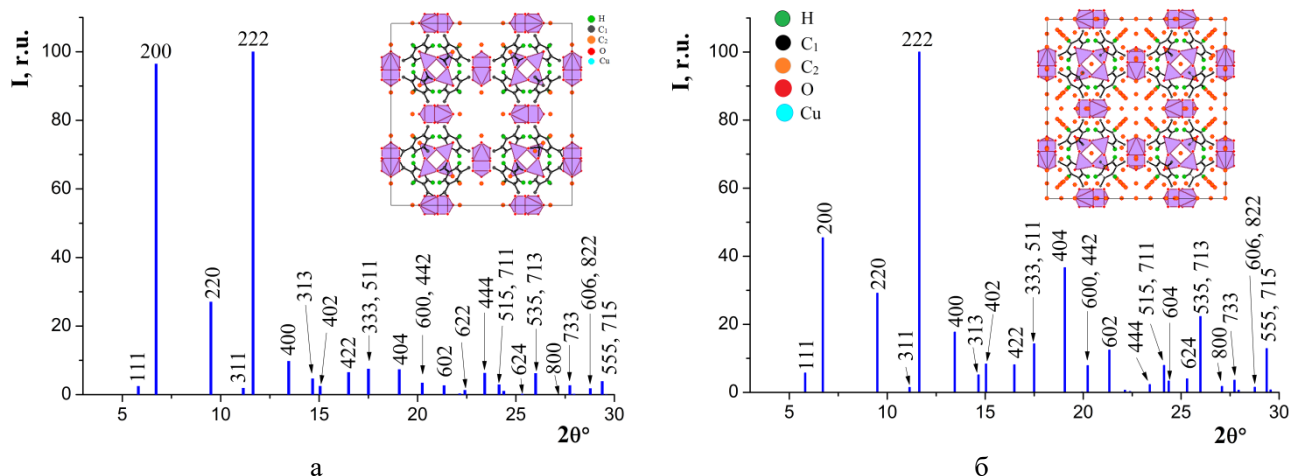


Рис. 3. Теоретические дифрактограммы  $[Cu_3BTC_2(H_2O)_3] \times 2DЭФА$  (а) и  $[Cu_3BTC_2(H_2O)_3] \times 15DЭФА$  (б). ( $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ ). Программа Diamond [4].

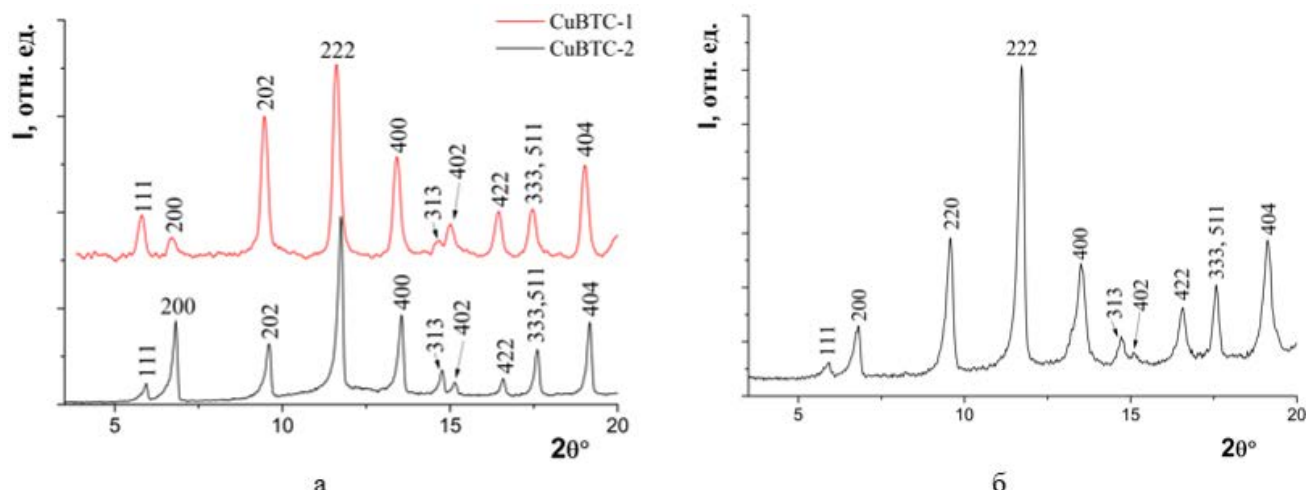


Рис. 4. Экспериментальные дифрактограммы CuBTC-1 (дифрактограмма получена с использованием синхротронного излучения) и CuBTC-2 (а) и CuBTC-3 (б) ( $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ ).

Фаза CuBTC-2 в составе беспримесного образца CuBTC, синтезированного гидротермальным методом (прекурсор –  $Cu(NO_3)_2 \times 3H_2O$ ) с параметром ячейки  $a = 26.3207(9) \text{ \AA}$ , меньшим, чем у CuBTC-1, показывает дифракционную картину (рис. 4а),

При изучении многофазного образца CuBTC, полученного сольвотермальным методом (прекурсор –  $Cu(NO_3)_2 \times 3H_2O$ ), с фазой CuBTC-1 в его составе, авторами работы [4] показано частичное замещение молекул воды  $H_2O_w$  молекулами этанола (растворитель при синтезе вода+этанол), а также вхождение растворителя в пустоты каркаса с образованием фазы предполагаемого состава  $[Cu_3BTC_2(H_2O_w)_{3-x}(C_2H_5OH)_x] \times (nC_2H_5OH)$ . Параметр ячейки этой фазы CuBTC-1 становится самым большим ( $a = 26.3872(16) \text{ \AA}$ ) из известных параметров ячеек фаз CuBTC. Причем, как и предполагалось ранее,  $I_{222, \%} \gg I_{200, \%}$ , но при этом появились новые соотношения интенсивностей:  $I_{220, \%} > I_{200, \%}$  и  $I_{111, \%} > I_{200, \%}$  (рис. 4а), что не наблюдалось ранее (рис. 2 и 3).

аналогичную приведенной в работе [6], и отличную от CuBTC-1. Заметим, что замена прекурсора  $Cu(NO_3)_2 \times 3H_2O$  на  $CuSO_4 \times 5H_2O$  (CuBTC-3, гидротермальным методом) способствует получению однофазного образца CuBTC-3 (рис. 4б) с иным,



нежели для CuBTC-1 и CuBTC-2 (рис. 4а), соотношением индикаторных интенсивностей отражений.

XANES-спектры образцов CuBTC-1 и CuBTC-2 на К-крае меди схожи, что указывает на идентичность формального заряда меди  $\text{Cu}^{2+}$  для обеих фаз (рис. 5а).

Наблюдаемый на XANES-спектре CuBTC-1 предпик при  $\sim 8985$  эВ (рис. 5а), отсутствующий у CuBTC-2 в прикраевой области, характерен для комплексов с плоско-квадратным окружением металлов и связан с электронным переходом  $1s \rightarrow 4p$

[7]. «Белая линия» на спектре XANES подобна спектру стандарта  $\text{Cu}^{2+}\text{O}$  ( $\text{KCu} = 4$ ,  $\text{KPCu}$  – квадрат) и указывает на  $\text{FZCu} = 2+$ .

Многосферное моделирование EXAFS-спектров CuBTC-1 (рис. 5б) достоверно описывает вытянутую тетрагональную пирамиду  $\text{CuO}_5$  (табл. 1) с одним увеличенным расстоянием  $\text{Cu-O}_w$ , т.е. в структуре CuBTC-1 вокруг иона  $\text{Cu}^{2+}$  можно выделить две координационные сферы:  $\text{Cu-4O}$  с  $d_{\text{Cu-O}} = 1.95 \text{ \AA}$  и  $\text{Cu-O}_w$  с  $d_{\text{Cu-O}_w} = 2.26 \text{ \AA}$  с одним атомом кислорода  $\text{O}_w$  от воды (рис. 1а).

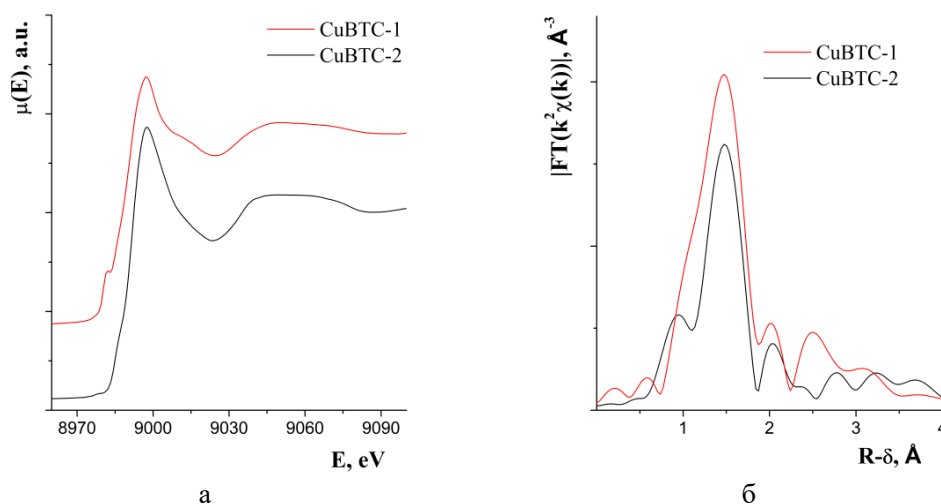


Рис. 5. XANES (а) и EXAFS (б) спектры на К-крае меди образцов CuBTC-1 и CuBTC-2

Таблица 1. Результаты моделирования EXAFS образцов с CuBTC (диапазон расстояний  $R = 1 - 3 \text{ \AA}$ , диапазон Фурье-преобразования  $k = 2 - 11 \text{ \AA}^{-1}$ , весовой коэффициент  $k_w = 3$ )

Образец	Координационное число КЧCu		Межатомные расстояния, $d, \text{ \AA}$	Фактор Дебая, $\sigma^2, \text{ \AA}^2$	R-фактор, %
	Cu-O				
CuBTC-1	Cu-O	4	1.95(2)	0.0089	0.6
	Cu-O <sub>w</sub>	1	2.26(16)	0.0089	
CuBTC-2	Cu-O	3.4	1.95(1)	0.0046	0.4

В связи с тем, что по анализу рентгенографических данных для фазы CuBTC-1 предполагается состав  $[\text{Cu}_3\text{BTC}_2(\text{H}_2\text{O}_w)_3 \cdot x(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_x] \cdot (n\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$  (рис. 3, 4а), т.е. ионы  $\text{Cu}^{2+}$  должны быть окружены и другими координационными сферами, что и было подтверждено моделированием данных EXAFS с дополнительными путями рассеяния:  $\text{Cu-Cu}$  с  $d = 2.66(8) \text{ \AA}$  (третья координационная сфера),  $\text{Cu-4C}$  с  $d = 2.89(11) \text{ \AA}$  (четвертая координационная сфера) [4].

В структуре фазы CuBTC-2 кислородное окружение  $\text{Cu}^{2+}$  отличается от такового в CuBTC-1 меньшим координационным числом ионов  $\text{Cu}^{2+}$  ( $\text{KCu} = 3.4$ ) (табл. 1), которое может быть описано как промежуточное между  $\text{KCu} = 4$  и  $\text{KCu} = 3$  (рис. 1в). Параметр ячейки фазы CuBTC-2 ( $a = 26.3207(9) \text{ \AA}$ ) больше, чем у  $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2]$  ( $a = 26.308(3) \text{ \AA}$ ) с  $\text{KCu} = 4$  (рис. 1в), что означает, что вероятный состав CuBTC-2 может быть записан в общем виде как  $[\text{Cu}_3^{2+}(\text{BTC})_2 \cdot x^3(X)_x] \cdot nX$ .

Результаты представленной работы и их кристаллохимическая интерпретация свидетельствуют о том, что в зависимости от метода и условий получения образцов с CuBTC меняется как структурный фрагмент с ионами  $\text{Cu}^{2+}$  в каркасе кристаллической структуры, так и содержание пустот в каркасе. При этом дифракционная картина всех этих композиций не меняется, а меняются лишь интенсивности ряда отражений, за которые отвечает состав фазы. С этой точки зрения все рассмотренные фазы CuBTC изоструктурны, как это наблюдалось для MIL-53 [8]. С точки зрения классического определения структурного типа (группа соединений, которые могут быть описаны одной кристаллохимической моделью с точностью до подобия) эти фазы нельзя описать не только как изоструктурные, но и как изотипные, для которых подобие структур не соблюдается. Тем не менее, к группе фаз, подобных CuBTC, можно применить понятие топологический структурный тип, а отсюда и переходить к гомеотипным структурам (структура

CuBTC гомеотипна структуре  $\text{ReO}_3$  или  $\text{CaTiO}_3$ ) [4], что позволяет прогнозировать аналогичные структуры или обосновывать их отсутствие с использованием информационных технологий. Заметим, что для полимеров (полиэтилен, полистирол, поливиниловый спирт и т.д.) также более корректно использовать понятие топологический структурный тип.

#### Выводы

На основании двух структурных характеристик – параметра элементарной ячейки и координационного окружения ионов  $\text{Cu}^{2+}$ , полученных из экспериментального материала с использованием синхротронного излучения (рентгенография и рентгеновская абсорбционная спектроскопия), предложены составы фаз CuBTC, которые в общем виде могут быть записаны как  $[\text{Cu}_3^{2+}\text{BTC}_2^{3-}(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot x(\text{X})_x] \cdot (n\text{Y})$ . Обсуждены основные традиционные кристаллохимические понятия (структурный тип и гомеотипия) для описания фаз CuBTC и предложено обобщенное – топологический структурный тип.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов на выполнение проектов Министерства науки и высшего образования РФ №0706-2020-0026 и № 075-15-2021-1362.

#### Список литературы:

1. Rong Liu, Tian Yu, Zheng Shi, Zhiyong Wang. The preparation of metal-organic frameworks and their biomedical application. *Int. J. of Nanomedicine*. 2016. V. 11. PP. 1187-1200
2. S.C. McKellar, A.J. Graham, D.R. Allan, M.I.H. Mohideen, R.E. Morris, Stephen A. Moggach. The effect of pressure on the post-synthetic modification of a nanoporous metal-organic framework. *Nanoscale*, 2014. V.6. PP.4163-4173
3. S. S.Y. Chui, S. M.-F. Lo, J. P. H. Charmant, A. G. Orpen, I. D. Williams. A Chemically Functionalizable Nanoporous Material  $[\text{Cu}_3(\text{TMA})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$  / *Science*. 1999. V. 283, PP. 1148-1150
4. A.A. Gainanova, G.M. Kuz'micheva, E.B. Markova, A.I. Zhukova, Yu. A. Fionov, R.G. Chumakov, E.V. Khramov, A.G. Mushtakov. Crystallochemical design of metal-organic polymer CuBTC and activated carbon composite. *J. Mater. Sci.* 2022. V. 57, PP. 11092-11110
5. A.A. Yakovenko, J.H. Reibenspies, N. Bhuvanesh and H.-C. Zhou. Generation and applications of structure envelopes for porous metal-organic frameworks. *J. Appl. Cryst.* 2013. V.46. doi:10.1107/S0021889812050935
6. Lais Weber Aguiar, Cleiser Thiago Pereira da Silva, Hugo Henrique Carline de Lima, Murilo Pereira Moises and Andrelson Wellington Rinaldi. Evaluation of the synthetic methods for preparing metal organic frameworks with transition metals. *AIMS Materials Science*. 2018. V.5, N3. PP.467-478
7. M. Todaro, L. Sciortino, F. M. Gelardi, and G. Buscarino. Determination of Geometry Arrangement of Copper Ions in HKUST-1 by XAFS During a Prolonged Exposure to Air. *J. Phys. Chem. C*. 2017. V. 121. PP. 24853-24860
8. Quang K. Nguyen, G. M. Kuz'micheva, E. V. Khramov, R. D. Svetogorov, Rю G. Chumakov, Thuy T. Cao. Design of metal-organic polymers MIL-53 (M3+). Preparation and characterization of MIL-53 (Fe) and graphene oxide composite", *Crystals* 2021. V. 11, P.1281

УДК 53.08

Гарматина А.А., Коршунов А.А., Можаяева М.Д., Асадчиков В.Е., Бузмаков А.В., Дьячкова И.Г., Дымшиц Ю.М., Баранов А.И., Мясников Д.В., Минаев Н.В., Гордиенко В.М.

## МИКРОФОКУСНЫЙ ИСТОЧНИК ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКОГО РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ ФЕМТОСЕКУНДНОГО ВОЛОКОННОГО ЛАЗЕРА ДЛЯ РАДИОГРАФИИ

Гарматина Алена Андреевна, лаборант-исследователь, Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, 123182 Россия, Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1, alga009@mail.ru

Коршунов Артем Аркадьевич, студент 2 курса «МИФИ»,

Можаяева Мария Дмитриевна, студент 2 курса, Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», г. Москва, шоссе Каширское, д. 31.

Асадчиков Виктор Евгеньевич, доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник; Бузмаков Алексей Владимирович, кандидат физико-математических наук, с.н.с.

Дьячкова Ирина Геннадьевна, кандидат физико-математических наук, с.н.с.,

Дымшиц Юрий Меерович, заместитель начальника опытно-экспериментального отдела, ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, 119333, Москва, Ленинский проспект, дом 59.

Баранов Андрей Игоревич, научный сотрудник, начальник сектора разработки медицинских лазерных аппаратов, отдел научно-исследовательских разработок, ООО НТО “ИРЭ-Полус”.

Мясников Даниил Владимирович, кандидат физико-математических наук, заместитель генерального директора по перспективным исследованиям и разработкам, ООО НТО “ИРЭ-Полус”, Фрязино, Московская область, площадь Введенского, 3, стр. 5.

Минаев Никита Владимирович, кандидат физико-математических наук, с.н.с., заведующий лабораторией “Лазерная наноинженерия”, Институт фотонных технологий ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, г. Троицк, Пионерская ул., 2.

Гордиенко Вячеслав Михайлович, доктор физико-математических наук, профессор по специальности Лазерная физика, зав. лаб., МГУ им. М.В. Ломоносова, Физический факультет, Отделение радиофизики, Кафедра общей физики и волновых процессов, 119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы.

*Разработана схема микрофокусного рентгеновского источника характеристического рентгеновского излучения (линия меди, 8 кэВ) для получения рентгеновских изображений на основе низкоэнергетичного фемтосекундного высококачественного волоконного лазера. Достигнута спектральная яркость источника порядка  $10^{11}$  фотон/с/мм<sup>2</sup>/мрад<sup>2</sup> (0.1% BW) при потоке фотонов более  $10^8$  фотон/с в 2π. Размер полученного источника оказывается не более 5 мкм, что является минимальным среди известных микрофокусных источников.*

*Ключевые слова: фемтосекундное лазерное излучение, рентгеновское излучение, волоконный лазер, радиография.*

## A MICROFOCUS SOURCE OF CHARACTERISTIC X-RAY RADIATION BASED ON A FEMTOSECOND FIBER LASER FOR RADIOGRAPHY

Garmatina A.A.<sup>1</sup>, Korshunov A.A.<sup>2</sup>, Mozhaeva M.D.<sup>2</sup>, Asadchikov V.E.<sup>3</sup>, Buzmakov A.V.<sup>3</sup>, Dyachkova I.G.<sup>3</sup>, Dymshits Yu.M.<sup>3</sup>, Baranov A.I.<sup>4</sup>, Myasnikov D.V.<sup>4</sup>, Minaev N.V.<sup>3</sup>, Gordienko V.M.<sup>5</sup>

<sup>1</sup>NRC “Kurchatov Institute”, Moscow, Russian Federation.

<sup>2</sup>National Research Nuclear University MEPhI, Moscow Engineering Physics Institute, Moscow, Russian Federation.

<sup>3</sup>FSRC “Crystallography and photonics” RAS, Moscow, Russian Federation.

<sup>4</sup>NTO “IRE-Polus”, Fryazino, Moscow region, Russian Federation.

<sup>5</sup>Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation.

*A scheme of a microfocus X-ray source of characteristic X-ray radiation (Copper line, 8 keV) for obtaining X-ray images based on a low-energy femtosecond high-frequency fiber laser has been developed. A spectral brightness of the source of the order of  $10^{11}$  photons/mm<sup>2</sup>/mrad<sup>2</sup> (0.1% BW) with a photon flux of more than  $10^8$  photons/s in 2π is achieved. The size of the resulting source turns out to be no more than 5 μm, which is minimal among the known microfocus sources.*

*Key words: femtosecond laser radiation, X-ray radiation, fiber laser, radiography.*

### Введение

Рентгеновское излучение широко используется в задачах получения изображений внутренней структуры объектов: радиографии и получения фазо-контрастных изображений с микронным разрешением [1]. Самыми мощными источниками для таких задач являются синхротронные источники, спектральная яркость которых достигает  $10^{18}$  фотон/с/мм<sup>2</sup>/мрад<sup>2</sup> (0.1% BW). Однако такие источники достаточно громоздки, сложны

в использовании и являются малораспространенным уникальным оборудованием [1,2]. Альтернативой им являются микрофокусные рентгеновские трубки, которые достаточно хорошо подходят для лабораторного применения, спектральная яркость которых достигает  $10^{11}$  фотон/с/мм<sup>2</sup>/мрад<sup>2</sup> (0.1% BW). При характерном размере источника 7-20 мкм [3]. Однако, в настоящее время активно развиваются системы, основанные на фемтосекундных лазерах, в

которых рентгеновские импульсы рождаются за счет проникновения в материал мишени горячих электронов, образованных в высокотемпературной плазме возникающей в области воздействия сфокусированного лазерного излучения (с интенсивностью порядка  $10^{14}$  -  $10^{18}$  Вт/см<sup>2</sup>) на мишень. В таких системах достигаются потоки фотонов до  $10^{11}$  фотон/с со спектральной яркостью до  $10^{18}$  фотон/с/мм<sup>2</sup>/мрад<sup>2</sup> (0.1% BW), сравниваясь с синхротронными источниками. Причем размер источника, который важен в задачах получения фазо-контрастных изображений, зависит от остроты фокусировки и может достигать размера порядка десяти мкм [4,5].

Перспективными кандидатами для создания такого источника являются фемтосекундные волоконные лазеры - компактные установки, позволяющие работать с большой частотой следования импульсов (более 100 кГц) при малой энергии в импульсе (десятки мкДж). Средняя мощность в таких системах ограничена на уровне 20-40 Вт. При острой фокусировке таких лазерных пучков на мишень ( $NA > 0,3$ ), достигается интенсивность порядка  $10^{14}$  -  $10^{15}$  Вт/см<sup>2</sup>, достаточная для генерации рентгеновского излучения. Первые эксперименты по регистрации характеристического рентгеновского излучения при фокусировке такого излучения на мишени с различными атомными номерами были продемонстрированы в [6]. Хотя выход рентгеновского излучения за импульс в таких условиях будет небольшой, за счет большой частоты следования импульсов, можно ожидать, что воздействие волоконного лазера на мишень позволит получить поток фотонов в секунду сравнимый с источниками, использующими миллиджоульные лазерные системы, при диаметре рентгеновского источника сопоставимого с лазерной перетяжкой.

Целью нашей работы являлось исследование возможности создания лазерно-плазменного микрофокусного рентгеновского источника на базе высокочастотного низкоэнергетического фемтосекундного волоконного лазера и демонстрация его пригодности для получения рентгеновских изображений.

#### Экспериментальная установка

В экспериментах использовался фемтосекундный иттербиевый волоконный лазер YLPF-10-400-20-R (НТО "ИРЭ-Полус", Фрязино, Россия) с центральной длиной волны 1030 нм, частотой следования импульсов - от 100 кГц до 2 МГц. Максимальная энергия в импульсе до 20 мкДж, средняя мощность ограничена на уровне 20 Вт, длительность импульсов - 330 фс, качество излучения  $M^2 = 1.5$ , а также система ANTAUS-10W-40u/250K («Авеста-проект», Троицк, Россия) с аналогичной длиной волны излучения, максимальной энергией в импульсе до 40 мкДж, средней мощностью до 10 Вт, минимальной длительностью импульсов 280 фс, качеством излучения  $M^2 = 1.2$ . Излучение фокусировалось микроскопическим объективом с фокусным расстоянием  $f = 10$  мм на торец

вращающегося и циклично перемещаемого по вертикали с постоянной скоростью медного цилиндра (диаметром 50 мм, толщиной 10 мм, угловая скорость вращения порядка 2500 об/с), расположенного в воздухе. Рентгеновское излучение регистрировалось с помощью спектрометра Amptek X-123, а также одноканального сцинтилляционного детектора Радикон SCSD-4. Изображение тестового объекта (медной проволоки толщиной 1 мм) производилось с помощью камеры CMOS, расположенной на расстоянии 30 см от источника рентгеновского излучения. Проволока располагалась непосредственно перед камерой. Фото установки приведено на рис. 1.

#### Экспериментальные результаты

На первом этапе были проведены измерения с лазером YLPF-10-400-20-R (лазер 1). Выход характеристического рентгеновского излучения возрастал в зависимости от лазерной энергии в одиночном импульсе до 10 мкДж, дальше сигнал насыщался и измерения не проводились.

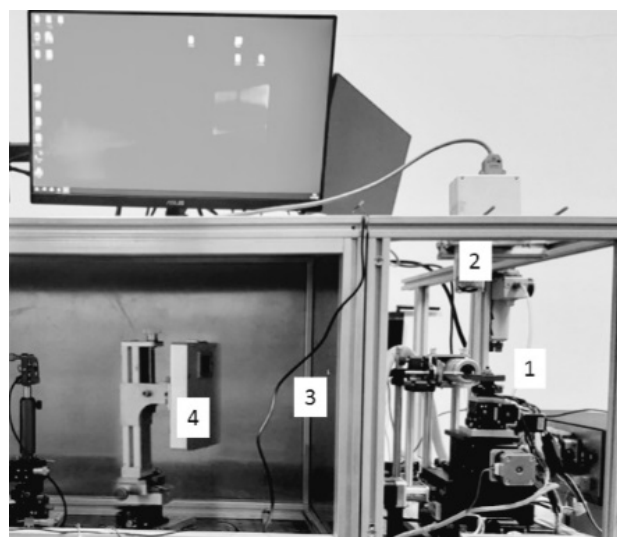


Рис. 1. Фото установки: 1 медная мишень, на которую фокусируется лазерное излучение, 2 – рентгеновский детектор, 3 – диафрагма в алюминиевой стенке, 4 – рентгеновская камера.

На рис. 2 приведены зависимости сигнала от лазерной энергии для различных частотных режимов лазерного воздействия. Было установлено что при частоте 100 кГц, выход рентгеновского излучения достигает порядка  $10^6$  фот/с в  $2\pi$  при максимальной средней мощности лазера 1 Вт (рис. 2, кривая 1). Увеличение частоты до 1.5 МГц сопровождающееся увеличением средней мощности до 10 раз привело к соответствующему увеличению выхода сигнала – примерно в 10 раз (рис. 2, кривая 2). На следующем этапе был использован режим генерации лазером пачек из 16 импульсов с временным интервалом 70 нс между импульсами. При использовании режима генерации пачек, с частотой 100 кГц, выход рентгеновского излучения оказался примерно в 2 раза выше, чем при генерации одиночных импульсов с частотой 1.5 МГц при сопоставимой средней мощности (рис. 2, кривая 3). Этот режим сопровождался сильным плазмообразованием и значительно увеличил эффективность процесса абляции

мишени. Увеличение частоты следования пачек до 170 кГц привело к увеличению максимального выхода до 10 раз и выход таким образом составим порядка  $10^8$  фот/с в 2 п, что соответствовало спектральной яркости источника порядка  $10^{11}$  фотон/с/мм<sup>2</sup>/мрад<sup>2</sup> (0.1% BW) (рис. 2, кривая 4). Были проведены измерения размера кратеров, образованных в мишени за счет абляции. Их размер оказался не более 5 мкм, что свидетельствует о том, что размер рентгеновского источника оказывается также не более 5 мкм, что является минимальным среди известных микрофокусных источников.

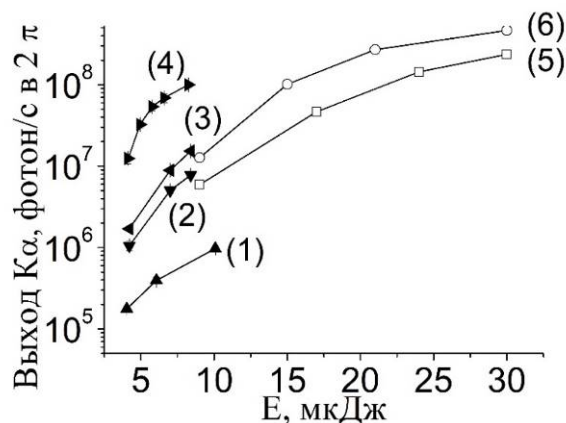


Рис. 2. Зависимость потока рентгеновских фотонов от лазерной энергии при использовании разных лазеров и разными частотными режимами: 1-4 данные полученные с лазером 1: 1 – частота 100 кГц, 2 – частота 1,5 МГц, 3 – режим пачек (16 имп. в пачке) с частотой следования 100 кГц, 4 – режим пачек (16 имп. в пачке) с частотой следования 170 кГц, 5, 6 – данные получены с лазером 2: 5 – частота 100 кГц, 6 – частота 200 кГц.

На следующем этапе были проведены эксперименты с лазерной системой ANTAUS-10W-40u/250K (лазер 2), в котором было возможно увеличение энергии в импульсе до 30 мкДж (и соответствующее увеличение интенсивности на мишени до 3 раз интенсивность, а выход рентгеновского излучения зависит примерно квадратично от интенсивности). Зависимости от лазерной энергии в режиме 100 кГц и 200 кГц представлены на рис. 2 (кривые 5, 6). За счет большей энергии в импульсе, и, следовательно, большей лазерной интенсивности на мишени (порядка  $10^{15}$  Вт/см<sup>2</sup>) в этом режиме удалось достичь потока фотонов порядка  $4 \cdot 10^8$  фот/имп в 2 п, что отвечает спектральной яркости порядка  $5 \cdot 10^{11}$  фотон/с/мм<sup>2</sup>/мрад<sup>2</sup> (0.1% BW) и оказывается сопоставимым с результатами, полученными с помощью миллиджоульного лазерного источника [5]. Перспективы дальнейшего увеличения потока фотонов связываются нами с использованием режима пачек импульсов при большей энергии в импульсе.

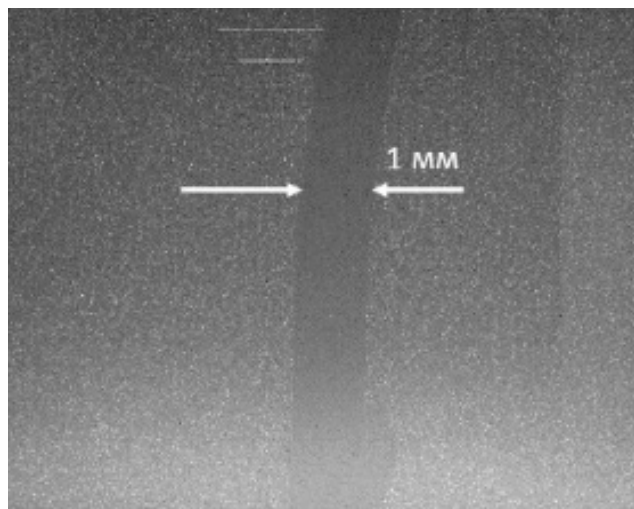


Рис. 3 Рентгеновское изображение медной проволоки.

Нами были проведены эксперименты по получению изображения тестового объекта (медной проволоки толщиной порядка 1 мм) на рентгеновской камере. Рентгеновская камера располагалась на расстоянии 30 см от рентгеновского источника, рентгеновский сигнал ограничивался диафрагмой размером 1 см, установленной на расстоянии около 15 см от источника. Проволока располагалась непосредственно перед рентгеновской камерой. Время экспозиции составило 15 секунд. Полученное изображение представлено на рис 3.

#### Заключение

Проведенные эксперименты свидетельствуют о том, что созданный микрофокусный источник можно использовать для практических приложений.

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

#### Список литературы

1. Fetisov G. V. X-ray diffraction methods for structural diagnostics of materials: progress and achievements // *Physics-Uspekhi. Uspekhi Fizicheskikh Nauk (UFN) Journal*, 2020. Vol. 63, № 1. P. 2–32.
2. Lovric, G., Mokso, R., Schlepütz, C. M., & Stampanoni, M. (2016). A multi-purpose imaging endstation for high-resolution micrometer-scaled sub-second tomography. *Physica Medica*, 32(12), 1771-1778.
3. Larsson D.H., Takman P.A., Lundström U. et al. // *Review of Scientific Instruments*. 2011. V. 82. P. 123701. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.3664870>
4. Huang K., Li M.H., Yan W.C. et al. // *Rev Sci Instrum*. 2014. V. 85. P. 113304. DOI: 10.1063/1.4901519
5. Martin L., Benlliure J., Cortina-Gil D. et al. // *Physica Medica*. 2021. V. 82. P. 163. DOI:10.1016/j.ejmp.2020.12.023
6. Garmatina A.A., Shubnyi A.G., Asadchikov V.E. et al. // *Journal of Physics Conference Series*. 2021. V. 2036. P. 012037. DOI:10.1088/1742-6596/2036/1/012037

УДК 549.67:54.02:548.3

Гасанов Т.Ш., Готовцев П.М., Гайнанова А.А., Кузьмичева Г.М.

**ВЫДЕЛЕНИЕ ЛИПИДНОЙ ФРАКЦИИ ИЗ МИКРОВОДОРОСЛИ *Chlorella vulgaris* ДЛЯ БИОТОПЛИВА НА ФОТОКАТАЛИЗАТОРАХ С НАНОРАЗМЕРНЫМИ МОДИФИКАЦИЯМИ ДИОКСИДА ТИТАНА**

Гасанов Тимур Шолатович, аспирант кафедры Цифровых и аддитивных технологий Института перспективных технологий и промышленного программирования РТУ МИРЭА, 119454, г. Москва, пр-кт Вернадского, д. 78

Готовцев Павел Михайлович, к.х.н., инженер-исследователь, НИЦ «Курчатовский институт», 123182, г. Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1

Гайнанова Асия Анваровна, к.х.н., м.н.с, лаборатория «Материаловедение функциональных объектов с разной размерностью» Института перспективных технологий и промышленного программирования РТУ МИРЭА, Кузьмичева Галина Михайловна, д.х.н., проф., кафедра Цифровых и аддитивных технологий Института перспективных технологий и промышленного программирования РТУ МИРЭА, 119454, г. Москва, пр-кт Вернадского, д. 78

*Данная работа посвящена применению фотокатализаторов с наноразмерным  $TiO_2$  – коммерческие образцы Hombifine N (100% анатаз) и Degussa P25 (85% анатаз + 15% рутил) и полученный нами  $TiO_2$  (10% анатаз + 80% рутил), модифицированный  $Ni^{2+}$  ( $TiO_2:Ni$ ), для извлечения из микроводоросли *Chlorella vulgaris* липидной фракции под действием ультрафиолетового (Degussa P25, Hombifine N) и видимого излучения ( $TiO_2:Ni$ ). Показано, что при воздействии УФ-света большей активностью обладает Hombifine N.*

**Ключевые слова:** микроводоросль, диоксид титана, биомасса, липиды, биотопливо, фотокатализатор, флуоресценция

**Isolation of a lipid particle from microalgae *Chlorella vulgaris* for biofuel on photocatalysts with nanoscale modifications of titanium dioxide**

Gasanov T. Sh., Postgraduate student of the Department of Digital and Additive Technologies, Institute of Advanced Technologies and Industrial Programming, RTU MIREA, 119454, Moscow, Vernadsky Prospekt, 78

Gotovtsev P. M., PhD, Research Engineer, National Research Center "Kurchatov Institute",

Gainanova A.A., Ph.D., Junior Researcher, Laboratory "Materials Science of Functional Objects with Different Dimensions" of the Institute of Advanced Technologies and Industrial Programming of the RTU MIREA,

Kuz'micheva G.M., Doctor of Chemical Sciences, Professor, Department of Digital and Additive Technologies, Institute of Advanced Technologies and Industrial Programming, RTU MIREA.

*This research is devoted to the application of photocatalysts with nanosized  $TiO_2$ , i.e. commercial Hombifine N with 100% anatase and Degussa P25 (85% anatase + 15% rutile), and as-prepared nickel-modified  $TiO_2$  (10% anatase + 80% rutile) for the lipid fraction extraction from the microalgae *Chlorella vulgaris* under UV (Degussa P25 and Hombifine N) and visible light irradiation ( $TiO_2:Ni$ ). It was shown that the sample Hombifine N exhibits the highest photocatalytic activity among the other samples in the UV region.*

**Keywords:** microalgae, titanium dioxide, biomass, lipids, biofuel, photocatalyst, fluorescence

**Введение**

Сокращение легкодоступных месторождений, ухудшение качества нефти и рост цен на нефтепродукты, увеличение выбросов загрязняющих веществ в отработанных газах, увеличение выбросов углекислого газа, глобальное изменение климата, парниковый эффект, ужесточение требований к дизельному топливу, рост смертности – все эти факторы повышают спрос на биотопливо, которое имеет высокое цетановое число и может быть использовано в существующих двигателях с увеличением срока их службы [1].

Наиболее перспективный источник сырья для производства биотоплива – биомасса микроводорослей *Chlorella vulgaris* [2], в которых содержится больше всего липидов, если сравнивать с другими видами водорослей. Согласно работе [3], доля липидов в клетке микроводорослей *Chlorella*

*vulgaris* составляет 80% от сухой массы клеток (табл. 1), а для их выращивания необходимо ~ 9 часов (для сравнения, для роста других видов микроводорослей уходит ~ 24 часа при сопоставимых условиях).

Таблица 1. Содержание органических веществ в различных видах водорослей (в сухой массе, масс%) [3]

Водоросли	Содержание органических веществ, масс%		
	Белки	Углеводы	Липиды
<i>Spirulina</i>	46 – 63	8 – 14	4 – 9
<i>Chlorella</i>	51 – 58	12 – 17	14 – 22
<i>Anabaena</i>	45 – 56	25 – 30	4 – 7
<i>Euglena</i>	39 – 61	14 – 18	14 – 20

Разрушение стенок клеток *Chlorella vulgaris* для извлечения липидного биотоплива возможно в

фотокаталитическом процессе, что позволяет избежать традиционные стадии сушки, экстракции и отгонки липидов, так как липиды сами всплывают на поверхность воды в виде пленки. Наиболее перспективными фотокализаторами представляются наноразмерные модификации диоксида титана, которые показали высокую фотокаталитическую активность (ФКА) [4]. Наноразмерный  $\text{TiO}_2$  обладает фотокаталитической активностью в УФ-части солнечного света, характеризуется высокой химической стабильностью, низкой стоимостью, перспективен для создания на его основе фотокаталитических, активных в видимой области спектра [5]. При ширине запрещенной зоны  $E_g > 3.1$  эВ (в зависимости от модификации  $\text{TiO}_2$ ) генерирование носителей заряда (электрон  $e^-$  и дырка  $h^+$ ) на поверхности наночастиц  $\text{TiO}_2$ , а следовательно и активных форм кислорода (АФК –  $\cdot\text{OH}$ ,  $\cdot\text{O}_2^-$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), способных окислить практически любое органическое соединение, осуществляется только при облучении УФ-светом ( $\lambda < 400$  нм). Допирование или модифицирование наноразмерного  $\text{TiO}_2$  металлами и/или неметаллами (см., например, [6]) способствует уменьшению величины  $E_g$  и, как следствие, сдвигу края области поглощения в видимый диапазон, из которого в большей степени состоит солнечный свет. Из известных модификаций диоксида титана для фотокатализа наиболее перспективен наноразмерный анатаз, так как на его поверхности большее соотношение «свободные связи/замкнутые связи» по сравнению с другими наноразмерными модификациями такими как рутил и брукит, что обуславливает большую активность анатаза.

*Цель работы* – выделение липидной фракции из микроводоросли *Chlorella vulgaris* для производства биотоплива с применением ряда образцов с наноразмерной модификацией анатаза

#### Объекты и методы исследования

*Объекты исследования* – коммерческие Hombifine N и Degussa P25, полученный нами  $\text{TiO}_2:\text{Ni}$ , модифицированный никелем. Синтез образца  $\text{TiO}_2:\text{Ni}$  осуществляли твердофазным смешением прекурсоров  $\text{TiOSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$  (х.ч., Sigma Aldrich, Германия),  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$  (11 мол%) и

$(\text{NH}_2)_2\text{CO} \times \text{H}_2\text{O}_2$  (х.ч., Sigma Aldrich, Германия) с последующим отжигом на воздухе в течение 1 ч при  $850^\circ\text{C}$ .

*Характеризация фотокатализаторов.* Съемка образцов с  $\text{TiO}_2$  выполнена на синхротронной станции БиоМУР (НИЦ “Курчатовский институт”, Москва) при фиксированной длине волны  $\lambda = 0.145$  нм. Рентгеновские спектры регистрировали с помощью двумерного детектора DECTRIS Pilatus3 1M: расстояние образец–детектор 500 мм, время экспозиции 180 секунд [7].

*Культивирование микроводоросли Chlorella vulgaris* проводили в питательной среде (водный раствор  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{NaOH}$ ;  $\text{pH} \approx 7.5$ ) в люминестате (люминесцентная лампа с мощностью 50 Вт) при  $29^\circ\text{C}$ .

*Фотокаталитическое разложение клеток микроводоросли Chlorella vulgaris* для извлечения липидов осуществляли при облучении УФ- (Degussa P25, Hombifine N) и видимым ( $\text{TiO}_2:\text{Ni}$ ) излучением: концентрация фотокатализатора 1 г/л, объем раствора *Chlorella vulgaris* – 20 мл, люминесцентная лампа видимого света мощностью 45 Вт и УФ-лампа – 26 Вт, длительность фотокаталитической реакции 3 часа. Процесс фотокаталитического разрушения клеток микроводоросли *Chlorella vulgaris* контролировали с помощью моторизированного флуоресцентного тринокулярного микроскопа BX 61 с объективами, фото- и видеосистемой (увеличение объектива 40x10).

#### Результаты работы и их обсуждение

Рентгенографическое исследование всех тестируемых образцов свидетельствует о присутствии в них анатаза ( $2\theta \sim 25^\circ, \sim 38^\circ, \sim 48^\circ$ ; JCPDS № 89-4921) в разных количествах: 100% анатаза в Hombifine N, ~85% анатаза + 15% рутила ( $2\theta \sim 27^\circ, \sim 36^\circ, \sim 42^\circ$ ; JCPDS № 89-8304) в Degussa P25, ~10% анатаза + 10% неидентифицированная примесь + 80% рутила в  $\text{TiO}_2:\text{Ni}$  – ~10% (рис. 1а, б).

Hombifine N отличается от Degussa P25 меньшими средними размерами кристаллитов наноразмерного анатаза, наночастиц и большей удельной поверхностью (табл. 2).

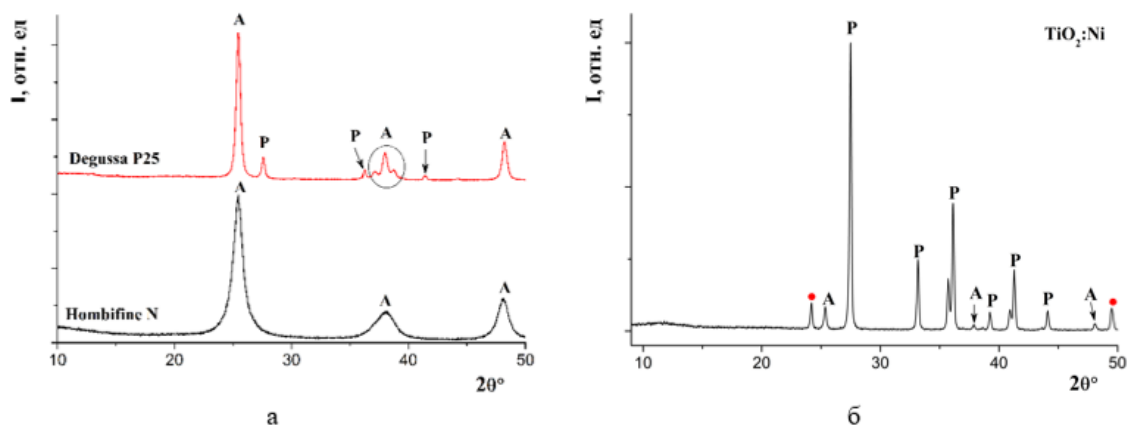


Рис. 1. Дифрактограммы коммерческих образцов Hombifine N и Degussa P25 (а) и экспериментального образца  $\text{TiO}_2:\text{Ni}$  (б) (А – анатаз, Р – рутил, красный кружок – неидентифицированная примесь)

Таблица 2. Характеристики образцов *Hombifine N*, *Degussa P25* [8]

Характеристики	Hombifine N	Degussa P25
Состав образца	Анатаз (100%)	Анатаз –85% Рутил –15%
Уточненный состав анатаза методом Ритвельда [9]	(Ti <sub>0.966(8)</sub> □ <sub>0.034</sub> )O <sub>2</sub>	
Пр. гр., Z	I4 <sub>1</sub> /amd, 4	Рутил: P4 <sub>2</sub> /mmn, 2 Анатаз: I4 <sub>1</sub> /amd, 4
Параметры ячейки, Å	a=3.79134(8) c=9.4989(4)	Рутил: a=4.594, c=2.959 Анатаз: a=3.785, c=9.514
Удельная поверхность: метод БЭТ, м <sup>2</sup> /г	312.8±3.4	53.1±0.6
Удельная поверхность: сравнительный метод (СМ), м <sup>2</sup> /г	116.4	54.3
Форма частиц		Сфера
Объем ультраанопор (диаметр пор ≤2 нм), см <sup>3</sup> /г	0.083	0.015±0,001
Объем нанопор (диаметр пор ≤300 нм), см <sup>3</sup> /г	0.349	0.131±0,002
Средний размер кристаллитов, Å: для анатаза (пик 101)	82.8	194.6
Средний размер наночастиц или ассоциатов, Å: СМ/БЭТ	130*/50	280*/280

\*средний размер наночастиц:  $d = \frac{Kч}{\rho A}$ , где  $Kч$  – фактор формы частиц (6 для сферической формы);  $\rho$  – плотность материала,  $A$  – удельная поверхность материала по сравнительному методу (СМ).

Удельная поверхность образцов определена методом Брунауэра–Эмметта–Теллера (БЭТ) и сравнительным методом (СМ) из адсорбционной ветви изотермы в области равновесных относительных давлений азота [8]. Объем нанопор  $V_{нп}$  и ультраанопор  $V_{унп}$  (нанопоры – поры диаметром менее 300 нм, а ультраанопоры – поры диаметром менее 2 нм, заполняющиеся по объемному механизму в области малых давлений азота) рассчитывали по уравнениям:

$$V_{нп} = n_{0.98} \frac{\rho_g}{\rho_l} \quad (1)$$

$$V_{унп} = n_{0.015} \frac{\rho_g}{\rho_l} \quad (2)$$

где  $n_{0.98}$ , см<sup>3</sup>/г – сорбционная емкость нанопор при нормальных условиях (н.у.) при давлении азота  $P/P_0 = 0.98$ ,  $n_{0.015}$ , см<sup>3</sup>/г – сорбционная емкость ультраанопор при давлении азота  $P/P_0 = 0.015$ ,  $\rho_g = 1.2504$  мм<sup>3</sup>/г – плотность газообразного азота,  $\rho_l = 0.8086$  см<sup>3</sup>/г – плотность сжиженного азота при температуре измерений [8].

Образец TiO<sub>2</sub>:Ni отличается от коммерческих самыми большими размерами кристаллитов анатаза ( $D=224(2)$  Å) и рутила ( $D=352$  Å).

На рис. 2 представлены микрофотографии водоросли *Chlorella vulgaris* после фотокатализа (отбор проб производили из произвольно выбранных областей) в присутствии тестируемых образцов: темные пятна – хлорофилл в разрушенной биомассе, желтые кружки – клетки микроводоросли *Chlorella vulgaris*.

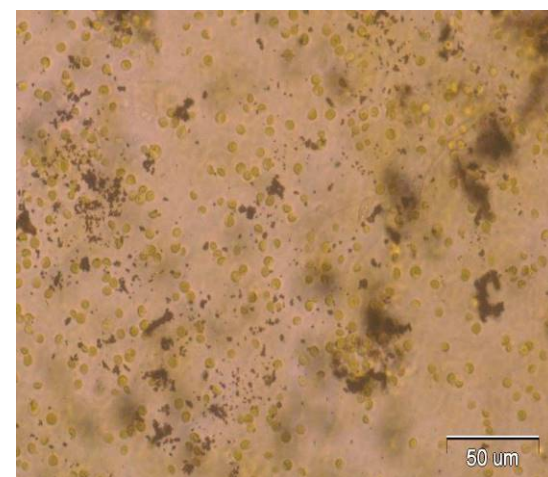
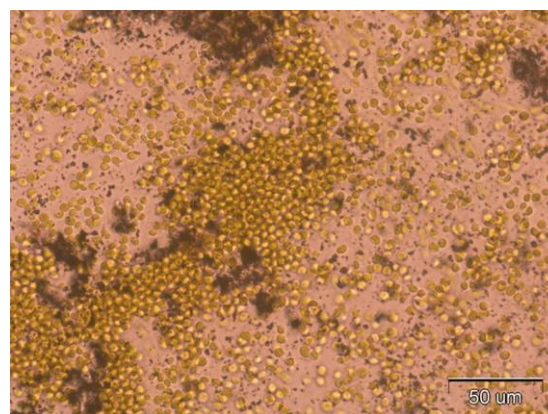
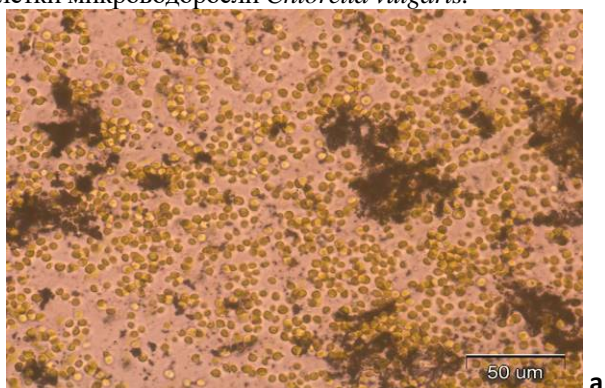


Рис. 2. Микрофотографии водоросли *Chlorella vulgaris* после фотокатализа на *Hombifine N* (а) и *Degussa P25* (б) при облучении УФ-излучением и на TiO<sub>2</sub>:Ni под действием видимого света

После 3-х часовой фотокаталитической реакции отмечалось разрушение части клеток микроводоросли, на что указывает наличие темных пятен на микрофотографии, поскольку хлорофилл в разрушенной биомассе не флуоресцирует. По визуально оцененному соотношению неразрушенных клеток микроводоросли *Chlorella vulgaris* к



разрушенной биомассе (темные пятна) на микрофотографиях (рис. 2а) можно сделать вывод о большей фотокаталитической активности образца Hombifine N, обусловленной его большей удельной поверхностью и меньшими размерами кристаллита и наночастиц и наибольшим содержанием анатаза (табл. 2), по сравнению с другими образцами. Причем фотокаталитическая активность уменьшалась в ряду Hombifine N → TiO<sub>2</sub>:Ni → Degussa P25 (рис. 2).

Показано, что полученный нами образец TiO<sub>2</sub>:Ni активен в реакции клеточного разрушения при облучении видимым светом (рис. 2в), что позволяет активировать его солнечным светом.

В результате разрушения из клеток микроводоросли *Chlorella vulgaris* выделяется липидная фракция, которая и служит сырьем для производства биотоплива после проведения реакции переэтерификации со спиртом.

### Вывод:

Применение охарактеризованных (состав образцов и состав фаз – полнопрофильный метод Ритвельда с применением синхротронного излучения; текстурные характеристики – метод БЭТ и сравнительный метод) фотокатализаторов на основе коммерческих образцов Hombifine N, Degussa P25 и полученного нами модифицированного никелем наноразмерного анатаза TiO<sub>2</sub>:Ni для разрушения клеток микроводорослей *Chlorella vulgaris* показало их эффективность.

### Список литературы

1. Назаренко, Л.В. Биотопливо: история и классификация видов биотоплива //Л.В. Назаренко // Вестник МГПУ. Серия Естественные науки. – 2012. – № 2 (10). – С. 16 – 32.
2. Феофилова Е.П., Сергеева Я.Э., Ивашкин А.А. Биодизельное топливо: состав, получение, продуценты, современная биотехнология // Прикладная биохимия и микробиология, 2010, том 46, No 4, С. 405-415.
3. Иванникова, Е.М. Барычева А.А. Использование микроводорослей для производства биодизеля // в сборнике: международная научно-практическая конференция «биотехнология и качество жизни». 2014. С. 485-486
4. Кузьмичева Г.М. Наноразмерные системы с оксидами титана(IV). Получение. Характеризация. Свойства. Тонкие химические технологии. 2015. Т,10. №6. С.5-36
5. Л.Н. Оболенская, П.А. Демина, А.А. Гайнанова, А.М. Зыбинский, Е.Н. Доморошина, Е.В. Савинкина, Г.М. Кузьмичева. Разработка универсального материала с фотокаталитическими и адсорбционными свойствами на основе наноразмерных модификаций диоксида титана // Журнал Нанотехнологии Экология Производство. 2013. № 6. Т. 25, С. 41-45;
6. Asiya A. Gainanova, Elena N. Domoroshchina, Galina M. Kuz'micheva, Evgeniy V. Khramov, Ratibor G. Chumakov, Pavel M. Gotovtsev, Andrey M. Zybinskiy, Nataliya V. Yashina, Larisa V. Pirutko New composites based on zeolites (H-Beta, H-ZSM-5) and nanosized titanium(IV) oxide doped by Ni, Ag, V with photocatalytic, adsorption and bactericidal properties. *New Journal of Chemistry*, 2021, V.45. P.2417-2420
7. R. Svetogorov, P. Dorovatovskii, V. Lazarenko., *Cryst. Res. Technol*, 2020. V.55. N5/ P.1900184.
8. А. В. Жилкина, А.А. Гордиенко, Н. А. Прокудина, Л. И. Трусов, Г. М. Кузьмичева, Н.А. Дулина, Е.В. Савинкина. Определение размеров частиц высокодисперсных материалов с помощью низкотемпературной адсорбции азота» *Физическая химия*. 2013, Т. 87. № 4. С. 685-691
9. О. Timaeva, V. Nikolaichik, R. Svetogorov, G. Kuz'micheva. Impact of the production method and diagnostics conditions on the compositions and structure of nanodimensional anatase // *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials* 235. 4-5 (2020): 127-136.

УДК 616-073.756.8

Григорьев А.Ю., Бузмаков А.В.

**ВОССТАНОВЛЕНИЕ ПРЯМОГО ПУЧКА РЕНТГЕНОВСКОЙ ПРОЕКЦИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВЕРТОЧНЫХ НЕЙРОННЫХ СЕТЕЙ**

Григорьев Артем Юрьевич - аспирант, инженер, ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, 119333, Москва, Ленинский пр-т, 59, grigartu@gmail.com

Бузмаков Алексей Владимирович - кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, 119333, Москва, Ленинский пр-т, 59

*Одним из основных этапов обработки проекционных изображений, полученных при помощи рентгеновского излучения, является нормализация на пустой пучок. Часто интенсивность и профиль прямого пучка сильно изменяется за время проведения томографического измерения. Для улучшения результатов исследований необходимо либо выполнять съемку пустого пучка несколько, либо использовать динамический метод нормализации. Мы предлагаем использовать для решения задачи нормализации на пустой пучок – нейронные сети. В работе описан процесс подбора параметров глубокой сверточной нейронной сети, обучение этой сети и проверка ее работоспособности на сгенерированных данных.*

*Ключевые слова: сверточные нейронные сети, машинное обучение, рентгеновская томография, обработка изображений, нормализация на пустой пучок.*

**RECONSTRUCTION OF A FLAT-FIELD X-RAY PROJECTION USING CONVOLUTIONAL NEURAL NETWORKS**

Grigorev A.U., Buzmakov A.V.

Federal Scientific Research Center “Crystallography and Photonics” of Russian Academy of Science, Moscow, Russia

*One of the main stages of processing projection images obtained by X-ray radiation is flat-field correction. Often, the intensity and profile of the direct beam varies greatly during the tomographic measurement. To improve the results of research, it is necessary to either shoot an empty beam several times, or use a dynamic normalization method. We propose to use neural networks to solve the flat-field correction problem. The article describes the process of selecting the parameters of a deep convolutional neural network, training this network and checking its operability on the generated data.*

*Key words: Convolutional neural networks, machine learning, X-ray tomography, image processing, flat-field correction.*

**Введение**

Рентгеновская микротомография позволяет восстанавливать внутреннюю структуру объекта по набору его проекционных изображений. Сначала получают снимки объекта под различными углами с заранее определенным шагом, которые называются проекциями. Затем при помощи алгоритмов томографического восстановления из полученных проекций получается трехмерная структура объекта, которая впоследствии может изучаться и обрабатываться как в виде послойных срезов под различными углами, так и как единое целое.

Существует ряд причин, которые влияют на качество восстановленных томограмм: неправильный подбор параметров эксперимента, низкое соотношение сигнал-шум, различные артефакты, нестабильность пучка, некорректное применение

алгоритмов томографического восстановления и т.д. В связи с этим в процесс восстановления добавляются еще 2 этапа (рис.1.): предобработка и постобработка данных.

Основным методом предобработки данных является нормализация на пустой пучок или Flat-Field Correction (FFC) [1].

**Нормализация на пустой пучок (Flat-Field Correction - FFC)**

FFC – это метод, который был разработан для устранения систематических дефектов на изображениях. Формирование изображения на проекции схематично можно представить как сумму темного кадра и произведения пустого кадра на объект.

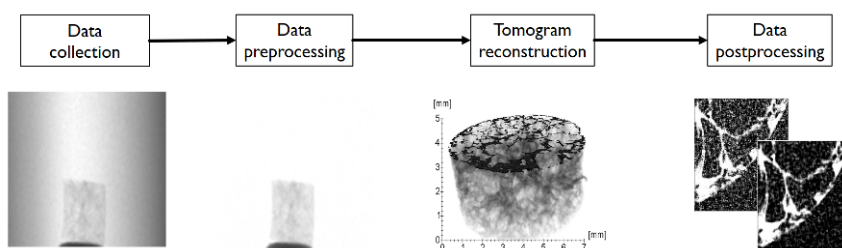


Рис.1. Процесс получения и обработки томограмм.

Согласно такой схеме для устранения систематических дефектов помимо самих проекций ( $s_j$ ) необходимо получить еще два набора изображений: пустые кадры ( $f$ ) и темновые кадры ( $d$ ). Тогда нормализованное изображение объекта ( $n_j$ ) можно получить по формуле:

$$n_j = \frac{s_j - d}{f - d} \quad (1)$$

Где индекс  $j$  обозначает номер кадра.

### FFC с использованием сверточных нейронных сетей

Свёрточные нейронные сети (Convolutional neural network – CNN) уже успешно использовались для задач преобразований и генерация изображений (например, генерация изображений в определенном стиле, изменение освещенности и времени года, удаление фона или объекта и т.д.). Задачу нормализации кадра с использованием глубоких нейронных сетей (Deep Learning FCC – DL FFC), подклассом которых являются CNN, можно отнести к такому типу задач. По сути нейронной сети необходимо удалить объект изображения, построить модель формы пучка и «дорисовать» пучок, который объект закрывает, основываясь на открытых участках фона и не изменяя их. Дальше происходит нормализация по формуле (1).

#### Архитектура нейронной сети

Для DL FFC предлагалось использовать архитектуру генеративной состязательной нейронной сети (GAN) [2], которая была предложена Яном Гудфеллоу. Условно сеть можно разделить на 2 части: генератор и дискриминатор (рис.2.). Генератор представляет собой улучшенную архитектуру кодер-декодер под названием U-net, которая была разработана для сегментации биомедицинских изображений. Дискриминатор представляет собой сверточную нейронную сеть PatchGAN.

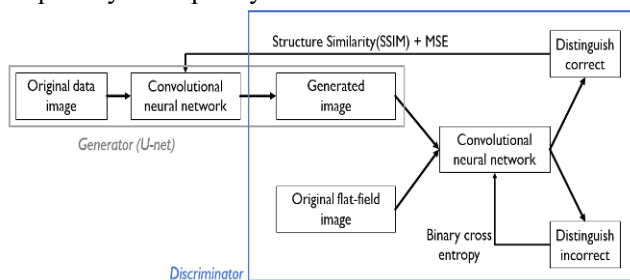
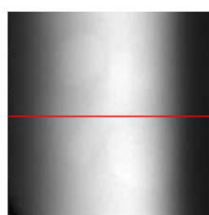
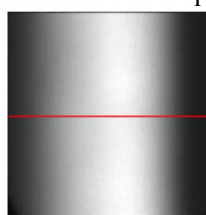


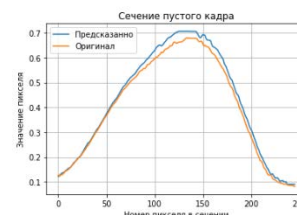
Рис.2. Схема GAN, который мы использовали



(а)



(б)



(в)

Рис.3. Предсказанный неросетью (а) и оригинальный (б) пустые кадры. Профиль их сечения по красной линии (в).

### Подготовка набора данных для обучения модели

Для обучения был собран набор данных (датасет) из 1000 пустых кадров с лабораторной установки ТОМАС, которая находится в лаборатории рефлектометрии и малоуглового рассеяния ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН. Изображения были приведены к размеру 256x256, которые необходимо подавать на вход, используемой архитектуре CNN. Также была проведена аугментация данных. Далее в качестве образцов на пустые кадры накладывались геометрические фигуры различной формы, размера, прозрачности, а также различной степень поворота и положением на пустом кадре. результате был получен датасет для обучения нейронной сети, состоящий 4000 пар проекция-пустой кадр. Дальше каждое изображение было отнормировано на максимальное значение интенсивности по всем изображениям датасета.

#### Обучение нейронной сети

Модель нейронной сети написана на языке python с использованием библиотеки keras. Функция потерь (loss function), которая характеризует насколько сгенерированное изображение отличается от эталонного имеет следующую формулу:

$$L = SSIM + \lambda * MSE \quad (2)$$

Коэффициент пропорциональности был выбран  $\lambda=5000$ . В качестве метрики качества обучения использовалась MSE. Количество изображений, подаваемое сети за один раз (batch size), 64. Скорость обучения была установлена  $2 \cdot 10^{-4}$  и не изменялась в ходе обучения. Обучение было остановлено автоматически после 150 эпох, т.к. функция потерь на тестовой выборке не уменьшалась в течении 10 эпох, и заняло около 3 часов.

#### Тестирование на синтетических данных

Проверка производилась на дополнительно сгенерированных изображениях, полученных также как проекции для обучения. В результате нейронная сеть выдала пустой кадр (рис.3а.) визуально близкий к оригинальному (рис.3б.). Такие же выводы можно сделать и взглянув на профили их сечения (рис.3в.).

#### Тестирование на экспериментальных данных

В качестве экспериментальных данных были выбраны проекции реальных экспериментов, проведенных на лабораторной установке ТОМАС. Пары формировались по принципу: последний пустой кадр соответствует освещенности на первой проекции серии снимков.

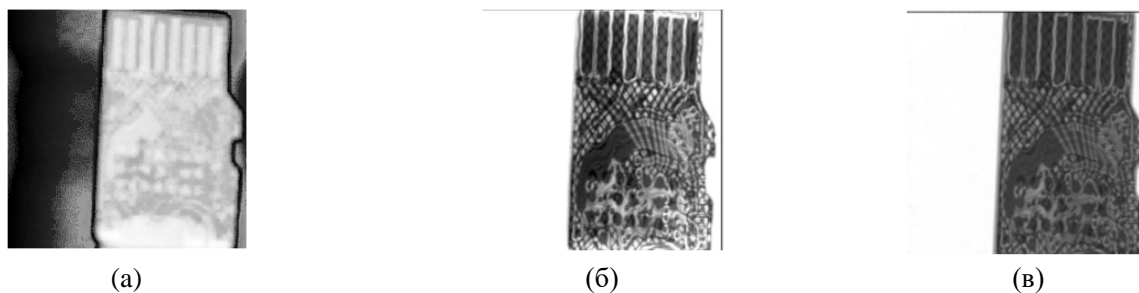


Рис.4. Нормализация с помощью классического FFC (а), DL FFC (б) и эталонного пустого кадра (в)

Здесь представлена одна из некорректно обработанных при помощи классического FFC проекций (рис.4а.). В ходе эксперимента произошло падение напряжения на рентгеновской трубке, в результате чего на нормализованном изображении получился засвеченный образец. Эта же проекция была обработана нейронной сетью и проведена нормализация при помощи DL FFC (рис.4б.). Визуально эталонное изображение (рис.4в.) и изображение после DL FFC практически совпадают, за исключением засвеченных частей в верхней и нижней части DL FFC изображения.

#### Заключение

В ходе проделанной работы был реализован и адаптирован под наш лабораторный микротомограф DL FFC подход. Для обучения и проверки его работоспособности были синтезированы изображения, основанные на реальных пустых кадрах. На сечениях таких изображений DL FFC показал высокую визуальную схожесть с эталонными. Также была проведена нормализация для реальных экспериментальных данных с лабораторной установки ТОМАС. На них DL FFC показал результаты хуже, чем на синтетических.

DL FFC – подход, который работает так же как классический FFC на неискаженных данных, но

позволяет восстановить изображения, которые классическому не под силу из-за различных факторов при проведении реальных измерений. В дальнейшей работе планируется вносить правки в процесс обучения и, возможно, архитектуру, чтобы повысить точность результата DL FFC для работы с реальными данными.

*Работа выполнена при поддержке  
Министерства науки и высшего образования в  
рамках проведения исследований по  
Государственному заданию ФНИЦ  
“Кристаллография и фотоника” РАН в части  
обработки экспериментальных данных, в рамках  
задания Минобрнауки России Грант №075-15-2021-  
1362 в части рентгеновских исследований.*

#### Литература

1. J. A. Seibert, J. M. Boone, and K. K. Lindfors, “Flat-field correction technique for digital detectors,” in *Medical Imaging 1998: Physics of Medical Imaging*, vol. 3336 J. T. D. III and J. M. Boone, eds., International Society for Optics and Photonics (SPIE, 1998), pp. 348–354
2. Buakor K. et al. Shot-to-shot flat-field correction at X-ray free-electron lasers // *Optics Express*. – 2022. – Т. 30. – №. 7. – С. 10633-10644.

УДК 539.219.1

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

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОРМЫ СПИРАЛИ ПО ДАННЫМ МАЛОУГЛОВОГО РЕНТГЕНОВСКОГО РАССЕЯНИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫМ АЛГОРИТМОМ "ИМИТАЦИИ ОТЖИГА"

Григорьев Василий Александрович - инженер 1 категории; vasily.grigorev.1996@mail.ru.

Конарев Пётр Валерьевич - кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник;

Волков Владимир Владимирович - доктор химических наук, ведущий научный сотрудник;

ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, Россия, Москва, 119333, Ленинский проспект, дом 59.

*Модифицирован алгоритм реконструкции трёхмерной формы наночастицы по данным малоуглового рентгеновского рассеяния на базе программы DAMMIN. Определены оптимальные значения параметров алгоритма при восстановлении формы различных спиралей. Исследованы взаимосвязи параметров алгоритма и спиралей и возможность экстраполяции результатов на другие формы наночастиц.*

*Ключевые слова: малоугловое рентгеновское рассеяние, трёхмерная форма наночастицы, моделирование, "имитация отжига".*

## DETERMINATION OF THE HELIX SHAPE ACCORDING TO SMALL-ANGLE X-RAY SCATTERING DATA USING A MODIFIED "SIMULATED ANNEALING" ALGORITHM

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

Laboratory of Reflectometry and Small-angle Scattering, A.V. Shubnikov Institute of Crystallography of FRC "Crystallography and photonics", Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

*An algorithm for reconstructing a three-dimensional shape of a nanoparticle based on small-angle X-ray scattering data based on the DAMMIN program has been modified. The optimal values of the algorithm parameters are determined for restoring the shape of various helices. The relationships of the algorithm parameters and helices and the possibility of extrapolating the results to other forms of nanoparticles were studied.*

*Keywords: small-angle X-ray scattering, three-dimensional shape of nanoparticles, modeling, "simulated annealing".*

### Введение

Известно, что восстановление трёхмерной формы наночастиц по данным малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) неустойчиво в силу плохой обусловленности решения обратной задачи [1]. Неустойчивость обусловлена также и более фундаментальным свойством обратной задачи – она может не иметь единственного решения. Пример неединственности приведен и обсуждается в [2]. За последние годы предпринимаются попытки улучшить методы восстановления трёхмерной формы наночастиц. Так, Нао Не и др. исследовали метод получения трёхмерной формы наноструктур на основе нейронной сети с использованием генетических алгоритмов [3]. Однако их метод хорошо подходит только для компактных структур и некорректно работает для частиц с высокой степенью анизотропии. Одним из популярных инструментов восстановления трёхмерной формы наночастиц на сегодняшний день является программа DAMMIN [4]. В данной программе наночастица представляет собой набор из  $10^3$ - $10^5$  плотноупакованных однородных шариков. Для повышения устойчивости решения на модель накладывают ограничения, например, неразрывность, плотность упаковки шариков в структуре, отклонение центра тяжести от центра области поиска и т.д. Наиболее эффективным оказался алгоритм, заложенный в программе DAMMINV, подробно описанный Волковым В.В. [2]. В программе DAMMINV уже известны численные значения параметров алгоритма, выявленные опытным путём, и тактика при поиске определённых

структур. Несмотря на это, представляет интерес подробно изучить закономерности между параметрами алгоритма и формой наночастиц. В данной статье отражены результаты анализа трёх параметров алгоритма: показателя степени весовой функции  $n$  для интенсивности (см. ниже), числа шенноновских каналов в данных и величины штрафа за разрывность частицы. В качестве примера взята геликоидальная структура с разным значением шага спирали. Выбор такой структуры сделан из-за сложности восстановления её формы и схожести с реальными объектами, например, каррагинанами [5].

### Экспериментальная часть

Хотя использованный в этой работе алгоритм описан в [2], имеет смысл коротко описать его и здесь. В данном алгоритме поиска формы наночастиц минимизируется целевая функция, которая представляет собой сумму штрафных членов:

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

где  $w_R, w_D, w_L, w_C$  - весовые коэффициенты для штрафных членов,  $P_D, P_L, P_C$  - штрафы за неразрывность, диффузность наночастицы и штраф за смещение центра тяжести от центра области поиска соответственно.  $R$  - фактор, отражающий сходство экспериментальной и модельной кривых рассеяния:

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

где  $\xi = (I_{exp} I_{mod}) / \|I_{exp}\|^2$  - МНК множитель, совмещающий кривые рассеяния, умноженные на  $W(s)$  - весовую функцию, которая назначена в виде

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

Значение весовой функции  $W(s)$  отражает степень важности подгонки формы кривых рассеяния в данной точке  $s$ . В свою очередь, углу  $s$  соответствует определённый размер неоднородности частицы. Таким образом, весовая функция позволяет управлять поиском формы неоднородности в необходимом диапазоне размеров.

Алгоритм работает в режиме перемежающихся относительных величин штрафных коэффициентов. Это значит, что программа на каждой итерации попеременно минимизирует сумму штрафных членов и  $R$ -фактор, выдавая промежуточные решения после достижения сходимости. Число таких решений обычно составляет 10-15, каждому из которых соответствует своя комбинация весовых коэффициентов.

Для тестирования были выбраны четыре теоретические спирали с разным шагом, равным 55, 60, 65, 70 Å. Остальные параметры для всех частиц одинаковы: внешний диаметр 100 Å, толщина 30 Å, три полных витка. Спирали представлены шариковыми структурами. Теоретические малоугловые кривые для данных спиралей были рассчитаны как квадрат суммы амплитуд рассеяния от всех шариков модели с учетом их координат.

По данным кривым рассеяния с помощью описанного подхода была реконструирована трёхмерная форма спиралей для различных комбинаций значений трёх параметров алгоритма: степень  $n$  для весовой функции  $W(s)$  - 1.5, 2.0, 2.5; число шенноновских каналов (длина углового диапазона данных рассеяния) - 15-30 для спиралей с шагом 60, 65, 70 Å и 12-36 для спирали с шагом 55 Å; вес штрафа за разрывность частицы  $w_D$  уменьшался в 3 и в 5 раз по сравнению со значением, установленным опытным путём.

Качество реконструкции оценивалось с помощью параметра NSD (normalized spatial discrepancy), который был рассчитан программой SUPCOMB [6]. Программа ориентирует две модели до достижения максимального перекрытия объёмов и рассчитывает среднеквадратичное расстояние между шариками моделей. Для идентичных частиц  $NSD = 0$ , при  $NSD > 1$  модели различны. В данной работе  $NSD$  рассчитывалось между теоретической частицей и реконструированной с помощью DAMMINV (модельной). Поскольку у модельных спиралей в нашем случае размеры шариков существенно больше теоретических в 2-5 раз, то нижний предел  $NSD$  смещён и равен приблизительно 0.4.

Для каждой совокупности значений параметров алгоритма было получено по 7 решений (вместо 10-15, упомянутых выше). Поскольку эти решения не являются равнозначными в силу разного характера расположения шариков из-за различий в величинах штрафных коэффициентов и не подлежат усреднению, то для дальнейшего рассмотрения

выбиралось решение с наименьшим показателем  $NSD$ , а остальные были отброшены.

Вначале были получены спирали с весом штрафа за разрывность, установленным по умолчанию и равным 0.02. Для всех наилучших форм спиралей был подсчитан  $NSD$ , значения которого представлены в виде графиков зависимости от степени весовой функции (рис. 1).

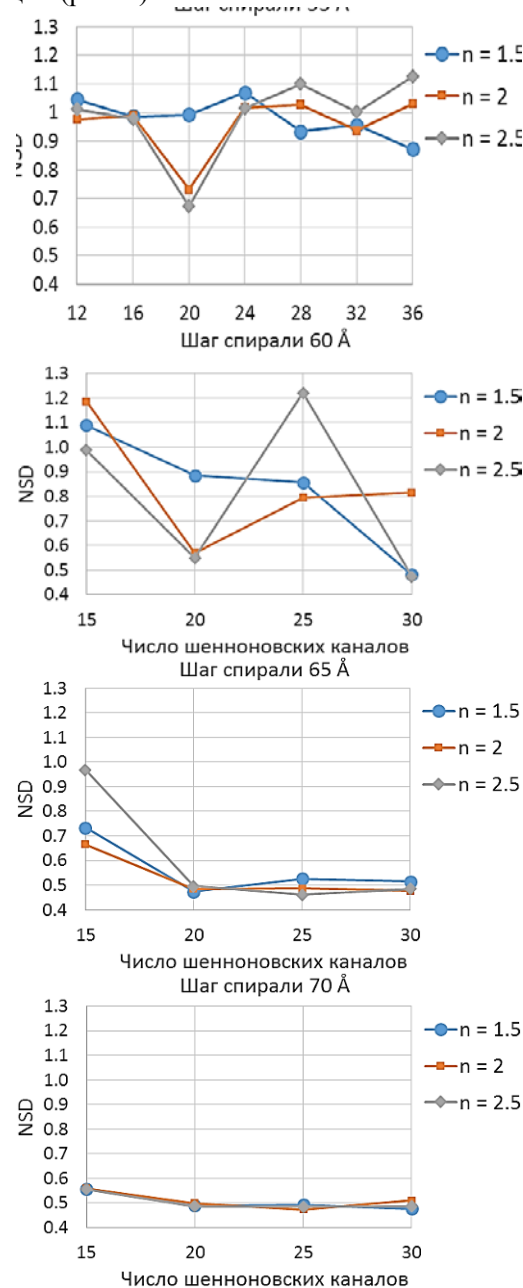


Рис. 1. Графики зависимости  $NSD$  от числа шенноновских каналов для разных значений степени весовой функции ( $n$ ) и шага спирали

По графикам видно, что чем меньше шаг спирали, тем выше совокупное значение  $NSD$ , то есть тем сложнее восстановить трёхмерную форму спирали. Данный результат можно объяснить тем, что шаг спирали при его уменьшении становится близким к значению толщины спирали, и возникает некоторая неоднозначность при определении формы. Также заметно, что для 15 шенноновских каналов почти все точки показывают наихудшее решение, что позволяет

установить нижний предел рабочих значений данного параметра.

Некоторые из выпадающих из общей картины решений ( $NSD > 0.7$ ) были пересчитаны с уменьшенным весом штрафа за разрывность. Результаты отображены на рис. 2. Можно заметить, что часть решений значительно улучшилась для спирали с шагом  $60 \text{ \AA}$ . Если при этом не учитывать результаты для 15 шенноновских каналов, то все случаи, кроме одного показывают хороший результат ( $NSD \approx 0.5$ ). Для спирали с шагом  $55 \text{ \AA}$  ситуация обратная. Ни одно из решений не показало улучшений. Скорее всего, вес штрафа был недостаточно уменьшен, либо необходимо учитывать дополнительные параметры алгоритма. На рис. 3. показаны теоретические и модельные спирали с наилучшими значениями  $NSD$ . Можно заметить, что модельная форма спирали с шагом  $55 \text{ \AA}$  достаточно близка к теоретической за исключением разрыва в верхнем витке.

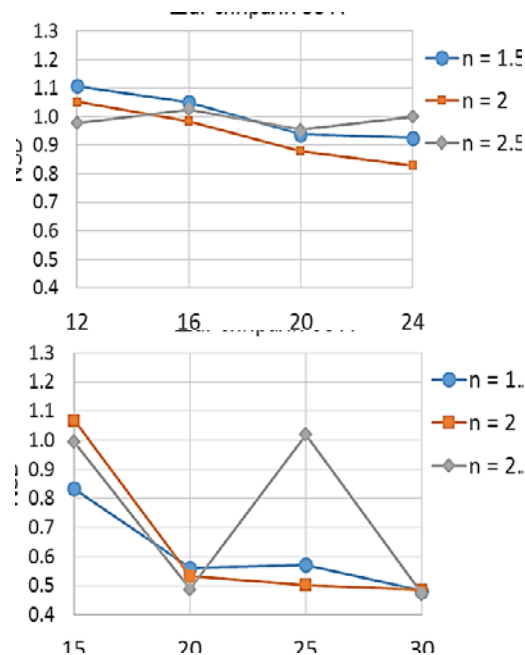


Рис. 2. Графики зависимости  $NSD$  наилучших решений среди вычисленных с уменьшенным весом штрафа за разрывность.

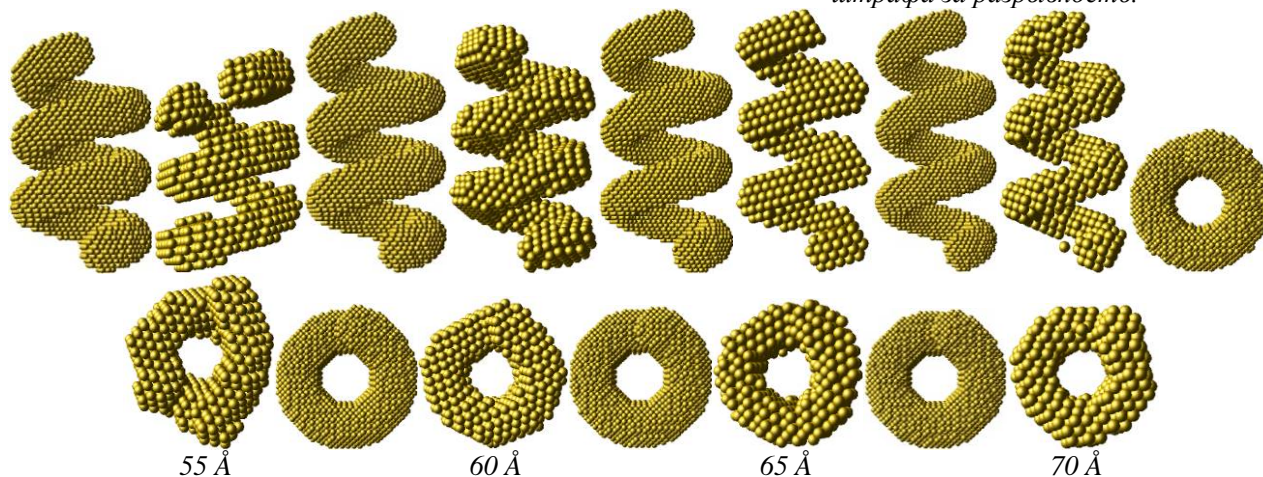


Рис. 3. Теоретические (нечётные столбцы) и модельные (чётные столбцы) спирали с наилучшими значениями  $NSD$ . Вторая строка получена поворотом на  $90^\circ$ . В третьей строке указан шаг спиралей.

### Заключение

Данная статья наглядно показывает сложность восстановления трёхмерной формы простой, на первый взгляд, геликоидальной фигуры. Для этой цели, как было показано, хорошо подходит метод, реализованный в DAMMINV. Более того, в программе возможно внесение новых параметров, которые расширят условия решения обратной задачи и сузят поиск возможных форм. Например, можно добавить ограничения на массу частицы и её анизометричность. Кроме того, возможно изменение вида весовой функции или её модификация, например, с добавлением гауссиана в тех местах углового диапазона, которые соответствуют необходимым размерам неоднородности частицы. Такое многообразие подходов к решению данной задачи обуславливает необходимость дополнительных исследований.

### Список литературы

1. Свергун Д. И., Фейгин Л. А. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1986. 280 с.
2. Волков В. В. О тактике *ab initio*-поиска формы белковых частиц по данным малоуглового рентгеновского рассеяния // Кристаллография. 2021. Т. 66. № 5. С. 793-801.
3. Hao He, Can Liu and Haiguang Liu. Model reconstruction from small-angle X-ray scattering data using deep learning methods // iScience. 2020. V. 23. 100906.
4. Svergun D. I. Restoring low resolution structure of biological macromolecules from solution scattering using simulated annealing // Biophys J. 1999. С. 2879-2886.
5. Shtykova E. V. et al. Small-angle X-ray scattering reveals hollow nanostructures in i- and k-carrageenan/surfactant complexes // J. Appl. Cryst. 2003. V. 36. P. 669-773.
6. Kozin M., Svergun D. Automated matching of high- and low-resolution structural models // J. Appl. Cryst. 2001. V. 34. P. 33-41.

УДК 548.5

Гудыменко А.В., Коморников В.А.

**ДВОЙНЫЕ ХЛОРИДЫ ЦЕЗИЯ-КОБАЛЬТА. ИХ РОСТ И СВОЙСТВА**

Гудыменко Алексей Викторович, аппаратчик, alex-gudym@bk.ru

Коморников Владимир Андреевич, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, 119333, г. Москва, Ленинский просп., 59, стр. 1.

*В работе впервые изучено фазообразование в системе CsCl-CoCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O при комнатной температуре. Выявлены границы кристаллизации и характер растворимости двойных хлоридов цезия-кобальта составов Cs<sub>3</sub>CoCl<sub>5</sub>, Cs<sub>2</sub>CoCl<sub>4</sub> и CsCoCl<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O. Методом изотермического упаривания получены монокристаллы Cs<sub>3</sub>CoCl<sub>5</sub>, Cs<sub>2</sub>CoCl<sub>4</sub> и CsCoCl<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O, благодаря чему впервые получилось провести гониометрические исследования и выявить их спектральные свойства в интервале  $\lambda = 200-800$  нм.*

*Ключевые слова: оптические свойства, двойные хлориды цезия-кобальта, спектры пропускания, монокристалл, кристаллическая структура, фазовый анализ*

**CAESIUM-COBALT DOUBLE CHLORIDES.THEIR GROWTH AND THEIR PROPERTY**

Gudymenko A.V., Komornikov V.A.

FNIC "Crystallography and Photonics" of the Russian Academy of Sciences, Moscow.

*In this paper, the phase equilibrium in the CsCl-CoCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system at room temperature was studied for the first time. The boundaries of crystallization and the nature of solubility of caesium-cobalt double chlorides of the compositions Cs<sub>3</sub>CoCl<sub>5</sub>, Cs<sub>2</sub>CoCl<sub>4</sub> and CsCoCl<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O were revealed. Using the method of isothermal evaporation, it was possible to synthesize single crystals Cs<sub>3</sub>CoCl<sub>5</sub>, Cs<sub>2</sub>CoCl<sub>4</sub> and CsCoCl<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O, which made it possible for the first time to conduct goniometric studies and identify their spectral properties in the range  $\lambda = 200-800$  nm.*

*Keywords: optical properties, caesium-cobalt double chlorides, transmission spectra, single crystal, crystal structure, phase analysis*

**Введение**

Одним из перспективных направлений фотоники является раздел гиперспектрометрии. В гиперспектральных приборах одним из главных составляющих элементов являются зонные фильтры. На сегодняшний день запросы гиперспектрометрии с точки зрения материалов в диапазоне длин волн видимая часть спектра - инфракрасное излучение удовлетворены, поэтому появляется определённый запрос на зонные фильтры, с полосой пропускания, лежащей на границе УФ - видимая часть спектра. В качестве зонных фильтров могут быть использованы соединения с ионами переходных металлов, а именно, кристаллы двойных хлоридов цезия с известными структурами [1-4]. Но стоит заметить, что в работах, посвящённых данным соединениям, не уделяется надлежащего внимания проблемам воспроизводимого получения образцов для изучения их макросвойств, таких как оптические и спектральные что актуализирует данное исследование.

**Экспериментальная часть**

В работе были использованы следующие реактивы: CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (Ч ГОСТ 4525-77) и CsCl (ГОСТ ТУ 6-09-4066-84).

Для того, чтобы изучить фазовые равновесия в системе CsCl-CoCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, готовили серию из 19 параллельных насыщенных маточных растворов с переменным соотношением компонентов CsCl:CoCl<sub>2</sub> (от 5:95 до 95:5 % мольных). Навески сухих реактивов при помощи дозатора с пипеткой растворяли дистиллированной водой (10 мл) и помещали в настольный термостат-шейкер с рамкой качания и ПИД-регулятором температуры. На протяжении 2-х

недель проводили термостатирование для установления динамического равновесия между насыщенным раствором и осадком на дне сосуда. После установления динамического равновесия осуществляли отбор проб жидких и твердых фаз.

Методом изотермического упаривания осуществляли рост кристаллов в открытых сосудах на предварительно подготовленных затравочных кристаллах необходимого размера (1 - 5 мм), без перемешивания. Заранее полученные затравочные кристаллы помещались в подготовленные кристаллизаторы с соответствующими растворами после чего проводили выпаривание на воздухе на протяжении 2-х недель с регулярным визуальным контролем. В случае, если в растворе образовывались дополнительные кристаллы на дне сосуда, то проводили процедуру декантирования маточного раствора с последующим затравлением. В результате добивались, чтобы количество растущих кристаллов в сосуде не превышало двух.

По окончании роста, когда кристаллы достигали минимальных размеров, необходимых для проведения эксперимента, проводили декантирование кристаллов от маточного раствора. Кристаллы, полученные таким образом, использовали для исследования приборными методами их химико-физических свойств.

Фазовый анализ осадков и кристаллов проводили с помощью настольного рентгеновского дифрактометра RigakuMiniflex 600 (Съемка на воздухе 1.5 %/мин в непрерывном режиме без вращения кюветы;  $\lambda_{Cu\alpha 1} = 1.5406$  Å, Ni-монохроматор,  $\theta-2\theta = 10-65^\circ$ )

Спектральные характеристики кристаллов были исследованы на настольном спектрофотометре Cary 300



UVVis: интервал  $\lambda = 200 - 800$  нм, скорость 150 нм/мин.

**Результаты и обсуждение**

Благодаря анализу фазовых равновесий в системе CsCl-CoCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O удалось определить границы кристаллизации трех двойных хлоридов цезия-кобальта: Cs<sub>3</sub>CoCl<sub>5</sub>, Cs<sub>2</sub>CoCl<sub>4</sub> и CsCoCl<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O. На рисунке 1 представлен внешний вид полученных образцов (рис. 1а) и их дифрактограммы (рис. 1б).

Области (ветви) кристаллизации двойных хлоридов разграничены между собой точками невариантного равновесия. В таблице 1 приведены составы растворов и фазовые равновесия в невариантных точках (точках эвтоник).

Благодаря полученной информации о фазовых равновесиях удалось построить треугольную диаграмму Гиббса – Розебома (рисунок 2).

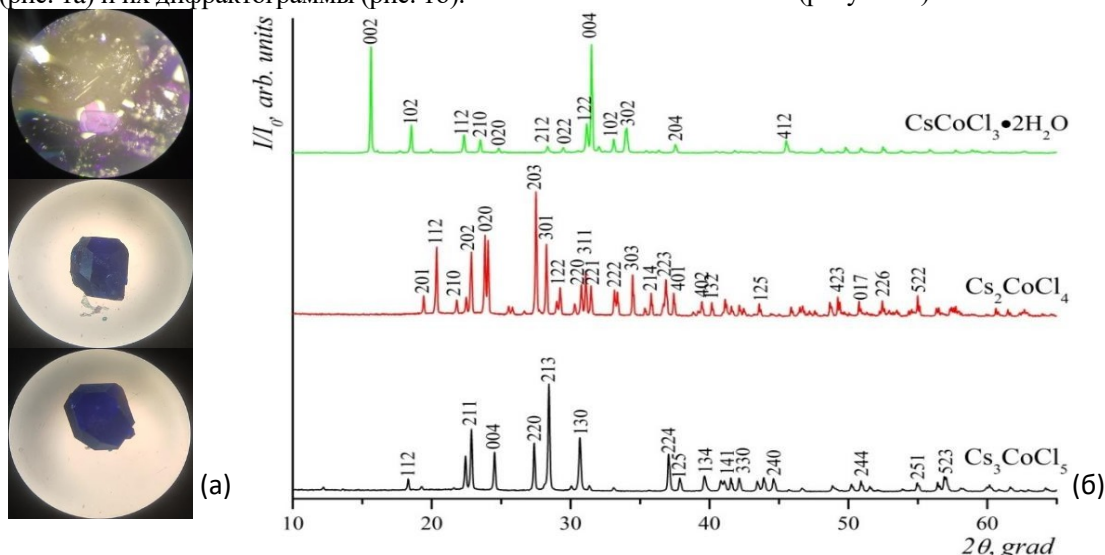


Рисунок 1 – кристаллические осадки под микроскопом (а) и их дифрактограммы (б)

Таблица 1 - Результаты исследования фазовых равновесий в системе CsCl-CoCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O в невариантных точках.

	CoCl <sub>2</sub> , % масс	CsCl, % масс	H <sub>2</sub> O, % масс	Равновесие
e <sub>1</sub>	2,63	72,80	24,57	CsCl+Cs <sub>3</sub> CoCl <sub>5</sub> ↔ L
e <sub>2</sub>	7,14	47,14	45,59	Cs <sub>3</sub> CoCl <sub>5</sub> +Cs <sub>2</sub> CoCl <sub>4</sub> ↔ L
e <sub>3</sub>	20,26	16,62	63,12	2CsCoCl <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O+Cs <sub>2</sub> CoCl <sub>4</sub> ↔ L
e <sub>4</sub>	24,32	6,42	69,26	CsCoCl <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O + CoCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O ↔ L

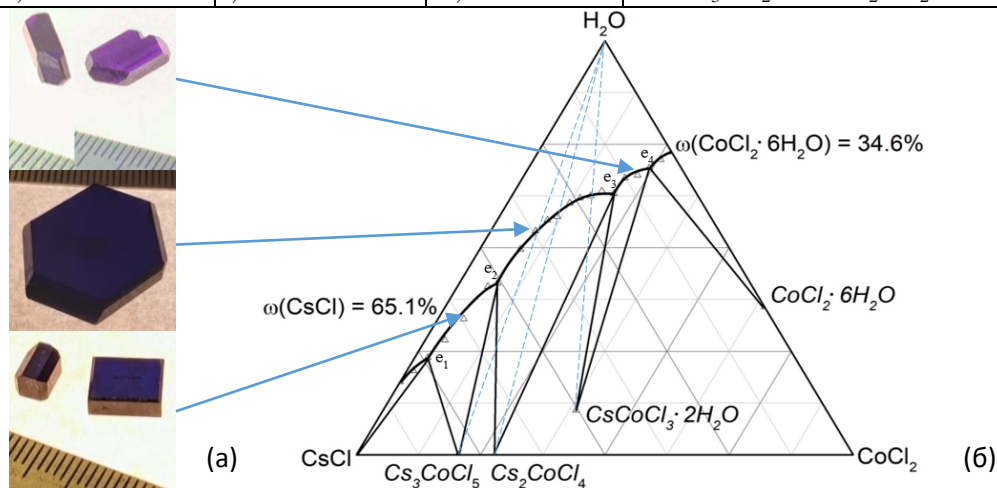


Рисунок 2 - Выращенные кристаллы двойных хлоридов цезия-кобальта (а) и фазовые равновесия в системе CsCl-CoCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O при 25 °С (б)

Учитывая, что разница молярных масс в водно-солевых системах зачастую весьма велика, отображение фазовых равновесий приводили в массовых процентах.

На диаграмме (рис. 2б) присутствуют пять ветвей кристаллизации, две из них относятся к исходным компонентам системы (CsCl и CoCl<sub>2</sub>), и три относятся к ветвям кристаллизации двойных хлоридов цезия-кобальта (Cs<sub>3</sub>CoCl<sub>5</sub>, Cs<sub>2</sub>CoCl<sub>4</sub> и CsCoCl<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O). Причём, стоит отметить, что хлорид цезия кристаллизуется в

виде шестиводного кристаллогидрата, а безводный трёххлористый двойной хлорид CsCoCl<sub>3</sub> ожидаемо не образуется.

Информация, полученная на предыдущих этапах эксперимента, позволила определить концентрационные интервалы для воспроизводимого получения кристаллов двойных хлоридов, а также характер их растворимости (таблица 2).

Таблица 2 – Концентрационные интервалы и характер растворимости кристаллов  $\text{Cs}_3\text{CoCl}_5$ ,  $\text{Cs}_2\text{CoCl}_4$  и  $\text{CsCoCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и их структурные данные

	$\text{Cs}_3\text{CoCl}_5$	$\text{Cs}_2\text{CoCl}_4$	$\text{CsCoCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Интервал соотношений $\text{CsCl}:\text{CoCl}_2$ , моль:моль	От 10:90 до 30:70	От 30:70 до 75:25	От 75:25 до 90:10
Характер растворимости (отклонение от стехиометрии)	Инконгруэнтно (+ 10 %мольных $\text{CsCl}$ )	Конгруэнтно	Инконгруэнтно (+ 25 %мольных $\text{CoCl}_2$ )
Кристаллографические данные	Пр. гр. $I 4/m c m$ $a = 9.123(4) \text{ \AA}$ ; $c = 14.499(5) \text{ \AA}$ $Z = 4$	Пр. гр. $P n m a$ $a = 9.720(3) \text{ \AA}$ ; $b = 7.313(3) \text{ \AA}$ ; $c = 12.822(2) \text{ \AA}$ $Z = 4$	Пр. гр. $P c c a$ $a = 8.914(5) \text{ \AA}$ ; $b = 7.174(5) \text{ \AA}$ ; $c = 11.360(5) \text{ \AA}$ $Z = 4$
Простые формы	{001} – пинакоид; {100} – тетрагональная призма; {101} – тетрагональная бипирамида	{001}, {010} – пинакоид; {100}, {101}, {011} – ромбические призмы; {111} – ромбическая бипирамида	

Установлено, что соединения  $\text{Cs}_3\text{CoCl}_5$  и  $\text{CsCoCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  растворимы инконгруэнтно. Причём, соединение  $\text{Cs}_3\text{CoCl}_5$  кристаллизуется в интервале соотношений  $\text{CsCl}:\text{CoCl}_2$  от 10:90 до 30:70, а соединение  $\text{CsCoCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  кристаллизуется в интервале соотношений  $\text{CsCl}:\text{CoCl}_2$  от 75:25 до 90:10.

Конгруэнтный характер растворимости проявляет только одно соединение в рассматриваемой системе:  $\text{Cs}_2\text{CoCl}_4$ , кристаллизуется в интервале соотношений  $\text{CsCl}:\text{CoCl}_2$  от 30:70 до 75:25.

Для изучения оптических свойств кристаллов необходимы образцы определённого минимального размера. С использованием ориентированных затравок, полученных на этапе исследования фазовых равновесий, проводили рост монокристаллов методом изотермического упаривания до достижения ими размеров, пригодных для проведения гониометрических измерений (рис. 3) и перекрывающих апертуру спектрофотометра диаметром 5 мм. Выращивание экспериментальных образцов проводили из растворов со следующими мольными соотношениями компонентов:  $\text{CsCl}:\text{CoCl}_2$

=3:1 для  $\text{Cs}_3\text{CoCl}_5$ , 2:1 для  $\text{Cs}_2\text{CoCl}_4$  и 2:7 для  $\text{CsCoCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Внешняя огранка тетрагонального  $\text{Cs}_3\text{CoCl}_5$  относительно проста для анализа и представляет комбинацию тетрагональной бипирамиды {011}, ромбической призмы {100} и пинакоида {001}, таблица 2, рисунок 3.

Внешняя огранка орторомбического кристалла  $\text{Cs}_2\text{CoCl}_4$  несколько сложнее в сравнении с  $\text{Cs}_3\text{CoCl}_5$  и представлена комбинацией простых форм: бипирамиды {111}; ромбических призм ({101}, {110}, {011}); и пинакоидов ({100}, {010} и {001}), причём в данном образце грани пинакоида {100} практически не выражены, таблица 2, рисунок 3.

Внешняя огранка орторомбического  $\text{CsCoCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  представлена комбинацией бипирамиды {111}, ромбической призмы {011} и пинакоидов ({100}, {010} и {001}), таблица 2, рисунок 3.

Оптические спектры пропускания изученных образцов представлены на рисунке 4.

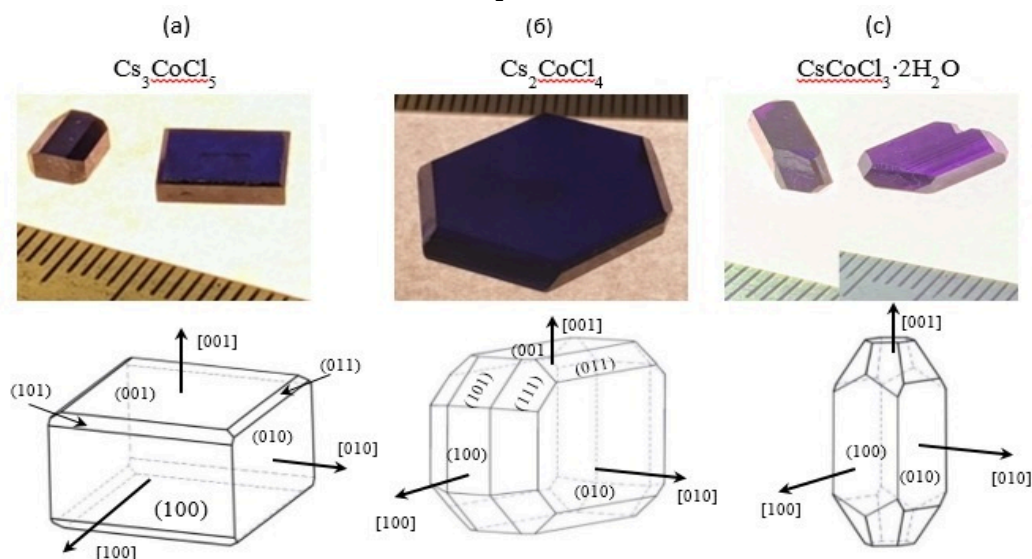


Рисунок 3 - Кристаллы двойных хлоридов цезия-кобальта, их внешняя огранка с символами граней.

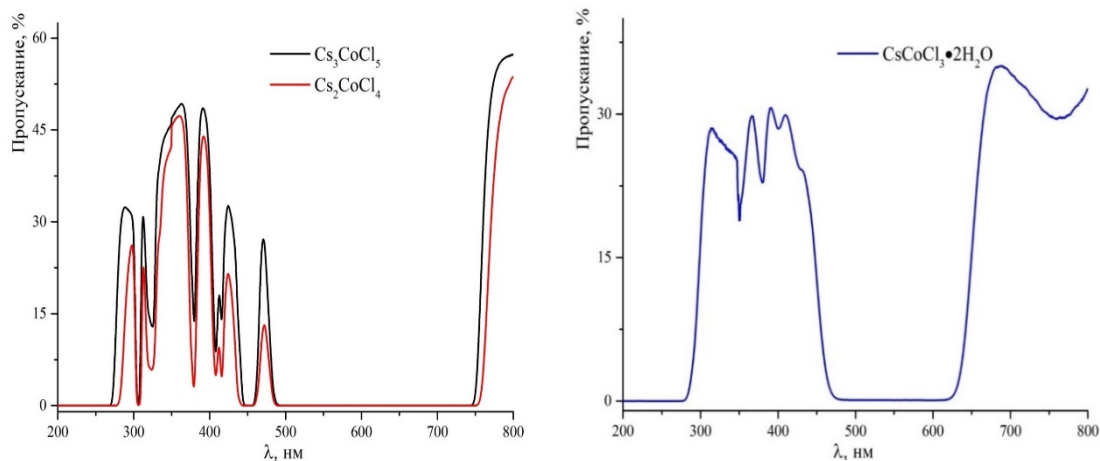


Рисунок 4 - Оптические спектры пропускания кристаллов.

Спектры пропускания безводных двойных хлоридов  $\text{Cs}_3\text{CoCl}_5$  и  $\text{Cs}_2\text{CoCl}_4$  проявляют высокую степень сходства (рисунок 4 а), они представлены набором сикстиплетов в области  $\lambda$  от 275 до 450 нм и дополнительной полосой 475 нм. По мимо этого, выявлена дополнительная полоса пропускания на границе видимой части спектра и ИК области с началом при  $\lambda=750$  нм. Единственное различие между спектрами этих двух хлоридов заключается в положении максимумов пропускания коротковолновых полос: 275 нм для  $\text{Cs}_3\text{CoCl}_5$  и 280 нм для  $\text{Cs}_2\text{CoCl}_4$ .

Спектр пропускания двойного кристаллогидрата  $\text{CsCoCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  отличается от спектров пропускания безводных двойных хлоридов  $\text{Cs}_3\text{CoCl}_5$  и  $\text{Cs}_2\text{CoCl}_4$  (рисунок 4 б) тем, что его мультиплетность в коротковолновой области выражена не столь явно, а сама область пропускания сдвинута в видимую часть спектра и находится в интервале  $\lambda$  от 280 нм до 475 нм. Полоса пропускания ИК-области также смещена в видимую часть и начинается от  $\lambda=625$  нм (с возможной мультиплетностью, максимум пропускания первого плеча 675 нм).

Подобное свойство оптического пропускания данных кристаллов обусловлено разницей координационного окружения кобальта. В безводных двойных хлоридах кобальт находится в тетраэдрическом окружении из атомов хлора (КЧ=4), в то время как в двухводном хлориде кобальт находится в октаэдрическом окружении (КЧ=6), которое образовано разными лигандами: 4Cl и 2H<sub>2</sub>O. Всё это и обуславливает сходство спектров пропускания для безводных двойных хлоридов  $\text{Cs}_3\text{CoCl}_5$  и  $\text{Cs}_2\text{CoCl}_4$  и отличие от них спектра пропускания кристаллогидратного двойного хлорида  $\text{CsCoCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

### Выводы

По итогам данной работы, была впервые изучена диаграмма фазовых равновесий в системе CsCl–

CoCl<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O, что позволило определить концентрационные условия и характер растворимости двойных хлоридов цезия-кобальта составов  $\text{Cs}_3\text{CoCl}_5$ ,  $\text{Cs}_2\text{CoCl}_4$  и  $\text{CsCoCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Эти данные позволяют осуществлять воспроизводимый рост кристаллов.

Впервые выращены качественные монокристаллы  $\text{Cs}_3\text{CoCl}_5$ ,  $\text{Cs}_2\text{CoCl}_4$  и  $\text{CsCoCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  достаточного размера для проведения гониометрических исследований и для первичной оценки спектральных характеристик кристаллов в интервале длин волн  $\lambda = 200\text{--}800$  нм.;

Установлено, что кристаллы двойных хлоридов цезия-кобальта годятся для использования в качестве зонных фильтров для гиперспектральных приборов, работающих в граничном диапазоне УФ-видимый свет.

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

### Литературные источники

1. Figgis, B.N.; Kucharski, E.S.; Reynolds, P.A. Electron Density Distribution in  $\text{Cs}_3\text{CoCl}_5$  // Acta Crystallographica, Section B: Structural Science. — 1989. p. 232 - 240.
2. Figgis, B.N.; Reynolds, P.A.; White, A.H. Charge density in the  $\text{CoCl}_4^{2-}$  ion: a comparison with spin density and theoretical calculations // Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions: Inorganic Chemistry. — 1987. p. 1737-1745.
3. Thorup N., Soling H. The Crystal Structure of  $\text{CsCoCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  // Acta Chemica Scandinavica. — 1969. p. 2933-2934.
4. Soling H. The Crystal Structure and Magnetic Susceptibility of  $\text{CsCoCl}_3$  // Acta Chemica Scandinavica. — 1968. p. 2793-2802.

УДК 548.73

Гурьева П.В., Куликов А.Г., Мололкин А.А., Артемьев А.Н., Демкив А.А., Писаревский Ю.В., Марченков Н.В.

## ПРЕЦИЗИОННЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО МОДУЛЯ $d_{22}$ В $\text{LiNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ МЕТОДОМ ДИФРАКЦИИ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА УГЛЫ, БЛИЗКИЕ К ОБРАТНЫМ

Гурьева Полина Викторовна, инженер-исследователь, Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, 123182, Россия, Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1

Куликов Антон Геннадьевич, к.ф.-м.н., научный сотрудник, Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, 119333, Россия, Москва, Ленинский проспект, д. 59

Мололкин Анатолий Анатольевич, заместитель начальника производства АО “Фомос-Материалы”, АО “Фомос-Материалы”, 107023, Россия, Москва, ул. Буженинова, д. 16, стр. 1

Артемьев Александр Николаевич, к.ф.-м.н., старший научный сотрудник, Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, 123182, Россия, Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1

Писаревский Юрий Владимирович, д.ф.-м.н., главный научный сотрудник, Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, 119333, Россия, Москва, Ленинский проспект, д. 59

Марченков Никита Владимирович, к.ф.-м.н., и.о. руководителя Курчатовского комплекса синхротронно-нейтронных исследований, Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, 123182, Россия, Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1

Демкив Андрей Александрович, младший научный сотрудник, Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, 123182, Россия, Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1

Адрес для переписки: [poli.b3@gmail.com](mailto:poli.b3@gmail.com)

*Методом рентгеновской дифракции на углы, близкие к  $180^\circ$  проведено измерение с высокой точностью (1%) вариаций пьезоэлектрического модуля  $d_{22}$  кристалла смешанного состава  $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$  ( $x=0,088$ ) при последовательном измерении дифракционных кривых до и после включения постоянного электрического поля. Для этого же кристалла методом рентгенфлуоресцентного анализа проведено картирование распределения концентрации тантала. Показано наличие уменьшения пьезомодуля с ростом концентрации тантала.*

**Ключевые слова** изменение постоянной решетки, дифракция на углы, близкие к  $180^\circ$ , синхротронное излучение, пьезоэлектрический эффект

## PRECISION MEASUREMENTS OF THE PIEZOELECTRIC MODULUS $d_{22}$ IN $\text{LiNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ BY THE METHOD OF DIFFRACTION OF SYNCHROTRON RADIATION AT ANGLES NEAR BACKWARD

Gureva P.V.<sup>1</sup>, Kulikov A.G.<sup>1,2</sup>, Mololkin A.A.<sup>2,3</sup>, Artemev A.N.<sup>1</sup>, Demkiv A.A.<sup>1</sup>, Pisarevsky Yu.V.<sup>1,2</sup>, Marchenkov N.V.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>National Research Centre «Kurchatov Institute», Moscow, Russia

<sup>2</sup>Federal Scientific Research Centre «Crystallography and Photonics», Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

<sup>3</sup>OJSC «Fomos Materials», Moscow, Russia

*By the method of X-ray diffraction at angles close to  $180^\circ$ , the variations of the piezoelectric modulus  $d_{22}$  of a crystal of mixed composition  $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$  ( $x=0.088$ ) were measured with high accuracy (1%) during consecutive measurements of diffraction curves before and after switching on a constant electric field. For the same crystal by X-ray fluorescence analysis mapping of tantalum concentration distribution was carried out. It is shown that the piezomodulus decreases with increasing tantalum concentration.*

**Keywords:** lattice constant variation, diffraction at angles near  $180^\circ$ , synchrotron radiation, piezoelectric properties

### Введение

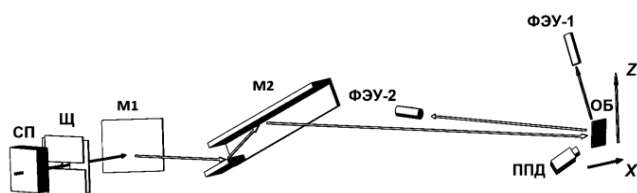
Пьезоэлектрические материалы давно и успешно применяются в самых разнообразных областях. В последнее время повышенное внимание уделяется выращиванию и исследованию сегнетоэлектрических кристаллов сложных растворов  $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$  [1-3]. Данный факт обусловлен с одной стороны широким спектром применения кристаллов краевых соединений системы  $\text{LiNbO}_3$ - $\text{LiTaO}_3$ , а с другой стороны - возможностью варьировать акустические, пьезоэлектрические и оптические свойства кристаллов в зависимости от соотношения изоморфных катионов в диапазоне от  $\text{LiTaO}_3$  до  $\text{LiNbO}_3$ .

Смешанный кристалл ниобата танталата лития, исследуемый в данной работе, был выращен методом Чохральского в ИПТМ РАН. Образец был вырезан из верхней части були с фронтом кристаллизации, отличным от плоского, что заведомо предполагает наличие полос роста и вариацию соотношения концентрации элементов Ta/Nb. Образец представлял собой плоскопараллельную пластину Y-среза, размерами  $6.4 \times 6.6 \times 0.3$  мм<sup>3</sup>.

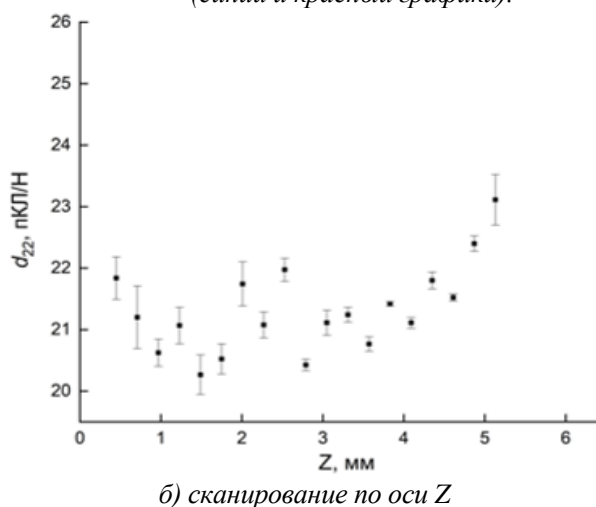
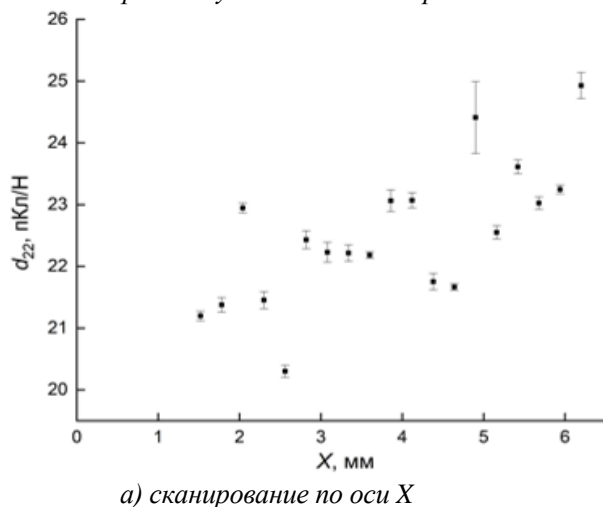
### Экспериментальные методики и результаты

В настоящей работе проводились измерения кривых дифракционного отражения (КДО) при воздействии на кристалл внешнего электрического

поля, приложенного вдоль оси  $[1\bar{1}0]$  методом дифракции синхротронного излучения на углы, близкие к обратным ( $2\theta \approx 180^\circ$ ). Благодаря заведомо большой разнице пьезоэлектрических модулей у ниобата лития ( $d_{22} = 20.7$  пКл/Н) и танталата лития ( $d_{22} = 7.0$  пКл/Н) [4], ожидаемая вариация пьезоэлектрических свойств в локальных областях кристалла может проявляться существенно. Измерения КДО проводились путем сканирования в плоскости поверхности образца (XZ) на экспериментальной станции EXAFS-D источника синхротронного излучения “КИСИ-Курчатов”. Принципиальная схема спектрометра (рис. 1) подробно описана в работах [5,6]. Подача электрического напряжения  $U = 451 \pm 0.4$  В на кристалл осуществлялась циклами с задержкой между подачей и снятием поля равной 1 минуте. Такое напряжение соответствует внешнему полю напряженностью  $E = 1503$  В/мм. Измерения серий КДО рефлекса  $6\bar{6}0$  проводились при взаимоперпендикулярных сканированиях вдоль направлений X и Z образца в заданных областях (рис. 2). Угол Брэгга образца составлял  $\theta_B = 80.99^\circ$ . Размер пучка на образце составил 260 мкм. По полученным экспериментальным данным были определены величины угловых смещений и полуширины (FWHM) КДО при внешнем электрическом поле и рассчитаны величины пьезомодуля  $d_{22}$  (рис. 3).



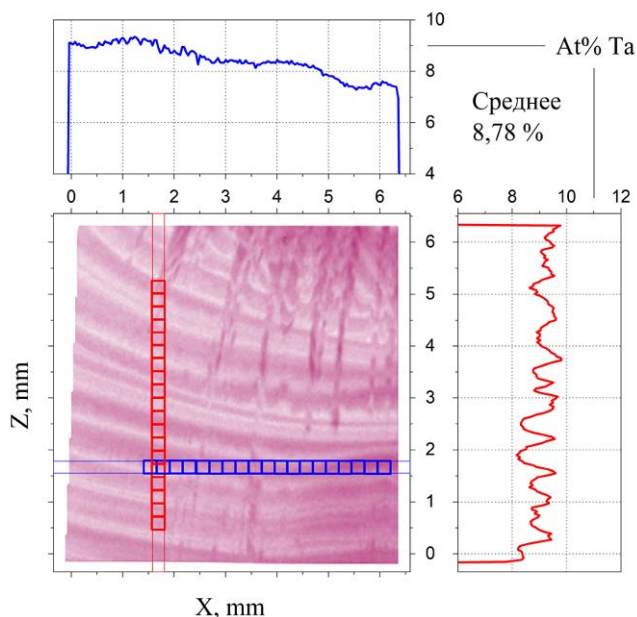
**Рис. 1.** Рентгенооптическая схема спектрометра: СП – узел стабилизации вертикального положения “белого” пучка синхротронного излучения, Щ – щели, M1 – предварительный монохроматор Si(111), M2 – прорезной монохроматор Si(440), X–Z – направления сканирования образца, Об – образец, ФЭУ1 – фотоэлектронный умножитель на кронштейне



**Рис. 3.** Распределение величины пьезомодуля  $d_{22}$  при сканировании: а) вдоль оси X; б) вдоль полярной оси Z (направление роста) по данным рентгеновской дифрактометрии.

дифрактометра, ФЭУ2 – в положении регистрации дифрагированного излучения в области углов  $2\theta$ , близких к  $180^\circ$ , ППД – полупроводниковый детектор.

Исследование распределения элементов по поверхности подготовленного образца проводилось методом рентгенфлуоресцентного (РФл) анализа на установке ORBIS micro-XRF. РФл-картирование образца осуществлялись в плоскости поверхности (XZ) в вакууме с использованием сфокусированного рентгеновского пучка размером 30 мкм. Анализировалась интенсивность областей (ROI) спектра, соответствующих линиям серий NbK (@16,6 кэВ) и TaL (@8,1 кэВ), по которым затем определялось процентное соотношение заданных химических элементов. Полученные спектральные карты обрабатывались алгоритмом программы ORBIS Vision (рис. 2).



**Рис. 2.** Двумерная карта распределения Ta по данным РФл анализа. Красным и синим выделены соответствующие зоны сканирования методом рентгеновской дифрактометрии. Для этих же зон построены профили распределения концентрации Ta (синий и красный графики).

### Обсуждение результатов и выводы

Сравнительный анализ данных, полученных методами РФЛ-картирования (с пространственным разрешением 38.5 мкм) и in-situ рентгеновской дифрактометрии (с локализацией области засветки 260 мкм), показал корреляцию изменения пьезоэлектрического модуля  $d_{22}$  и концентрации Та в исследуемых областях кристалла. К сожалению, ввиду разницы пространственного разрешения двух используемых методик нельзя детально разрешить изменение величины пьезоэлектрического модуля между полосами роста. Вариация пьезомодуля по оси Х составила от 20.3 пКл/Н до 24.9 пКл/Н, по оси Z (вдоль направления роста) составила от 20.4 пКл/Н до 23.1 пКл/Н. Усредненное значение пьезоэлектрического коэффициента для областей сканирования по оси Х составило  $\langle d_{22} \rangle = 22.5$  пКл/Н, для областей вдоль оси Z  $\langle d_{22} \rangle = 21.3$  пКл/Н.

В зонах кристалла с наблюдаемым отчетливым уширением КДО, связанным с возможным наличием дефектов и/или полос роста, не наблюдался заметный рост/уменьшение пьезоэлектрического коэффициента, что может говорить об отсутствии остаточных доменных границ на дефектах [7]. Кроме того, предположительно, распределение полей электрически-индуцированных деформаций на границах полос роста имеет сглаженный вид и не повторяет полностью локальную вариацию состава (концентрации Та) исследуемого твердого раствора.

*Работа выполнена на уникальной научной установке КИСИ-Курчатов в части рентгенодифракционных измерений и при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках Государственного задания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН в части подготовки образцов кристаллов и в рамках гранта № 075-15-2021-1362 в части проведения исследований методом рентгенфлуоресцентного анализа.*

### Список литературы

1. Suhak Y., Roshchupkin D., Redkin B., Kabir A., Jerliu B., Ganschow S., Fritze H. // Crystals 2021, 11, 398
2. Rusing M., Sanna S., Neufeld S., Berth G., Schmidt W. G., Zrenne A. // PHYSICAL REVIEW B (2016) **93**, 184305
3. Roshchupkin D., Emelin E., Plotitsyna O. et al. // Acta Cryst. (2020). **B76**, 1071–1076.
4. Smith R.T. and Welsh F.S. J. Appl. Phys. 42, 2219 (1971); doi: 10.1063/1.1660528
5. Gureva P.V., Marchenkov N.V., Artemev A.N. et al. // J. Appl. Cryst. 2020. V. 53. P. 734. DOI: 10.1107/S1600576720005154
6. Гурьева П.В., Марченков Н.В., Артемьев А.Н. и др. // Приборы и техника эксперимента. 2021. № 2. С. 132. DOI: 10.31857/S0032816221010274
7. Палатников М.Н., Сандлер В.А., Сидоров Н.В., Ефремов И.Н., Макарова О.В. // Неорганические материалы. 2020. Т. 56. № 11. С. 1215-1220.

УДК 548.73

Жернова В.А., Волковский Ю.А., Фоломешкин М.С., Кондратьев О.А., Просеков П.А., Писаревский Ю.В., Муслимов А.Э., Буташин А.В., Каневский В.М., Благов А.Е., Ковальчук М.В.  
**МЕТОДИКА РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ СТРУКТУРЫ ТОНКИХ ПЛЕНОК ZnO, ВЫРАЩЕННЫХ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО ОСАЖДЕНИЯ НА ПОДЛОЖКАХ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ОРИЕНТАЦИИ (0001)**

Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН (119333 г. Москва, Ленинский проспект, 59)

Жернова Владислава Александровна, лаборант, [jernova.v@yandex.ru](mailto:jernova.v@yandex.ru)

Волковский Юрий Андреевич, младший научный сотрудник

Фоломешкин Максим Сергеевич, младший научный сотрудник

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

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

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

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

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

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

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

НИЦ «Курчатовский институт» (123182 г. Москва, пл. Академика Курчатова, 1)

Кондратьев Олег Алексеевич, инженер-исследователь

*Представлена методика рентгенодифракционных исследований структуры пленок (0001) ZnO на подложках (0001) сапфира, полученных методом магнетронного осаждения в неоднородном электрическом поле. В основе развитой методики лежит метод высокоразрешающей рентгеновской дифрактометрии. Определены микронапряжения кристаллической решетки слоя и получены оценки размера области когерентного рассеяния (ОКР) по нормали к поверхности подложки для двух исследуемых образцов пленок ZnO. В одном из образцов выявлено наличие доменной структуры пленки – двух типов доменных структур, один из которых имеет отличную от кристаллической решетки подложки ориентацию в латеральной плоскости.*

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

**X-RAY DIFFRACTION TECHNIQUE FOR STRUCTURE STUDIES OF ZnO THIN FILMS GROWN BY MAGNETRON DEPOSITION ON (0001) ORIENTATION Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> SUBSTRATES**

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

Shubnikov Institute of Crystallography FSRC «Crystallography and photonics» RAS, Moscow, 119333, Russian Federation.

National Research Centre “Kurchatov Institute”, Moscow, 123182, Russian Federation.

*A technique for X-ray diffraction studies of (0001) ZnO films structure on (0001) sapphire substrates obtained by magnetron deposition in a nonuniform electric field is presented. The developed technique is based on the method of high-resolution X-ray diffractometry. The normal microstresses of the layer's crystal lattice have been determined, and estimates of the normal coherent scattering region (coherent domains) size have been obtained for the two ZnO films. For one of the samples, the presence of a domain structure of the film was revealed – two types of domains, one of which had an orientation in the lateral plane that is different from the crystal lattice of the substrate.*

*Key words:* X-ray diffraction, crystal structure, ZnO thin films, microstructure.

**Введение**

Оксид цинка относится к широкозонным технически важным полупроводникам и применяется во многих научных и промышленных областях, что обусловлено, в частности, его оптоэлектронными свойствами и многообразием наноструктур (нанопроволока, нанотрубки и другие), создаваемых на его основе [1]. В настоящее время одной из востребованных структур ZnO являются тонкие пленки с контролируемой структурой, получаемые на различных подложках. Пленки ZnO обладают хорошей оптической прозрачностью во всей видимой области

спектра, а также, сравнительно сильным пьезооптическим и пьезоэлектрическим эффектом, что используется в солнечных элементах, датчиках газа, прозрачных проводящих материалах и т.д. [2 – 4].

Для формирования пьезоактивных пленок ZnO (0001) традиционно используются подложки сапфира базисной ориентации (0001) [5]. Также, при получении эпитаксиальных пленок ZnO важным является соответствие кристаллических решеток пленки и подложки [6]. В связи с этим при разработке новых технологий получения кристаллических тонких пленок ZnO необходимо развитие соответствующих

методических подходов к исследованию структуры таких систем. В области исследований структуры веществ методы кристаллографии в сочетании с рентгеновскими методами являются весьма эффективными и широко применяются как для анализа кристаллических материалов, так и изучения особенностей нано- и микроструктур на их основе [7]. Рентгенодифракционный анализ тонкослойных полупроводниковых систем относится к неразрушающим методам и активно применяется в целях анализа особенностей их микроструктуры и дефектов кристаллической структуры. Указанный подход позволяет получить ряд важных структурных параметров тонких пленок, включая информацию о составе и однородности слоев, а также, совершенстве их кристаллической структуры, деформациях, релаксации и т.д. [8, 9].

В настоящей работе представлено развитие методики анализа и исследования структуры методом высокоразрешающей двухкристальной рентгеновской дифрактометрии кристаллических тонких пленок (0001) ZnO на монокристаллических сапфировых подложках ориентации (0001), полученных методом магнетронного осаждения в неоднородном электрическом поле.

#### Подготовка образцов

Эпитаксиальные пленки ZnO осаждали методом магнетронного распыления с использованием методик и оборудования, подробно описанных в работе [10]. Монокристаллические сапфировые подложки ориентации (0001) для роста эпитаксиальных пленок ZnO изготавливали по методике, описанной в [6]: после финишной химико-механической полировки и отмычки, величина шероховатости поверхности подложек не превышала 0.2 нм. Дополнительно подложки подвергались отжигу на воздухе при температуре 1100°C для формирования атомно-гладкой поверхности. Пленка ZnO наносилась при температуре 810°C в атмосфере кислорода при давлении 1.33 Па. Скорость роста пленок составляла ~2 нм/с. Подложки сапфира размещались в двух положениях отстоящих на расстоянии 5 мм друг от друга. Полученные вышеописанным способом пленки были подготовлены к рентгеновским исследованиям, в работе были изучены два исследуемых образца ZnO-7, ZnO-1, которые представляли собой две пластины с размерами около 7 – 10 мм.

#### Рентгенодифракционные исследования

Исследования проводились с использованием дифрактометра с вращающимся анодом и излучения характеристической линии Cu K $\alpha$ 1 ( $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ). Регистрация дифракционных зависимостей пленки ZnO на подложке Al $_2$ O $_3$  осуществлялась в рентгенооптической схеме [11, 12] с двухкристальным монохроматором Ge[220]\*2 при горизонтальном расположении образца в геометрии на отражение. Рентгеновский пучок коллимировался с помощью системы падающих и приемных щелей. Регистрация интенсивности рентгеновского пучка осуществлялась с помощью сцинтилляционного детектора.

#### Расчет кристаллографических параметров структуры

Экспериментальные величины напряжений определяются разностью экспериментальных и теоретических значений межплоскостных расстояний кристаллической решетки ( $d$ ):

$$\varepsilon = \frac{d_{\text{теор}} - d_{\text{эксп}}}{d_{\text{теор}}} = 1 - \frac{\sin(\theta_{\text{теор}})}{\sin(\theta_{\text{эксп}})}$$

где  $\theta$  – угол дифракции. Для определения параметров кристаллической решетки проводилось стандартное  $\theta/2\theta$ -сканирование, при котором одновременно в направлении увеличения угла с одинаковой скоростью движутся рентгеновский источник и детектор, при этом образец оставался неподвижным. Угловая апертура приемной щели устанавливалась таким образом, чтобы обеспечить статистически значимую величину соотношения интенсивности сигнал/шум.

Для оценки среднего размера  $L$  области когерентного рассеяния пленки ZnO по нормали к поверхности подложки, было использовано уравнение Шеррера:

$$L = \frac{\lambda}{\beta(2\theta)\cos(\theta)}$$

где  $\beta$  – полуширина пика по оси  $\theta/2\theta$ ,  $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$  – длина волны используемого излучения [13].

Для учета аппаратного уширения было проведено  $\theta/2\theta$ -сканирование эталонного порошка корунда, сканирование «стандарта» и исследуемого образца проводилось с одинаковой угловой апертурой. Дифракционные пики стандарта имеют вид функции Гаусса, а пики образца ближе к лоренцевским. Кривая дифракционного отражения (КДО) образца была аппроксимирована функцией псевдо-Войта ( $PV = \eta G + (1 - \eta) L$ , где  $0 < \eta < 1$ ,  $G$  – функция Гаусса,  $L$  – функция Лоренца) с фиксированным значением полуширины функции Гаусса, соответствующим ширине пиков стандарта для того же угла.

С целью определения разориентации плоскостей кристаллической решетки пленки ZnO относительно решетки подложки Al $_2$ O $_3$  в латеральной плоскости осуществлялось сканирование по азимутальному углу вращения образца ( $\varphi$ ) относительно нормали к поверхности подложки при регистрации асимметричных дифракционных отражений пленки 11 $\bar{2}2$  и подложки 11 $\bar{2}9$ .

#### Обсуждение результатов

На рис. 1 (а) приведена дифрактограмма образца ZnO-1, отмечены индексы отражений пленки и подложки. В эксперименте наблюдается уширение пиков слоя в сравнении с теорией, что связано с наличием дефектов кристаллической структуры пленок. Для отражения 0004 пленки ZnO-1 максимум интенсивности достигается при  $\theta/2\theta = 72.4372$  ( $\theta_{\text{бр}} = 36.2186^\circ$ ). По полуширине пика и его положению был определен средний размер ОКР ( $L = 34 \pm 3 \text{ нм}$ ) (см. табл. 1). Для отражения 0004 от пленки образца ZnO-7  $\theta/2\theta = 72.5468^\circ$  ( $\theta_{\text{бр}} = 36.2734^\circ$ ). Также, был рассчитан размер ОКР ( $L = 31 \pm 5 \text{ нм}$ ).



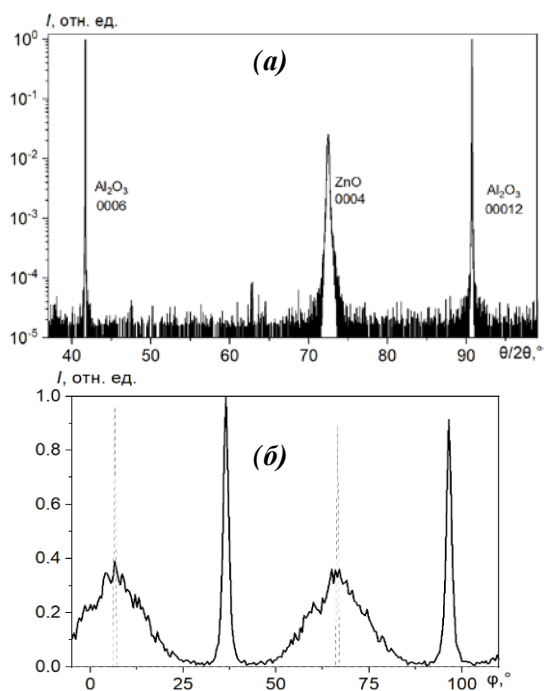


Рисунок 1. Экспериментальные зависимости дифракционного отражения образца ZnO-1: а) –  $\theta/2\theta$ -сканирование, б) – сканирование по азимутальному углу  $\phi$  вращения образца, где пунктирная линия – отражение от подложки  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , сплошная линия – от пленки ZnO.

Таблица 1. Величины структурных параметров пленок ZnO-1, ZnO-7, полученные в результате исследований.

		Образец ZnO-1	Образец ZnO-7
$\varepsilon_{\text{эксп}}$ , %		$0.148 \pm 0.009$	$0.017 \pm 0.007$
$L$ , нм		$34 \pm 3$	$31 \pm 5$
FWHM, $\omega$	0002	$0.791^\circ \pm 0.005^\circ$	$0.848^\circ \pm 0.009^\circ$
	0004	$0.788^\circ \pm 0.006^\circ$	$0.889^\circ \pm 0.009^\circ$
	0006	$0.746^\circ \pm 0.010^\circ$	$0.875^\circ \pm 0.015^\circ$

В таблице приведены значения полных напряжений ( $\varepsilon$ ), размера ОКР ( $L$ ) по нормали к поверхности подложки и ширины на полувысоте FWHM угловой зависимости КДО для семейства (0001) исследуемых пленок.

Сканирование по азимутальному углу  $\phi$  показало, что в направлении  $[11\bar{2}0]$  ячейки пленки ZnO образца ZnO-7 и ZnO-1 присутствует разориентация слоя относительно подложки  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . В структуре пленки образца ZnO-1 также можно наблюдать доменные структуры, ориентация которых совпадает с ориентацией подложки, что видно на рис. 1 (б).

#### Выводы

В работе была развита рентгенодифракционная методика анализа и исследования структуры тонких кристаллических пленок (0001) ZnO на монокристаллических подложках (0001)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , выращенных методом магнетронного осаждения в неоднородном электрическом поле. Рентгеновские исследования пленок ZnO на подложке сапфира позволили изучить особенности структуры слоев ZnO. Методом высокоразрешающей двухкристалльной дифрактометрии были получены КДО исследуемых образцов ( $\theta/2\theta$ - и  $\omega$ -сканирования, сканирование по углу  $\phi$ ), были определены такие параметры структуры, как напряжения  $\varepsilon$ , размер ОКР по нормали к поверхности

подложки. Обнаружены два типа доменных структур в образце ZnO-1, имеющие различную ориентацию относительно кристаллической решетки подложки в латеральной плоскости.

Работа выполнена в рамках Соглашения с Минобрнауки РФ от «12» октября 2021 г. № 075-15-2021-1362 в части роста и рентгеновских исследований пленок ZnO.

#### Список литературы

- [1] Morkoç H., Özgür Ü. Zinc oxide: fundamentals, materials and device technology // John Wiley & Sons. 2008.
- [2] Laurenti M., Cauda V. Porous zinc oxide thin films: Synthesis approaches and applications // Coatings. 2018. V. 8. №. 2. P. 67. DOI: 10.3390/coatings8020067
- [3] Kuznetsova S., Mongush E., Lisitsa K. Zinc oxide films obtained by sol-gel method from film-forming solutions // Journal of Physics: Conference Series. IOP Publishing. 2019. V. 1145. №. 1. P. 012020.
- [4] Triboulet R., Perriere J. Epitaxial growth of ZnO films // Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials. 2003. V. 47. №. 2-3. P. 65-138. DOI:10.1016/j.pcrysgrow.2005.01003.
- [5] Itagaki N. et al. Off-axis sputter deposition of ZnO films on c-sapphire substrates by utilizing nitrogen-mediated crystallization method // Optical Engineering. 2014. V. 53. №. 8. P. 087109. DOI:10.1117/1.oe.53.8.087109
- [6] Муслимов А. Э. и др. Сверхгладкая и модифицированная поверхность кристаллов сапфира: получение, характеристика и применение в нанотехнологиях // Кристаллография. 2016. Т. 61. № 5. С. 703–717. DOI: 10.7868/S0023476116050143
- [7] Ковальчук М. В. Кристаллография - методология развития науки XXI века // Кристаллография. 2011. Т. 56. №. 4. С. 581-595.
- [8] Folomeshkin M. S. et al. X-ray Diffraction Analysis of the Structure  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  Films Grown on (100) and (111) A GaAs Substrates with a Metamorphic Buffer // Crystallography Reports. 2022. V. 67. №. 3. P. 317-322. DOI: 10.1134/S1063774522030075
- [9] Blagov A. E. et al. Study of the structural quality of heteroepitaxial silicon-on-sapphire structures by high-resolution X-ray diffraction, X-ray reflectivity, and electron microscopy // Crystallography Reports. 2014. V. 59. №. 3. P. 315-322. DOI: 10.1134/S1063774514030043
- [10] Исмаилов А. М. и др. Синтез высокоориентированных пленок оксида цинка на аморфных подложках методом магнетронного распыления на постоянном токе // Письма в ЖТФ. 2018. Т. 44. №. 12. С. 52.
- [11] Bowen D.K., Tanner B.K. High resolution x-ray diffractometry and topography // CRC press, 1998.
- [12] Благов А. Е. и др. Рентгеновская диагностика многослойных НЕМТ-гетероструктур  $\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}/\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}/\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$  с наноразмерной вставкой InAs в квантовую яму // Кристаллография. 2017. Т. 62. №. 3. С. 355-363. DOI: 10.7868/S002347611703002X
- [13] Larbah Y., Adnane M., Sahraoui T. Effect of substrate temperature on structural and optical properties of spray deposited ZnO thin films // Materials Science-Poland. 2015. V. 33. №. 3. P. 491-496.

УДК 54-165.2: 535.372

Зыкова С.С., Рунина К.И., Маякова М.Н., Анурова М.О., Петрова О.Б.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЛАСТИ СУЩЕСТВОВАНИЯ РОМБОЭДРИЧЕСКОЙ R-ФАЗЫ В СИСТЕМЕ  $PbF_2$ - $EuF_3$** **Зыкова Софья Сергеевна**, студент 4-ого курса бакалавриата кафедры химии и технологии кристаллов, факультет ТНВиВМ, zykova-sc@mail.ru;**Рунина Кристина Игоревна**, к.х.н., младший научный сотрудник кафедры химии и технологии кристаллов;**Маякова Мария Николаевна**, к.х.н., доцент кафедры химии и технологии кристаллов, научный сотрудник Лаборатории спектроскопии кристаллов и стекол Института общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия;**Анурова Мария Олеговна**, к.х.н., научный сотрудник НТО ИРЭ-Полус, Фрязино, Россия;**Петрова Ольга Борисовна**, д.х.н., профессор кафедры химии и технологии кристаллов;

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

125047, Москва, Миусская площадь, дом 9

*Методами рентгенофазового анализа, оптического зонда, инфракрасной спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния света установлена область существования упорядоченной ромбоэдрической R-фазы на T-x диаграмме квазибинарной системы  $PbF_2$  -  $EuF_3$  в области концентраций от 37-39 до 43-44 мол.%  $EuF_3$ . Образцы твёрдых растворов получали в заданном диапазоне концентраций твердофазным синтезом и методом соосаждения из водных растворов нитратов.*

**Ключевые слова:** фторид европия, фторид свинца, твёрдые растворы, соосаждение, твердофазный синтез.

**DETERMINATION OF THE REGION EXISTENCE RHOMBOHEDRAL R-PHASE IN THE  $PbF_2$ - $EuF_3$  SYSTEM**

Zykova S.S., Runina K.I., Mayakova M.N.\*, Anurova M.O.\*\*\*, Petrova O.B

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

\* Prokhorov General Physics Institute RAS, Moscow, Russia

\*\*\* NTO IRE-Polus, Fryazino, Russia

*Using the methods of X-ray phase analysis, optical probe, infrared spectroscopy and Raman spectroscopy, the region of existence of an ordered rhombohedral R-phase on the T-x diagram of the quasi-binary system  $PbF_2$  -  $EuF_3$  in the concentration range from 37-39 to 43-44 mol%  $EuF_3$ . Samples of solid solutions were obtained in a given range of concentrations by solid-phase synthesis and co-precipitation from aqueous solutions of nitrates.*

**Keywords:** europium fluoride, lead fluoride, solid solutions, coprecipitation, solid-phase synthesis

Твёрдые растворы в системах  $MF_2$  -  $REF_3$  (RE=редкоземельный элемент) представляют интерес из-за перспективы использования их в качестве материалов фотоники и люминофоров. Наличие широкой области кристаллизации кубической фазы типа флюорит  $Fm\bar{3}m$  является отличительной чертой таких систем, при 650-700 °С она составляет более 20 мол.%  $REF_3$  [1]. Одновременно с этим в подобных системах предполагается присутствие ромбоэдрической упорядоченной фазы (R-фазы) с идеальным составом  $M_4RE_3F_{17}$ , которая существует в относительно узком диапазоне концентраций в районе 40 мол.%  $REF_3$ . По литературным данным [2] эти фазы схожи между собой из-за чего возникает сложность идентификации «ромбоэдрического флюорита».

Целью настоящей работы является синтез и изучение образцов состава  $Pb_{1-x}Eu_xF_{2+x}$ , с введением  $EuF_3$  в концентрациях 35-45 мол.%, при которых предполагается получение R-фазы. Высокотемпературные среды с пониженной симметрией, активированные Eu, являются перспективными материалами для лазерной генерации в красной области спектра [3].

Препараты в системе  $PbF_2$ - $EuF_3$  с концентрацией  $EuF_3$  от 35 до 45 мол.% были получены при низкой температуре методом соосаждения [2, 4-5] и методом

твердофазного синтеза при температуре 550 °С. В качестве исходных реагентов использовали  $Pb(NO_3)_2$  (99,99 мас.%, ЛАНХИТ, Россия),  $Eu(NO_3)_2$  (99,95 мас.%, Aldrich), HF (99,9 мас.%, ТЭК Систем, Россия),  $PbF_2$  (99,99 мас.%, ЛАНХИТ, Россия),  $EuF_3$  (99,99 мас.%, ЛАНХИТ, Россия). С целью получения образцов твёрдого раствора методом соосаждения первоначально были приготовлены растворы нитратов свинца и европия в бидистиллированной воде, которые впоследствии тщательно перемешивались, концентрация конечного раствора составила 0,08 моль/л. С помощью делительной воронки полученный раствор по каплям добавляли в раствор фторирующего агента – плавиковой кислоты, взятой в десятикратном избытке для поддержания постоянного pH раствора. Процесс сопровождается постоянным перемешиванием маточного раствора с помощью магнитной мешалки. Полученный осадок декантировали, промывали бидистиллированной водой до отрицательной реакции дифениламина на нитрат-ионы и сушили на воздухе при 40–50 °С. Твердофазный синтез проводили в трубчатой печи сопротивления при температуре 550 °С в течение 2 часов в корундовых тиглях, первоначально навески фторидов были перетёрты в ступке с целью увеличения площади соприкосновения реагирующих веществ. Дополнительно была создана фторирующая атмосфера

с целью предотвращения процесса пирогидролиза. После окончания первого этапа полученные спекшие порошки снова перетирали и помещали в печь при идентичных условиях.

Рентгенофазовый анализ проводился с помощью дифрактометра Equinox 2000 (излучение  $\text{CuK}\alpha$  с длиной волны  $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ), точность определения параметров решётки  $\pm 1\%$ , чувствительность - до 1% примесной фазы). Рентгенограммы расшифровывали с помощью программного обеспечения TOPAS и электронного каталога PCPDFWIN (база JCPDS-ICDD). Спектры люминесценции  $\text{Eu}^{3+}$  снимали на спектрофлуориметре Fluorolog FL3-22 (Horiba Jobin Yvon, США) в диапазоне длин волн 400–700 нм с шагом 0,1 нм при возбуждении диодным лазером ( $\lambda = 377 \text{ нм}$ ). Измерения ИК-пропускания проводили с использованием ИК-Фурье-спектрометра Tensor 28 (Bruker Inc., США) в диапазоне 400–8000  $\text{см}^{-1}$  с шагом 1,9  $\text{см}^{-1}$ . Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) исследовали на приборе HORIBA LabRam Soleil с возможностью возбуждения КРС лазерами трёх длин волн: 377 нм, 532 нм и 785 нм.

Исследование рентгенограмм порошков, полученных методом соосаждения (рис.1) и твердофазным синтезом (рис.2) позволило выявить наличие флюоритового твёрдого раствора с параметрами, отличающимися от высокотемпературной кубической модификации  $\text{PbF}_2$  ( $\beta\text{-PbF}_2$ ), что отчётливо прослеживается при больших значениях углов  $2\theta$ .

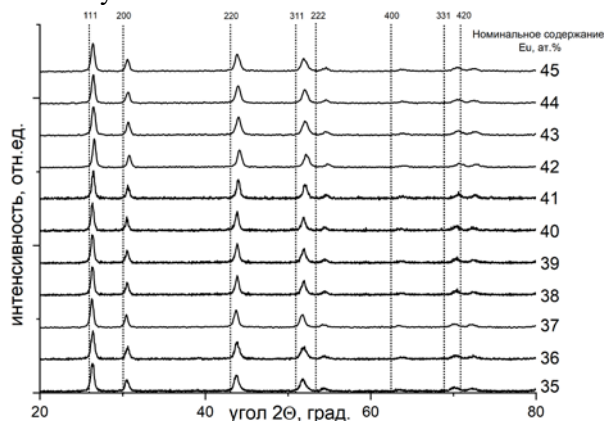


Рис. 1. Рентгенограммы образцов, полученных методом соосаждения, в квазибинарной системе  $\text{PbF}_2\text{-EuF}_3$  (пунктирными линиями и индексами Миллера показаны рефлексы номинально чистого  $\beta\text{-PbF}_2$ )

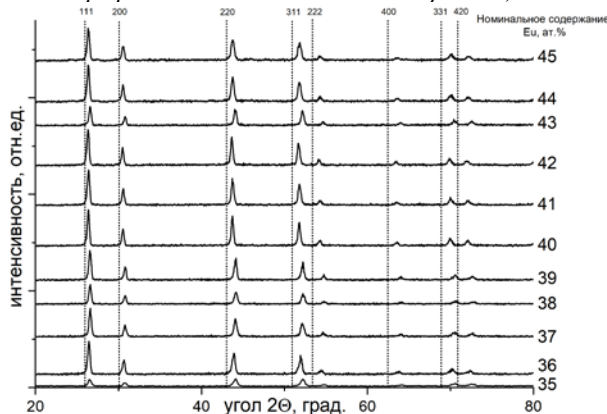


Рис. 2. Рентгенограммы образцов, полученных методом твердофазного синтеза, в квазибинарной

системе  $\text{PbF}_2\text{-EuF}_3$  (пунктирными линиями и индексами Миллера показаны рефлексы номинально чистого  $\beta\text{-PbF}_2$ )

Для подтверждения предположения о присутствии R-фазы произведён расчёт параметра элементарной ячейки на основании полученных данных РФА. Первоначально пики были проиндексированы в рамках кубической ячейки ( $Fm\bar{3}m$ ) с параметрами, близкими к номинально чистому  $\beta\text{-PbF}_2$ , поэтому структура этого вещества взята в качестве стартовой модели для уточнения. Полученные значения параметра элементарной ячейки для образцов, полученных твердофазным синтезом и соосаждением при графической интерпретации полученных результатов (рис.3) позволяют выявить отклонения между теоретическими значениями, полученными по закону Vegarda (по данным [1-2]), и значениями параметра элементарной ячейки, рассчитанной для образцов, синтезированных методом соосаждения и твердофазно.

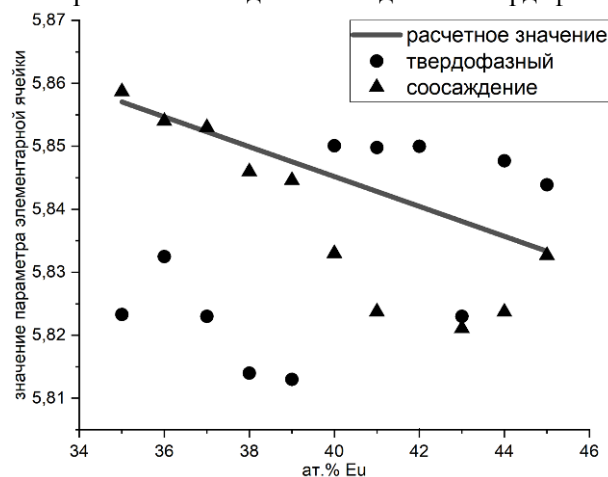


Рис. 3. Значение параметра элементарной ячейки для образцов системы  $\text{PbF}_2\text{-xEuF}_3$  ( $x=35\text{-}45$  мол.%  $\text{EuF}_3$ ), полученных методом соосаждения и твердофазно.

Образцы, полученные твердофазным методом, отличаются меньшим соответствием параметра элементарной ячейки в интервале от 35 до 39 ат.% Eu с расчётными значениями, по сравнению с жидкофазным. Такое отличие может быть связано с температурной зависимостью параметра решётки для нестехиометрических фаз состава  $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{F}_{2+x}$ . Независимо от метода получения образца отличия от расчётного значения присутствуют в диапазоне 40–45 ат.% Eu, именно в этом диапазоне предполагается существование R-фазы – производной от флюорита структурой.

Поскольку спектр  $\text{Eu}^{3+}$  чувствителен к изменениям в симметрии окружения (рис.4), был произведён расчёт коэффициента асимметрии (R21) равно отношению интегральных интенсивностей сверхчувствительного электрического дипольного перехода  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  и магнитного дипольного перехода  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ . Чем меньше его величина, тем более симметрично окружение иона в данной матрице. Расчёт произведён для образцов, полученных методом соосаждения.

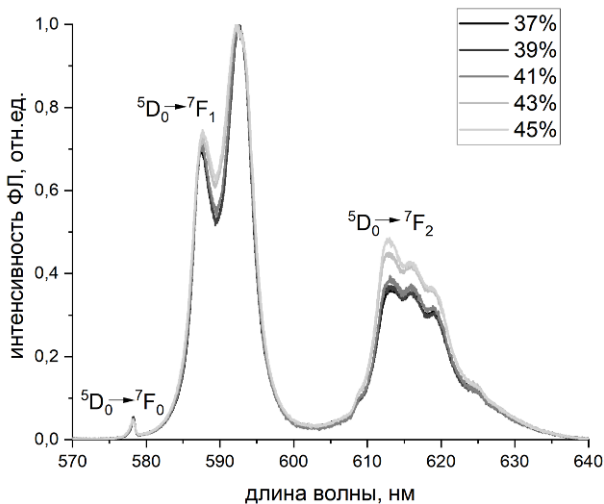


Рис. 4. Спектры люминесценции образцов системы  $PbF_{2-x}EuF_3$  ( $x=37-45$  мол. %  $EuF_3$ ), полученных методом соосаждения.  $\lambda^{возб}=377$  нм.

При графическом представлении зависимости коэффициента асимметрии от содержания Eu в нестехиометрических фазах состава  $Pb_{1-x}Eu_xF_{2+x}$  возможно провести 2 аппроксимирующих прямых с целью нахождения предположительной границы, разделяющей область существования двух фаз – кубического твёрдого раствора и R-фазы и однофазную область существования R-фазы (рис.5), которая составляет примерно 39,7 ат. % Eu.

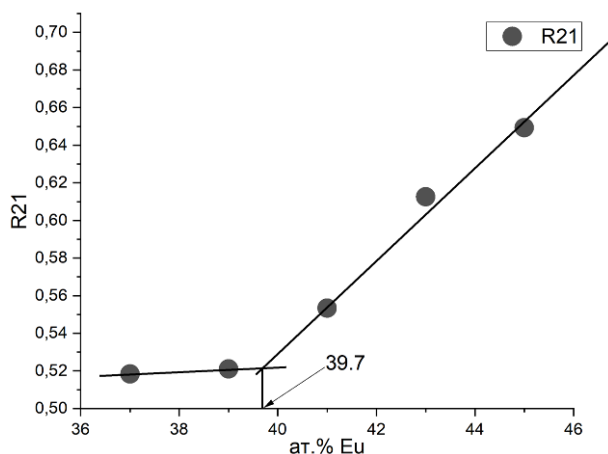


Рис. 5. Зависимость коэффициента асимметрии R21 от содержания Eu в образцах в системе  $PbF_{2-x}EuF_3$

Применение ИК-спектроскопии позволило обнаружить присутствие нитрогрупп  $NO_3$  и гидроксильных групп OH в образцах, полученных методом соосаждения, несмотря на отрицательную реакцию дифениламина и продолжительную сушку образцов.

Независимо от метода синтеза препаратов присутствуют очень близкие полосы ИК-пропускания, которые соответствуют колебаниям связей в  $PbF_2$ . На спектрах образца состава 41 ат. % Eu при 2335 и 2360  $cm^{-1}$  заметно изменение направления пиков по сравнению с меньшими концентрациями, что может быть связано с появлением R-фазы, поскольку её структура имеет

незначительные отличия от кубической фазы типа флюорита  $Fm\bar{3}m$  (рис.6).

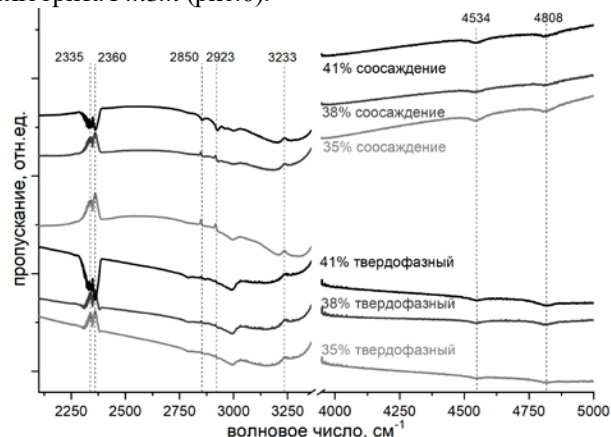


Рис. 6. Полосы ИК-пропускания для образцов в системе  $PbF_2-EuF_3$ , полученных разными методами.

В спектрах КРС кристаллов неискаженного флюоритового типа будет наблюдаться одна линия, частота этой линии для номинально чистого кристалла  $\beta-PbF_2$  по литературным данным лежит в диапазоне 256-259  $cm^{-1}$  [6], что соответствует моде колебаний  $T_{2g}$ . Длина волны возбуждения составила 785 нм, поскольку она отличается наилучшим соотношением «уменьшение флуоресценции – спектральное разрешение», что является важным условием из-за наличия в твёрдых растворах состава  $Pb_{1-x}Eu_xF_{2+x}$  катиона  $Eu^{3+}$ , который интенсивно люминесцирует при возбуждении длиной волны 377 нм.

При сравнении КРС твёрдых растворов заметно уширение пиков, что связано с ростом концентрации Eu в твёрдых растворах состава  $Pb_{1-x}Eu_xF_{2+x}$  (рис.7).

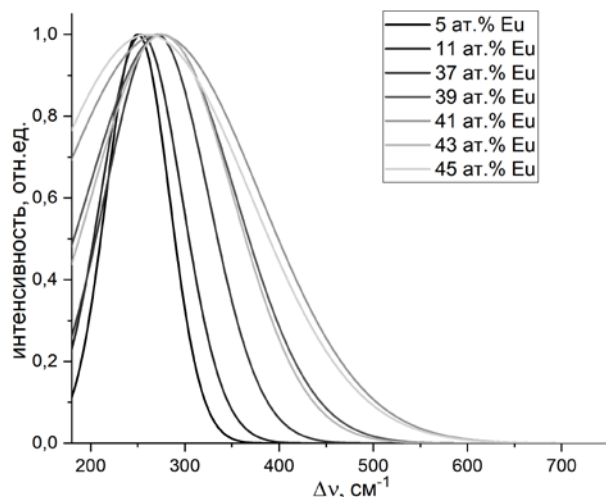


Рис. 7. Общий вид спектров КРС для образцов в системе  $PbF_2-EuF_3$ , полученных методом соосаждения.

Кроме того, присутствует сильное смещение максимума пика для образцов, где ат. % Eu составляет 37-43 ат. % Eu, свидетельствующий о наличии другой фазы (рис.8), поскольку при 45% частота линии составила 259  $cm^{-1}$ .

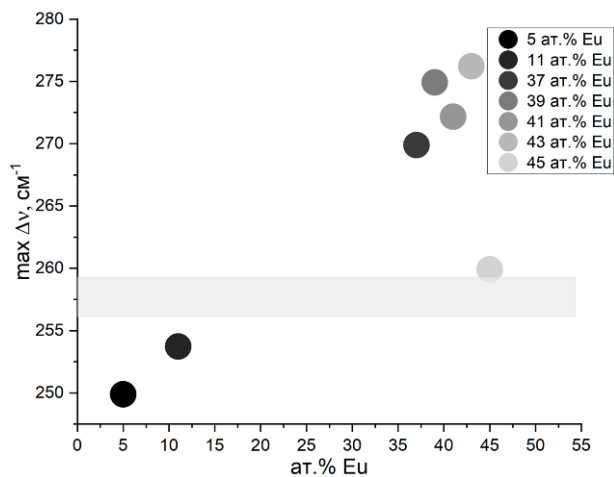


Рис.8. Сдвиги максимумов полосы КРС для образцов в системе  $PbF_2-xEuF_3$ , полученных методом соосаждения.

Таким образом, обобщая данные различных методов исследования структуры, определена область существования ромбоэдрической упорядоченной фазы (R-фазы) в системе  $PbF_2-EuF_3$  в диапазоне концентраций от 37-39 до 43-44 мол.%  $EuF_3$

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования, Госзадание FSSM-2020-0005.

## Список литературы

1. Tyagi A.K., Patwe S.J., Achary S.N., Mallia M.B. Phase relation studies in  $Pb_{1-x}M'_xF_{2+x}$  systems ( $0.0 \leq x \leq 1.0$ ;  $M' = Nd^{3+}, Eu^{3+}$  and  $Er^{3+}$ ) // J. Solid State Chem. – 2004 – V. 177. № 4–5 – P. 1746-1754.
2. Petrova O.B., Mayakova M.N., Smirnov V.A., Runina K.I., Avetisov R.I., Avetissov I.C. Luminescent properties of solid solutions in the  $PbF_2-EuF_3$  and  $PbF_2-ErF_3$  systems // J.Lumin. – 2021 – V.238. –118262.
3. Loiko P., Rytz D., Schwung S., Pues P., Jüste T., Doualan J.-L., Camy P. Watt-level europium laser at 703 nm // Optics Letters – 2021 – V. 46. № 11 – P. 2702-2705
4. Галушкина А.В., Петрова О.Б., Маякова М.Н., Воронов В.В. Исследование фазообразования в системе  $PbF_2-EuF_3$  при соосаждении из водных растворов и твердофазном синтезе // Успехи в химии и химической технологии — 2018. — Т. 32, № 199. — С. 44–45.
5. Mayakova M.N., Voronov V.V., Iskhakova L.D., Kuznetsov S.V., Fedorov P.P. Lowtemperature phase formation in the  $BaF_2-CeF_3$  system // J. Fluorine Chem.– 2016 – V. 187 –P. 33–39.
6. Thangadurai P., Ramasamy S., Kesavamoorthy R. Raman studies in nanocrystalline lead (II) fluoride // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2005 – V.17 – P. 863-874.

УДК 544.72.02

Кварталов В.Б., Федоров В.А., Буташин А.В., Каневский В.М.

**МЕТОДИКИ ОЦЕНКИ КОНЦЕНТРАЦИИ ЦЕРИЯ ПРИ ОТРАБОТКЕ ТЕХНОЛОГИИ ВЫРАЩИВАНИЯ СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ ИАГ:Се**

Кварталов Владимир Борисович, н.с., Федоров Владимир Анатольевич, к.ф.-м.н., в.н.с., Буташин Андрей Викторович, к.ф.-м.н., в.н.с., Каневский Владимир Михайлович, д.ф.-м.н., гл.н.с., 119333 г. Москва, Ленинский проспект, дом 59, ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, [kvartalov@gmail.com](mailto:kvartalov@gmail.com)

*Определена концентрации ионов церия в кристаллах ИАГ различными методами. Для экспрессных измерений показана возможность определения концентрации по спектрам  $4f^1-4f^05d^1$  переходов ионов  $Ce^{3+}$  по полосе поглощения с максимумом на длине волны 458 нм. Получена градуировочная зависимость показателя поглощения в максимуме указанной полосы от концентрации ионов  $Ce^{3+}$ , в диапазоне от 0 до 0,63 ат. %. При построении градуировочной зависимости использован тестовый образец кристалла граната, в котором концентрация ионов церия определялась методами масс-спектрометрии и рентгено-флуоресцентного анализа. По данным спектральных измерений сделана оценка содержания церия в серии образцов кристаллов, выращенных методом горизонтальной направленной кристаллизации. Использование совокупности методов подтверждает достоверность полученных в работе результатов.*

**Ключевые слова:** кристаллы гранатов, церий, концентрация, измерение, спектры поглощения, масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой.

**METHODS OF CERIUM CONCENTRATION EVALUATION IN THE GROWING TECHNOLOGY OF YAG:Ce SCINTILLATION CRYSTALS**

Kvartalov V.B., Fedorov V.A., Butashin A.V., Kanevskiy V.M., 119333 Moscow, Leninsky Prospekt 59, Federal Research Centre for Crystallography and Photonics RAS, [kvartalov@gmail.com](mailto:kvartalov@gmail.com)

*The concentrations of cerium ions in YAG crystals were determined by various methods. For the rapid measurements the determination of concentration by spectra of  $4f^1-4f^05d^1$  transitions of  $Ce^{3+}$  ions with the maximum at 458 nm wavelength was implemented. The calibration curve dependence of absorbance at the maximum of the indicated wavelength on the concentration of  $Ce^{3+}$  ions in the range from 0 to 0.63 at. % was obtained. While calibration curve construction a test sample of garnet crystal was used where the cerium ions concentration was determined by the methods of mass spectrometry and X-ray fluorescence analysis. On the basis of spectral measurements, the content of Ce in a number of crystal samples grown by horizontal directional crystallization technique has been evaluated. Possibility of using the considered procedure for measurements of Ce concentration in dielectric crystals has also been pointed out.*

**Key words:** garnet crystals, cerium, concentration, determination, absorption spectra, mass spectrometry.

Рассматриваются некоторые методики измерения концентрации церия в кристаллах иттрий-алюминиевых гранатов состава  $(Y_{1-x}Ce_x)_3Al_5O_{12}$  (ИАГ:Се) при решении технологических задач их выращивания из расплавов, в частности, методом горизонтальной направленной кристаллизации (ГНК) [1]. Синтетические кристаллы ИАГ, активированные различными редкоземельными ионами, получили широкое распространение в связи с интенсивным развитием лазерной техники [2]. В дальнейшем кристаллы ИАГ, относящиеся к широкому классу оксидных сцинтилляторов с общей формулой  $(Ln_{1-x}Ce_x)Al_5O_{12}$  ( $Ln - Y, Lu, Gd$ ), продемонстрировали достаточно высокую эффективность в качестве сцинтилляционного материала для детектирования  $\gamma$ -квантов и рентгеновского излучения [3,4]. Данные кристаллы характеризуются достаточно высоким значением выхода (до 25000 фот/МэВ) и «быстрой» кинетикой ( $\tau=70-100$  нс) сцинтилляций [4], в связи с чем находят широкое применение в качестве сцинтилляционных экранов в детекторах рентгеновской томографии [5]. Хорошие оптико-механические параметры синтетических гранатов позволяют изготавливать из них пластины толщиной

20-50 мкм, необходимых для экранов-преобразователей высокого пространственного разрешения. Проводятся исследования по увеличению рабочей апертуры детекторов [6]. Увеличение апертуры сцинтилляционных экранов (до 100 мм и более) может быть достигнуто при использовании кристаллов, выращенных по методу горизонтальной направленной кристаллизации ГНК. Определение концентрации и распределения ионов  $Ce^{3+}$  по длине выращиваемых по методу ГНК кристаллов принципиально необходимо. Как известно, при реализации метода ГНК осуществляется очистка материала [1], при которой примеси оттесняются в конечную часть растущего кристалла. Размер ионов  $Ce^{3+}$  существенно превышает размер замещаемых ионов  $Y^{3+}$ , что существенно затрудняет их вхождение в структуру YAG. В связи с небольшим коэффициентом распределения ионов  $Ce^{3+}$  в ИАГ ( $\sim 0,12$ ) для метода ГНК существуют ограничения по концентрации активатора и возникает проблема неравномерного распределения ионов  $Ce^{3+}$  по длине кристалла. Кроме того, важно иметь информацию о численном значении содержания церия, поскольку от данного

параметра существенно зависит сцинтилляционная эффективность кристаллов.

В технологии выращивания кристаллов важной является задача оперативного измерения концентрации активатора, распределении примеси в объеме выращенного кристалла, ее валентном состоянии. В настоящей работе для оценки содержания церия кристаллов методом ГНК использованы различные методы: спектрофотометрия, масс-спектральный анализ, рентгено-флуоресцентный анализ.

Для оперативного контроля относительного содержания ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в работе использован спектрофотометрический метод определения концентрации церия в кристаллах ИАГ. Метод заключается в измерении оптической плотности  $D$  образцов в максимуме полосы поглощения ( $\lambda = 458$  нм), соответствующей  $4f^1-4f^05d^1$  переходам ионов церия (рис 1.)

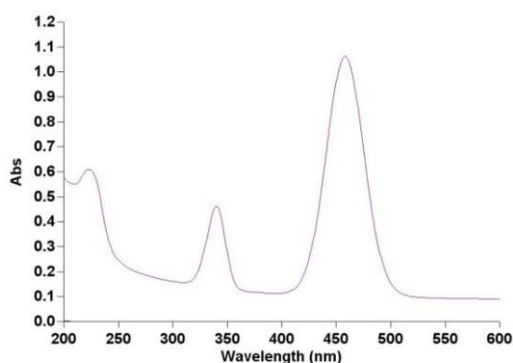


Рис. 1. Спектр поглощения тестового образца ИАГ:Се

Спектры поглощения регистрировались на спектрофотометрах Cary 5000 и Spexord M40. Кристаллы ИАГ относятся к кубической сингонии и оптически изотропны, в связи с чем для измерений использовались полированные образцы произвольной ориентации различной толщины. Погрешность адсорбционных измерений определяется классом спектрофотометра и погрешностью процедуры измерений, связанной с неоднозначностью установки и качеством полировки образцов.

В основе использованной методики лежит известный закон Бугера, определяющий ослабление параллельного монохроматического пучка света при его распространении в поглощающей среде:

$$I = I_0 e^{-D(\lambda)} = I_0 e^{-\kappa(\lambda)l}, \quad (1)$$

где  $I_0$  – интенсивность входящего пучка,  $I$  – интенсивность прошедшего пучка,  $l$  – толщина образца, через который проходит свет,  $D(\lambda)$  и  $\kappa(\lambda)$  – спектральная оптическая плотность и спектральный показатель поглощения, соответственно.

В свою очередь, спектральный показатель поглощения  $\kappa(\lambda)$  в формуле (1) связан с концентрацией активатора (примеси) соотношением:

$$\kappa(\lambda) = \sigma(\lambda) N, \quad (2)$$

где  $\sigma(\lambda)$  – значение поперечного сечения перехода (поглощения) на длине волны  $\lambda$ ,  $N$  – число ионов активатора (примеси) в единице объема.

В общем случае ослабление светового потока в кристаллах ИАГ обусловлено как поглощением ионами  $\text{Ce}^{3+}$ , так и дополнительными потерями, в частности, на отражение и рассеяние света в объеме образце. Для исключения последних из полученного при  $\lambda = 458$  нм значения спектральной оптической плотности  $D_{(458)}$  вычиталось значение оптической плотности при  $\lambda = 560$  нм, где поглощение, обусловленное ионами церия, полностью отсутствует. По данным спектральных измерений для гранатов состава  $(\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  строилась зависимость  $k_{(458)}=f(x)$  (рис 2). При выполнении закона Бугера эта зависимость является линейной, исходящей из начала координат. Нарушение экспоненциального соотношения (1) возможно при искажении локального окружения центров  $\text{Ce}^{3+}$ , например, за счет образования парных центров или кластеров, а также за счет значительных структурных неоднородностей в кристаллах. Исследуемые кристаллы являются достаточно совершенными при низкой концентрации церия, не превышающей 0,5 ат % по замещению Y ( $x < 0,005$ ), и закон Бугера должен выполняться. Критерием его применимости может служить идентичность формы полос поглощения и положения максимумов полос поглощения в спектре.

Необходимо отметить, что спектральный метод измерения не является абсолютным, т.е. нуждается в калибровке по тестовым образцам с известной концентрацией ионов  $\text{Ce}^{3+}$ . Непосредственное определение концентрации активатора по спектрам поглощения из соотношения (2) невозможно, поскольку априори неизвестно значение поперечного сечения перехода. Для калибровки  $k_{(458)}=f(x)$  по концентрации была проведена оценка содержания Се в тестовом образце по результатам масс-спектрального анализа и рентгено-флуоресцентным методом.

Рентгено-флуоресцентный анализ (РФА) занимает значительное место в аналитических методах исследования состава материалов [7]. Преимущества метода РФА заключаются в оперативности проведения исследований, относительной простоте подготовки проб, возможности исследования самых разнообразных объектов (твердых, порошкообразных и жидких материалов), а также тонких слоев, пленок и биологических образцов [7-8]. Немаловажной особенностью РФА является неразрушающий характер метода. Традиционно методом РФА определяют основные компоненты состава исследуемых объектов, тогда как исследования содержания примесей (активаторов) в кристаллических материалах реализуются достаточно

редко [9]. В этом плане РФА, как экспрессный и неразрушающий метод измерения концентрации примеси в кристалле, может быть весьма полезным, но по точности измерений его нельзя отнести к количественным. Измерения проведены на полированных образцах с использованием рентгенофлуоресцентного спектрометра Orbis EDAX (США).

В настоящее время в аналитическом материаловедении получил широкое распространение метод масс-спектрометрии с ионизацией в индуктивно-связанной плазме (МС-ИСП) [10-12]. Уникальные характеристики МС-ИСП позволяют одновременно определять в растворах минеральных кислот до 70 элементов-примесей, за исключением газообразующих и галогенов, в широком диапазоне концентраций (до 9 порядков величины) с высокой стабильностью результатов (относительное стандартное отклонение результатов менее 0.01).

Достоверность результатов анализа обеспечивается корректной постановкой «холостого» опыта, учитывающего загрязнения из различных источников, соответствием основы образцов сравнения для построения градуировочных зависимостей анализируемому материалу. Последнее очень важно при анализе кристаллов, т.к. величина аналитического сигнала сильно зависит от формы нахождения матричных и примесных элементов в пробе [12].

Подготовка проб заключается в микроволновом разложении (СЕМ MARS VI) исследуемого образца в минеральных кислотах соответствующей чистоты и последующем разбавлении деионизованной водой до концентрации основы – 0,1 г/л. При растворении снимаются проблемы с неоднородностью пробы, формой нахождения примесных и матричных элементов в пробе и образцах сравнения, приготовлением близких по составу анализируемой пробе образцов сравнения.

Исследования содержания примеси церия, а также микроэлементного состава образцов кристаллов проведены методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой с помощью масс-спектрометра iCapQ-c ThermoScientific. Для измерения интенсивности были выбраны самые распространённые изотопы определяемых аналитов, свободные от изобарных наложений. Коррекция полиатомных наложений осуществлялась с помощью реакционно-столкновительной ячейки. Для контроля влияния матричного эффекта был использован внутренний стандарт, для контроля полиатомных наложений применялась реакционно-столкновительная ячейка. Калибровка, элементный анализ и коррекция спектральных наложений были выполнены в программе QTeqraThermoFisher.

В результате исследований определено содержание Се а также нескольких других элементов в составе тестового образца ИАГ:Се (таблица №1).

Таблица 1. Результаты масс-спектрального анализа содержания активатора церия и примесей в тестовом образце ИАГ.

Аналит	ПО (мкг/г)	YAG:Ce (мкг/г)
Ce	<b>0.117</b>	<b>3973.21</b>
La	0.010	72.709
Pr	0.016	0.409
Nd	1.259E-07	1.397
Eu	0.011	0.031

По данным измерения концентрации Се в тестовом образце проведена калибровка зависимости  $K_{(458)}=f(x)$  по двум рассмотренным выше методам анализа концентрации (рис. 2). По калиброванному графику (результаты масс-спектрометрии) выполнена оценка концентрации и распределения церия по длине в выращенных методом ГНК кристаллах ИАГ.

При измерении концентрации церия в ИАГ нужно принимать во внимание ряд особенностей кристаллов ИАГ, полученных в расплавных методах кристаллизации. В самом общем случае химическая формула граната записывается как  $\{A_3\}[B_2](C_3)O_{12}$ , где обозначают: А – додекаэдрические (восьмикратная кислородная координация), В – октаэдрические, С – тетраэдрические позиции в структуре. В идеализированном случае ионы редких земель изоморфно замещают ионы иттрия в додекаэдрических А-позициях решетки граната. Однако, в реальных кристаллах распределение ионов по подрешеткам существенно зависит от технологических особенностей получения кристаллов.

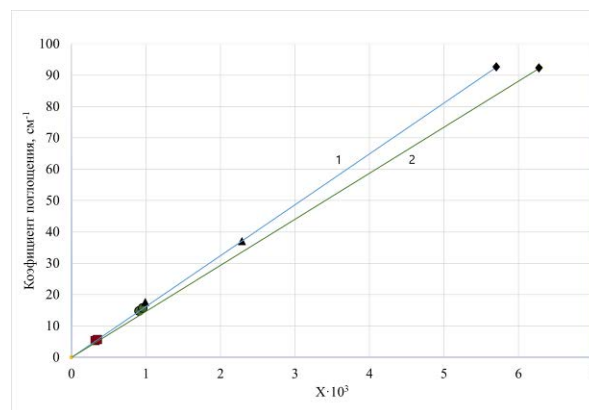


Рис. 2. Зависимость показателя поглощения ионов  $Ce^{3+}$  от "x" в кристаллах гранатов состава  $(Y_{1-x}Ce_x)_3Al_5O_{12}$ . Калибровка по данным: 1 - масс-спектрального анализа; 2 - рентгенофлуоресцентных измерений. ◆ - тестовый образец, ■ - кристалл №1 (выращен в вакууме), ● - кристалл №2 (выращен в вакууме), ▲ - кристалл №3 (выращен в потоке Ar)

Высокая температура расплава при выращивании синтетических гранатов (~ 2000 °С) является причиной образования дефектов замещения типа антиузельных дефектов (АД) (катионы А в октаэдрических позициях катионов В) [13].



Концентрация АД в кристаллах ИАГ, по-видимому, может быть достаточно высокой [14]. Таким образом, разработан комплексный подход к оценке концентрации  $Ce^{3+}$  в ИАГ:Се, основанный на нескольких различных методах исследований. Предложенная методика может быть применена для контроля содержания церия в других перспективных сцинтилляционных кристаллах, в том числе в смешанных иттрий-лютеций алюминиевых гранатах, используемых в быстрых сцинтилляционных детекторах высокого пространственного разрешения.

*Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения исследований по Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН в части масс-спектрометрии и при поддержке Соглашения № 075-15-2021-1362 от 12.10.2021 г. в части выращивания кристаллов, изготовления образцов и спектральных исследований.*

### Список литературы

1. Багдасаров Х.С. Высокотемпературная кристаллизация из расплава. – М.: Физматлит. – 2004. – 160 с.
2. Каминский А.А. Лазерные кристаллы. – М.: Наука. – 1975. – 255 с.
3. M. Moszyński et al., Properties of the YAG:Ce scintillator, Nucl. Instr. Methods Phys. Res. Sect. A 345 (1994) 461-467.
4. P. Lecoq, A. Gektin, M. Korzhik. Scintillation and inorganic scintillators // Inorganic Scintillators for Detector Systems. – Springer, Cham, 2017. – P. 1-41.
5. Detectors, TOMCAT / Paul Scherrer Institute // <https://www.psi.ch/sls/tomcat/detectors>.
6. A. H. Lumpkin, A.B. Garson, M.A. Anastasio. First Point-Spread Function and X-ray Phase Contrast Imaging Results with an 88-mm Diameter Single Crystal // Review of Scientific Instruments. – V. 89. – Issue 7.
7. Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis / Eds.: Beckhoff B., Kanngießer B., Langhoff N., Wedell R., Wolff H., – Berlin, Springer, 2006. – 863 p.
8. A Practical Guide for the Preparation of Specimens for XRF and XRD Analysis / Eds.: Buhke V. E., Jenkins R., Smith D. K. - Wiley, 1998. - 360 p.
9. Sitko R., Zawisza B., Malicka E. Standardless energy-dispersive X-ray fluorescence analysis using primary radiation monochromatized with LiF(200) crystal / Spectrochimica Acta, Part B. 2008. V. 63. P. 1303–1308.
10. Сапрыкин А.И. и др. Некоторые аспекты подготовки проб к атомно-эмиссионному спектральному и масс-спектрометрическому определению микроэлементов // Журн. аналитической химии. 2003. Т. 58. № 3. С. 273–279.
11. Большов М.А. Некоторые современные методы инструментального элементного анализа и тенденции их развития (обзор) // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2004. Т. 70. № 9. С. 3–13.
12. Карандашев В.К. и др. Использование метода масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой в элементном анализе объектов окружающей среды // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. № 1. С. 12–22.
13. M. Ashurov, Yu. Voronko, V. Osiko, A. Sobol, M. I. Timoshechkin. Spectroscopic study of stoichiometry deviation in crystals with garnet structure // Phys. Status Solidi. 1977. V. 42, Issue1. P.101-110.
14. Yu. Zorenko, A. Voloshinovskii, V. Savchyn, et al. Exciton and antisite defect-related luminescence in  $Lu_3Al_5O_{12}$  and  $Y_3Al_5O_{12}$  garnets // Phys. Stat. Sol. (b). 2007. V.244. No. 6. P. 2180–2189.

УДК 548.545, 538.911

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

**РОСТ И СТРУКТУРА НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКОГО КРИСТАЛЛА ГИДРОФОСФИТГУАНИЛМОЧЕВИНЫ****Козлова Наталья Николаевна** аспирант, младший научный сотрудник, лаборатория процессов кристаллизации, e-mail: kozlova.n@crys.ras.ru;**Маноменова Вера Львовна** к.х.н., старший научный сотрудник, лаборатория процессов кристаллизации;**Руднева Елена Борисовна** к.ф.-м.н., ведущий научный сотрудник, лаборатория процессов кристаллизации;**Сорокина Наталья Ивановна** д.х.н., ведущий научный сотрудник, лаборатория рентгеновских методов анализа и синхротронного излучения;**Волошин Алексей Эдуардович** д.ф.-м.н., заместитель директора по научной работе ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН;

Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук, 119333, г. Москва, Ленинский проспект, д. 59,

*В работе представлены результаты исследований температурной зависимости равновесной концентрации GUHP в воде при различных значениях pH, а также изучено влияние pH раствора на особенности роста монокристаллов. На основании результатов исследований, полученных с помощью метода масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, рассчитаны эффективные коэффициенты распределения примесей в основных секторах роста {111} монокристаллов GUHP. Методом рентгеноструктурного анализа при 293K и 95K уточнена кристаллическая структура выращенных кристаллов GUHP.*

**Ключевые слова:** нелинейно-оптические кристаллы, рост кристаллов, структура кристаллов, гидрофосфитгуанилмочевина, GUHP.

**GROWTH AND STRUCTURE OF A NONLINEAR OPTICAL CRYSTAL OF HYDROPHOSPHITGUANYLUREA**

Kozlova N.N., Manomenova V.L., Rudneva E.B., Sorokina N.I., Voloshin A.E.

Federal Research Center "Crystallography and Photonics" of the Russian Academy of Sciences, 59 Leninsky Prospekt, Moscow, 119333, e-mail: kozlova.n@crys.ras.ru

*The article presents the results of studies of the temperature dependence of the equilibrium concentration of GUHP in water at different pH values, and also studied the effect of the pH of the solution on the growth features of single crystals. Based on the results of studies obtained using inductively coupled plasma mass spectrometry, effective distribution coefficients for the main growth sectors of {111} single crystals of GUHP are calculated. The crystal structure of grown GUHP crystals was refined by X-ray diffraction analysis at 293K and 95K.*

**Keywords:** nonlinear optical crystals, crystal growth, crystal structure, hydrophosphitguanyl urea, GUHP.

Взаимодействие электромагнитных волн с веществом – область физики, которая всегда привлекала исследователей, а поиск новых источников излучения был и остается важным фактором в изучении различных явлений в данной области. В то время как разработки на микроволновых и оптических частотах быстро развивались в прошлом веке, терагерцовая (ТГц) технология является относительно новой, и значительный прогресс в ней произошел только за последние три десятилетия [1].

Терагерцовое излучение – это электромагнитное излучение, частота которого находится между микроволновой и дальней инфракрасной областями спектра, диапазон которого традиционно принято считать от 0,3 до 10 ТГц (Рис.1). Однако эта часть электромагнитного спектра остается наименее изученной областью, главным образом из-за технических сложностей, связанных с созданием эффективных и компактных ТГц-источников и детекторов. Отсутствие подходящих технологий привело к тому, что ТГц-диапазон был назван "ТГц-зазором". Этот технологический разрыв быстро сокращался. Оптические технологии достигли огромных успехов в области высоких частот, в то

время как микроволновые технологии вторгаются со стороны низких частот терагерцового излучения [2].

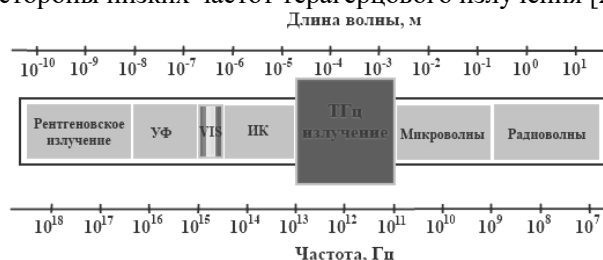


Рис.4 ТГц излучение на шкале частот и длин волн электромагнитного излучения (адаптация и перевод с веб-сайта <http://www.dekhnews.com/terahertz-radiation-could-speedup-computer-memory/>)

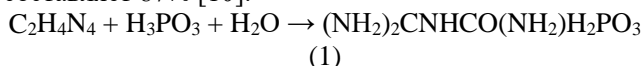
На данный момент терагерцовое излучение уже имеет огромное количество приложений таких, как спектроскопия среды, медицинская диагностика, системы безопасности и т.д. [3]. В связи с большим количеством возможных применений в последнее время наблюдается значительный всплеск исследований различных ТГц-источников и их приложений.

В последние десятилетия в качестве источников и приемников терагерцового диапазона исследовались нелинейные диэлектрические кристаллы, например,

CdSe, ZnO, GaP и т.д. [4]. Кроме того, свое применение нашли эффективные нелинейно-оптические органические кристаллы, такие как DAST [5], BNA [6], OH1 [7], и прочие [8]. Однако, несмотря на столь большое разнообразие, все еще остаются проблемы, такие как сложность синтеза и выращивания, низкие коэффициенты нелинейности и электро-оптические коэффициенты и т.д., которые препятствуют широкому распространению и применению данных кристаллов. Альтернативой им на данный момент стали полуорганические молекулярные кристаллы, которые сочетают в себе преимущества как органических, так и неорганических кристаллов.

Наиболее подходящим и интересным по своим свойствам полуорганическим нелинейно-оптическим кристаллом можно считать кристалл гидрофосфитгуанилмочевины (GUHP). Данный кристалл имеет узкие полосы поглощения в терагерцовом диапазоне частот [9], и, следовательно, вполне может быть использован как эффективный источник ТГц излучения. Однако слоистость структуры весьма затрудняет рост объемных кристаллов GUHP, поэтому исследование его свойств в предыдущих работах было затруднено [9-11], поскольку все кристаллы были в виде пластин. В связи с этим остро стоит вопрос о получении объемных монокристаллов GUHP хорошего оптического качества.

Все растворы для роста готовили из поликристаллов GUHP, полученных в результате синтеза по реакции (1). Первичная перекристаллизация препятствовала попаданию ряда примесей и непрореагировавших компонентов в кристаллизационный раствор, так как по литературным данным выход продукта по реакции составляет 87% [10].



Одним из важных параметров, влияющих на рост монокристаллов, является pH раствора. В нашей работе первичное исследование влияния pH на рост приводились при комнатной температуре, с использованием pH-метра HANNA и оптического микроскопа МБС-10. Значение pH раствора стехиометрического состава без добавок составило 3,6, при этом кристаллы, полученные из данных растворов, имели форму пластин. Далее путем добавления в исходный раствор гидроксида аммония или фосфористой кислоты (до значений pH 4,6 и 2,6, соответственно), было установлено, что при уходе от естественного pH скорость роста грани (001) увеличивается и в том, и другом случае, что также приводит к изменению габитуса кристаллов (Рис.2). Однако из-за более высокой устойчивости кислых растворов к спонтанному зародышеобразованию, было принято решение продолжать исследования в кислой области. Также были исследованы температурные зависимости растворимости GUHP в воде в температурном интервале +25÷+60 °С при разных pH (Рис.3.).

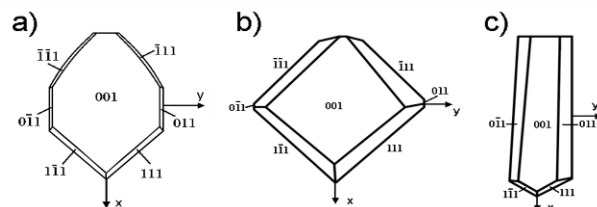


Рис.5 Габитус кристаллов GUHP при различных значениях pH а) 3,6, б) 4,6 и в) 2,6

Было обнаружено, что зависимость растворимости GUHP в воде от pH раствора носит немонотонный характер: максимальная растворимость GUHP наблюдается при pH=2,6, тогда как при дальнейшем снижении pH до 1,6 растворимость снижается, однако несколько возрастает температурный коэффициент растворимости соли: 0,57 вместо 0,55 при pH=2,6.

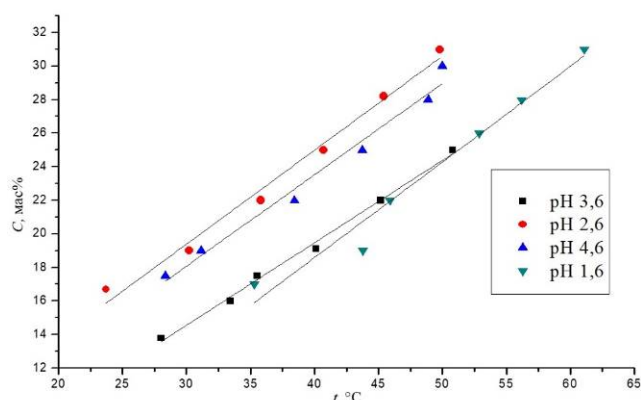


Рис.6 Температурная зависимость растворимости GUHP в воде при разных pH

Для выращивания кристаллов было использовано два различных метода – метод снижения температуры раствора и метод изотермического испарения растворителя. Кристаллы, полученные методом изотермического отбора растворителя, оказались более совершенными, поэтому для дальнейших экспериментов был выбран этот метод (Рис.4). При этом скорости роста граней кристалла при изотермическом испарении также были выше (Таблица 1).

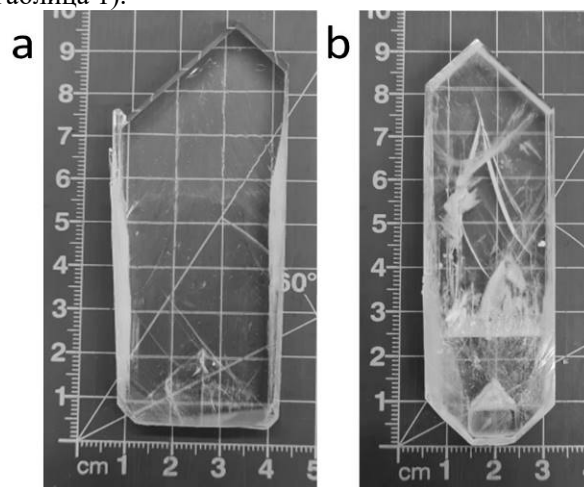


Рис.7 Кристаллы GUHP выращенные а) методом изотермического испарения растворителя и б) методом снижения температуры раствора при значении pH 1,6

Таблица 1. Скорости роста граней GUHP выращенных разными методами из растворов с pH 1,6

Метод	R <sub>100</sub> , мм/сут.	R <sub>010</sub> , мм/сут.	R <sub>001</sub> , мм/сут.
Снижения температуры	2,9	0,22	0,14
Изотермического испарения	3,6	0,7	0,29

Методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой с использованием прибора Nex ION 300D ICP-MS определены концентрации сопутствующих примесей в растворах GUHP с pH 2,5 и 1,6, а также в секторах диэдра {111} выращенных из них монокристаллов. Причем содержание примесных атомов в секторах роста кристаллов определялось как на начальном этапе роста (в областях близких к затравке), так и на этапе завершения роста кристаллов. На основании полученных результатов исследований рассчитаны эффективные коэффициенты распределения в основных секторах роста {111} монокристаллов GUHP для следующих примесных элементов: Si, K, Ca, Ti, Co, Ni, Sn, Cs. Содержание остальных примесей было ниже приборного предела обнаружения. Анализ полученных значений эффективных коэффициентов распределения примесей показал, что характер распределения между жидкой и кристаллической фазами некоторых химических элементов: K, Ca, Co, Sn и Ti существенно зависит от значения pH раствора. При pH=1,6 происходит более интенсивный захват примесных атомов в начале роста кристаллов, что, очевидно, приводит к обеднению раствора примесью. Вероятно, именно этот факт можно связать с увеличением скоростей роста граней и улучшением оптического качества кристаллов GUHP, полученных из растворов pH=1,6.

Кристаллическая структура была уточнена методом рентгеноструктурного анализа при 293K и 95K на рентгеновском дифрактометре Xcalibur Eos S2 (Rigaku Oxford Diffraction). Полученные данные обрабатывались с помощью программы CrysAlisPro (Рис.5). В Таблице 2 указаны основные кристаллографические параметры и результаты уточнения структуры GUHP, а также сравнение полученных параметров с литературными данными.

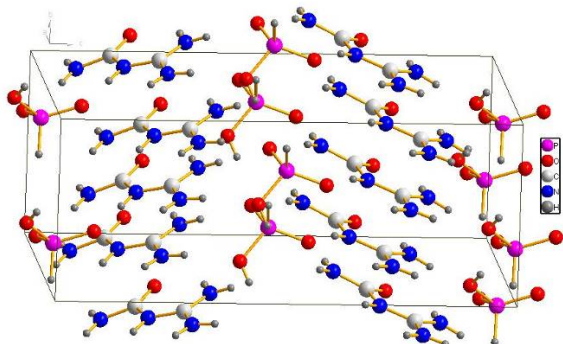


Рис.8 Структура монокристалла GUHP при 95 K

В процессе уточнения модели структуры монокристалла GUHP выявлена недозаселенность основной кристаллографической позиции атома P1. Заселенность позиции данного атома при комнатной

температуре составила 0,962(2), а при 95K – 0,981(1). Таким образом, было обнаружено, что ион гидрофосфита в структуре GUHP достаточно независим и его атомы P, O и H могут быть смещены из своих основных кристаллографических положений.

Таблица 2. Результаты уточнения структуры монокристалла GUHP

Параметр	Полученные данные		[10]
	293, K	95, K	293, K
Пр.гр., Z	Cc, 4	Cc, 4	Cc, 4
a, Å	6,6982(1)	6,6828(1)	6,6990(3)
b, Å	6,8343(1)	6,7535(1)	6,8420(2)
c, Å	16,3436(2)	16,2433(1)	16,354(1)
β°	96,5060(11)	96,5183(8)	96,514(3)
V, Å <sup>3</sup>	743,351(18)	728,358(12)	744,74(6)
R/wR	0,0224/0,0270	0,0136/0,0176	0,0276/0,0660

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

#### Список литературы

- Hafez H. A. et al. Intense terahertz radiation and their applications //Journal of Optics. – 2016. – Т. 18. – №. 9. – С. 093004.
- Lee Y. S. Principles of terahertz science and technology. – Springer Science & Business Media, 2009. – Т. 170.
- Исаев В. М. и др. Современные радиоэлектронные системы терагерцового диапазона //Доклады Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники. – 2014. – №. 4 (34). – С. 5-21.
- Berner C. et al. Evaluation of eight nonlinear crystals for phase-matched Terahertz second-order difference-frequency generation at room temperature //Optical Materials Express. – 2020. – Т. 10. – №. 2. – С. 561-576.
- Han P. Y. et al. Use of the organic crystal DAST for terahertz beam applications //Optics Letters. – 2000. – Т. 25. – №. 9. – С. 675-677.
- Shalaby M. et al. Intense THz source based on BNA organic crystal pumped at Ti: sapphire wavelength //Optics letters. – 2016. – Т. 41. – №. 8. – С. 1777-1780.
- Vicario C. et al. High efficiency THz generation in DSTMS, DAST and OH1 pumped by Cr: forsterite laser //Optics express. – 2015. – Т. 23. – №. 4. – С. 4573-4580.
- Jazbinsek M. et al. Organic crystals for THz photonics //Applied Sciences. – 2019. – Т. 9. – №. 5. – С. 882.
- Kaminskii A. A. et al. The growth and properties of guanlyurea hydrogen phosphite crystal //Crystallography Reports. – 2019. – Т. 64. – №. 4. – С. 669-677.
- Fridrichová M. et al. Guanlyurea (1+) hydrogen phosphite: a novel promising phase-matchable material for second harmonic generation //CrystEngComm. – 2010. – Т. 12. – №. 7. – С. 2054-2056.
- Kaminskii A. A. et al. Stimulated Raman scattering in monoclinic non-centrosymmetric guanlyurea (1+) hydrogen phosphite (GUHP) //physica status solidi (b). – 2013. – Т. 250. – №. 9. – С. 1837-1856.

УДК 548.732

Коржов В.А., Элиович Я.А., Проценко А.И., Благов А.Е., Писаревский Ю.В., Таргонский А.В., Ковальчук М.В.

## ВОЗМОЖНОСТЬ СОЗДАНИЯ КОМБИНИРОВАННЫХ АДАПТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ РЕНТГЕНОВСКОЙ ОПТИКИ НА ОСНОВЕ ПРОДОЛЬНЫХ И ПОПЕРЕЧНЫХ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ КОЛЕБАНИЙ

Коржов Виктор Александрович – инженер лаборатории рентгеновских методов анализа и синхротронного излучения; sani273@mail.ru,

ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Россия, Москва, 119333, Ленинский проспект, дом 59.

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

ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Россия, Москва, 119333, Ленинский проспект, дом 59.

Проценко Андрей Иванович – младший научный сотрудник лаборатории рентгеновских методов анализа и синхротронного излучения;

ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Россия, Москва, 119333, Ленинский проспект, дом 59.

Благов Александр Евгеньевич – доктор физико-математических наук, чл.-кор. РАН, вице-президент НИЦ «Курчатовский институт»; НИЦ «Курчатовский институт», Россия, Москва, 123182, площадь Академика Курчатова, дом 1.

Писаревский Юрий Владимирович – доктор физико-математических наук, зав. лаборатории акустооптики;

ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Россия, Москва, 119333, Ленинский проспект, дом 59.

Таргонский Антон Вадимович – кандидат физико-математических наук, заместитель руководителя Курчатовского комплекса синхротронных и нейтронных исследований;

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

Ковальчук Михаил Валентинович – профессор, чл.-кор. РАН, президент НИЦ «Курчатовский институт»;

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

*Исследованы особенности дифракции рентгеновского излучения от кварцевого резонатора при условии возбуждения в нем продольных и поперечных ультразвуковых колебаний, включая их одновременное воздействие, а также исследована возможность создания двухчастотного рентгенооптического элемента на основе сочетания данных колебаний. Показана принципиальная возможность одновременного возбуждения двух ортогональных друг другу типов ультразвуковых колебаний в единственном кристалле-резонаторе с сохранением возможности управления параметрами рентгеновского пучка с помощью каждого из типов колебаний. При этом продольные колебания «по длине» позволяют осуществлять прецизионную угловую перестройку дифрагированного пучка, а поперечные колебания «по толщине» позволяют управлять интенсивностью дифрагированного излучения.*

*Ключевые слова:* кварц, акустика, рентгеновская дифрактометрия, рентгенооптический элемент

## THE POSSIBILITY OF CREATING COMBINED ADAPTIVE ELEMENTS OF X-RAY OPTICS BASED ON LONGITUDINAL AND TRANSVERSAL ULTRASONIC OSCILLATIONS

Korzhev V.A.<sup>1,2</sup>, Eliovich Ya.A.<sup>1,2</sup>, Protsenko A.I.<sup>1,2</sup>, Blagov A.E.<sup>1,2</sup>, Pisarevsky Yu.V.<sup>1,2</sup>, Targonsky A.V.<sup>1,2</sup>, Kovalchuk M.V.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> FSRC “Crystallography and Photonics” RAS, Moscow, Russian Federation

<sup>2</sup> National Research Center “Kurchatov Institute”, Moscow, Russian Federation

*The features of X-ray diffraction from a quartz resonator under the condition of excitation of longitudinal and transverse ultrasonic vibrations in it, including their simultaneous action, have been studied, and the possibility of creating a two-frequency X-ray optical element based on a combination of these vibrations has been studied. The principal possibility of simultaneous excitation of two types of ultrasonic vibrations orthogonal to each other in a single resonator crystal is shown, while maintaining the possibility of controlling the X-ray beam parameters using each of the vibration types. In this case, longitudinal vibrations "along the length" allow precise angular tuning of the diffracted beam, and transverse vibrations "along the thickness" allow you to control the intensity of the diffracted radiation.*

*Key words:* quartz, acoustic, X-ray diffractometry, X-ray optical element

### Введение

Методы рентгеновской дифракции широко используются исследователями из самых разных областей для решения как фундаментальных, так и научно-технических задач. Одной из актуальных задач методологии рентгеновских экспериментов является разработка способов быстрого управления параметрами пучка непосредственно во время

эксперимента, например, перестройкой углового положения, вариацией фокусного расстояния, изменением интенсивности. Обычно для этого используются различные механические системы, которые изменяют положение отдельных элементов экспериментальной схемы. Однако любое такое перемещение ограничено скоростью и точностью перестройки соответствующей механической

системы, что делает практически невозможным проведение быстрых многократно повторяющихся измерений. Альтернативным способом *in situ* перестройки параметров рентгеновского излучения является применение подхода, при котором используется изменения параметров кристаллической решетки при воздействии различных внешних сил, например, акустических или электрических полей, температурных градиентов.

Использование ультразвуковых колебаний является одним из наиболее удобных с практической точки зрения способов контролируемого воздействия на кристаллическую решетку. Таким образом, значительно улучшить быстродействие рентгенодифракционных методов можно с помощью особых адаптивных элементов рентгеновской оптики (АЭРО), управляемых ультразвуковыми сигналами различных частот. Ранее было показано, что с помощью ультразвука можно *in situ* эффективно управлять пространственно-временными параметрами рентгеновского излучения. В частности, было показано, что при возбуждении в кристалле ультразвуковых колебаний «по длине» можно управлять пространственным положением рентгеновского пучка [1-4] и его спектральными характеристиками [5, 6], а интегральной интенсивностью [7-10], распределением интенсивности [11, 12] и фокусным расстоянием [13, 14] можно управлять при возбуждении в кристалле колебаний «по толщине». Также исследования проводились и на синхротронном источнике КИСИ «Курчатов» НИЦ «Курчатовский институт», на станции РКФМ, где благодаря большой яркости пучка были впервые определены характерные времена наблюдаемых эффектов с использованием современных время-разрешающих методик [16].

Исследование способов совмещения указанных возможностей управления различными параметрами рентгеновского или синхротронного излучения с помощью ультразвуковых колебаний способствует разработке новых универсальных комбинированных элементов адаптивной рентгеновской оптики, сочетающих в себе все ключевые преимущества каждого из видов элементов, описанных выше. В перспективе такие элементы дадут возможность одновременного управления угловым положением излучения и его интенсивностью.

### Методика проведения экспериментов

В работе использовалась двухкристалльная схема рентгеновской дифрактометрии (рис.1). В качестве источника использовалась рентгеновская трубка с молибденовым анодом, из которой с помощью симметричного отражения монохроматора Si (400) и щели размером  $0.15 \times 10 \text{ мм}^2$  было выделено монохроматическое излучение с длиной волны  $\lambda[\text{MoK}\alpha_1] = 0.70932 \text{ \AA}$ . Щель размещалась после монохроматора на расстоянии 30 см, кристаллический образец размещался на расстоянии 30 см от щели. В качестве образца использовался прямоугольный кристалл-резонатор кварца с поверхностью  $(11\bar{2}0)$  и размерами  $38.4 \times 10.5 \times 1.05 \text{ мм}$ . На его боковые поверхности были нанесены две пары электродов для подвода управляющих ультразвуковых сигналов. Образец позиционировался на основном многокружном гониометре в специализированном рентгеноакустическом кристаллодержателе. Эксперименты проводились с использованием симметричного рефлекса  $10\bar{1}1$  от атомных плоскостей кристалла кварца в геометрии «на просвет».

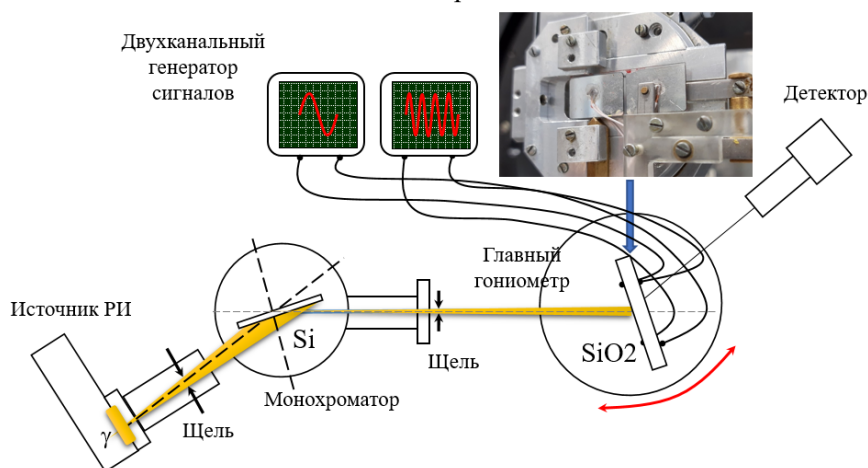


Рис. 1. Схема эксперимента, реализованная на лабораторном рентгеновском дифрактометре АССВ.

Специализированный держатель позволял воздействовать на кристалл одновременно двумя типами резонансных ультразвуковых колебаний: низкочастотными ультразвуковыми колебаниями в направлении «по длине» (продольные колебания) и высокочастотными ультразвуковыми колебаниями в направлении «по толщине» (поперечные колебания). Для возбуждения продольных колебаний на половине боковых поверхностей образца методом магнетронного напыления были нанесены электроды,

к которым с помощью кристаллодержателя подавался низкочастотный ультразвуковой сигнал. Для возбуждения поперечных колебаний управляющий высокочастотный сигнал через подпаянные провода подавался на другую пару электродов, нанесенную с помощью специальной пасты (рис. 2а).

При возбуждении в кристалле низкочастотных ультразвуковых колебаний полуширина кривой дифракционного отражения (КДО) в центре и на краях кристалла почти не меняются, а с

приближением к центру половины кристалла КДО уширяется. Именно в центрах половин кристалла наблюдается наибольшие колебания межплоскостного расстояния и, соответственно, наибольшее уширение КДО [4]. Однако использование двух пар контактов, расположенных в центрах половин кристалла (рис.2а), ограничивает возможность исследования пучностей колебаний межплоскостного расстояния. Поэтому часть исследований проводилась на аналогичном резонаторе с идентичным характером распределения деформаций, но иной конфигурацией возбуждения высокочастотных ультразвуковых колебаний: электроды наносились на боковые поверхности в форме круга, а также на торцевые поверхности, к которым подводился высокочастотный управляющий сигнал (рис. 2б).

Таким образом, одна половина резонатора использовалась для подвода сигнала резонансной частоты продольных колебаний, а другая для подвода сигнала резонансной частоты поперечных колебаний.

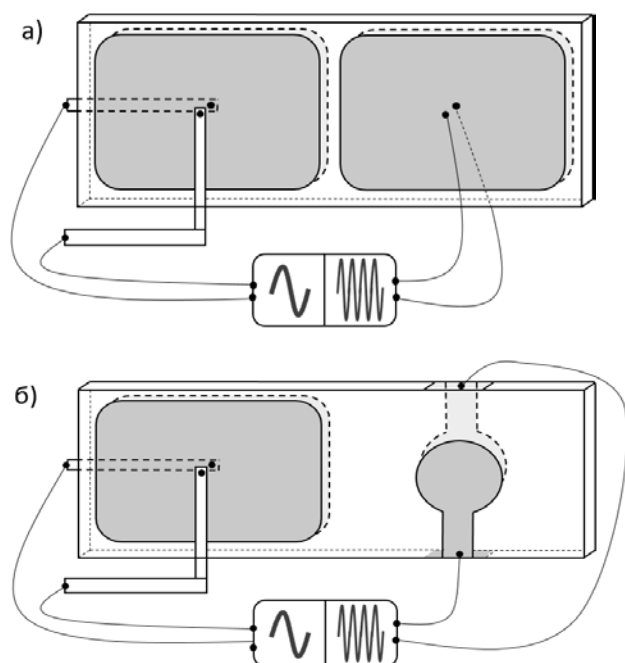


Рис. 2. Схематические конфигурации электродов на кристалле-резонаторе и принцип подачи управляющих сигналов.

### Экспериментальные результаты

Изначально в целях определения степени дефектности исследуемого кристалла и исследования распределений деформаций при приложении сигнала резонансной частоты каждого из колебаний и их одновременном воздействии была проведена регистрация распределения полуширины пика КДО вдоль поверхности образца с конфигурацией, представленной на рис. 2а, в области между двумя парами электродов. На рис.3 приведены результаты измерений при следующих условиях: ультразвуковые сигналы выключены (кривая 1), подается сигнал для возбуждения только низкочастотных ультразвуковых колебаний через первую пару электродов (напряжение 15 В,  $f_{\text{res}} = 132.098$  кГц, кривая 2);

подается сигнал для возбуждения только высокочастотных ультразвуковых колебаний через вторую пару электродов (напряжение 15 В,  $f_{\text{res}} = 2.781$  МГц, кривая 3); подаются сигналы для возбуждения сразу двух типов ультразвуковых колебаний в исследуемом кристалле-резонаторе (кривая 4).

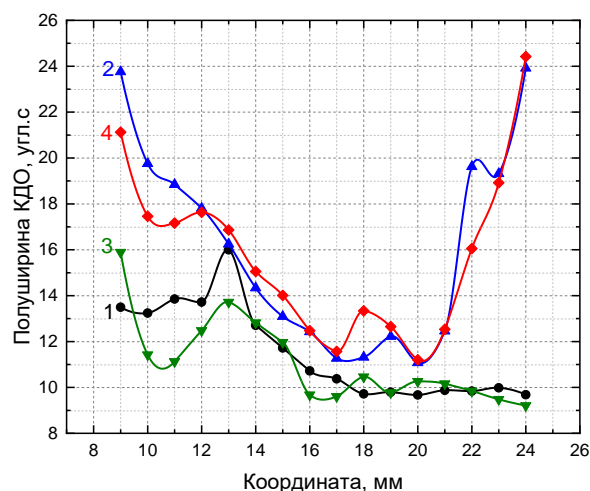


Рис. 3. Распределение полуширины пика КДО вдоль поверхности кристалла в области между двумя парами электродов: (1) ультразвуковые сигналы выключены, (2) подается только низкочастотный сигнал, (3) подается только высокочастотный сигнал и (4) одновременно подаются оба сигнала.

Исходя из полученных результатов видно, что присутствие только высокочастотных ультразвуковых колебаний практически не влияет на значение полуширины по всей длине кристалла (кривая 3), распределение полуширин КДО почти такое же, как и при отсутствии колебаний (кривая 1). Возбуждение только низкочастотных ультразвуковых колебаний значительно изменяет характер распределения полуширин КДО вдоль поверхности образца (кривая 2), что связано с постоянными колебаниями параметра решетки. Распределение полуширин, полученное при возбуждении сразу двух типов колебаний в исследуемом кристалле-образце (кривая 4), практически полностью совпадает с аналогичным распределением, полученным при воздействии только продольных колебаний, т.е. изменение полуширины по длине кристалла связано с присутствием только низкочастотных ультразвуковых колебаний.

Для более детального исследования одновременного воздействия двух типов колебаний дальнейшие измерения проводились в конфигурации, представленной на рис. 2б, в той точке кристалла, где характерное двугорбое уширение КДО при возбуждении продольных колебаний было наибольшим. Изначально в выбранной точке измерялась КДО без ультразвукового воздействия. Затем регистрировалась КДО при возбуждении только продольных колебаний (напряжение сигнала 45 В, частота  $f_{\text{res}} = 132.1$  кГц, рис. 4, кривая 2). Далее измерялась КДО при условии возбуждения в

кристалле только поперечных колебаний (напряжение 35 В, частота  $f_{\text{res}} = 2.7744$  МГц, рис. 4, кривая 3). Далее регистрировались КДО при одновременном возбуждении сразу двух типов колебаний в кристалле кварца. При этом напряжение подаваемого на кристалл продольного управляющего сигнала составляло 45 В, а напряжение подаваемого поперечного управляющего сигнала постепенно увеличивалось от 0 В до 100 В.

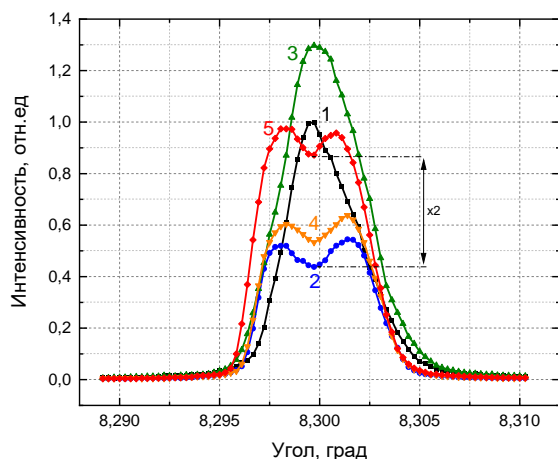


Рис. 4. КДО кристалла кварца в геометрии «на просвет», рефлекс  $10\bar{1}1$ : 1) ультразвуковые сигналы выключены, 2) подается только низкочастотный сигнал, 3) подается только высокочастотный сигнал, 4) одновременно подаются оба сигнала и 5) одновременно подаются оба сигнала, напряжение высокочастотного сигнала увеличено до 100 В.

Исходя из полученных результатов (рис. 4) видно, что при одновременном воздействии с увеличением амплитуды сигнала поперечных колебаний наблюдается двукратное увеличение интенсивности пика КДО, при этом ее форма не изменяется. То есть в образце сохраняется синусоидальный характер колебаний межплоскостного расстояния в соответствии с возбуждаемыми в образце продольными колебаниями, что дает возможность создания комбинированных элементов, способных одновременно контролировать как угловое положение, так и интенсивность дифрагированного пучка.

#### Заключение

Показана возможность одновременного возбуждения ортогональных друг другу продольных и поперечных акустических колебаний в единственном кристалле кварца с сохранением возможности управления параметрами рентгеновского излучения с помощью каждого из типов колебаний. При этом продольные колебания

«по длине» позволяют осуществлять перестройку дифрагированного пучка по углу, а поперечные колебания «по толщине» позволяют осуществлять управление его интенсивностью. Таким образом, был предложен комбинированный элемент рентгеновской оптики, позволяющий управлять сразу несколькими ключевыми параметрами рентгеновского пучка.

*Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках проведения исследований по Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН в части обработки экспериментальных данных и в рамках задания Минобрнауки России, Грант №075-15-2021-1362, в части проведения рентгеновских измерений.*

#### Список литературы

- [1] А.Е. Благов, М.В. Ковальчук, В.Г. Кон и др., Письма в ЖЭТФ 128, 893 (2005).
- [2] А.Е. Благов, М.В. Ковальчук, В.Г. Кон и др., Кристаллография 51, 779 (2006).
- [3] А.Е. Благов, М.В. Ковальчук, Ю.В. Писаревский и др., Кристаллография 53, 411 (2008).
- [4] А.Е. Благов, А.Н. Даринский, М.В. Ковальчук и др., Акустический журнал 59, 561 (2013).
- [5] А.Е. Благов, Ю.В. Писаревский, М.В. Ковальчук, Кристаллография 61, 191 (2016).
- [6] А.Е. Благов, Ю.В. Писаревский, П.А. Просеков и др., Кристаллография 62, 870 (2017).
- [7] А.Р. Мкртчян, М.А. Навасардян, Р.Г. Габриелян и др., Письма в ЖТФ 9, 1181 (1983).
- [8] А.Р. Мкртчян, М.А. Навасардян, Л.А. Кочарян и др., Известия АН Арм.ССР (серия физическая) 21, 326 (1986).  
– 1986.– Т. 21.– № 6. – С. 326–330. 106.
- [9] E. Zolotoyabko, J.P. Quintana, Rev. Sc. Instruments 75, 699 (2004).
- [10] A.R. Mkrтчyan, A.H. Mkrтчyan, V.R. Kocharyan et al., Journal of Contemporary Physics (Armenian Academy of Sciences) 48, 141 (2013).
- [11] В.К. Мирзоян, Т.Г. Довлатян, П.В. Мирзоян, Поверхность, рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования 9, 80 (2002).
- [12] A.R. Mkrтчyan, A.S. Bagdasaryan, V.R. Kocharyan et al., Journal of Contemporary Physics (Armenian Academy of Sciences) 51, 386 (2016).
- [13] R.G. Gabrielyan, A.R. Mkrтчyan, H.A. Aslanyan et al., Phys. Stat. Sol. A 92, 361 (1985).
- [14] A.R. Mkrтчyan, M.A. Navasardian, R.G. Gabrielyan, et al., Solid State Commun. 59, 147 (1986).
- [16] А.Е. Благов, V.R. Kocharyan, А.Е. Movsisyan, et al., Journal of Contemporary Physics (Armenian Academy of Sciences) 55, 376 (2020).



УДК 54.07

Коржов В.А., Элиович Я.А., Проценко А.И., Таргонский А.В., Благов А.Е., Писаревский Ю.В., Петров И.И.

## СОЗДАНИЕ АППАРАТНО-МЕТОДИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА ДЛЯ РЕАЛИЗАЦИИ ВРЕМЕННОГО РАЗРЕШЕНИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ НА ОСНОВЕ АДАПТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ РЕНТГЕНОВСКОЙ ОПТИКИ

Коржов Виктор Александрович – инженер лаборатории рентгеновских методов анализа и синхротронного излучения; sani273@mail.ru,

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

Проценко Андрей Иванович – младший научный сотрудник лаборатории рентгеновских методов анализа и синхротронного излучения;

ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Россия, Москва, 119333, Ленинский проспект, дом 59.

Таргонский Антон Вадимович – кандидат физико-математических наук, заместитель руководителя Курчатовского комплекса синхротронных и нейтронных исследований;

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

Благов Александр Евгеньевич – доктор физико-математических наук, чл.-кор. РАН, вице-президент НИЦ «Курчатовский институт»; НИЦ «Курчатовский институт», Россия, Москва.

Писаревский Юрий Владимирович – доктор физико-математических наук, зав. лаборатории акустооптики;

ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Россия, Москва, 119333, Ленинский проспект, дом 59.

Петров Иван Игоревич – инженер лаборатории рентгеновских методов анализа и синхротронного излучения;

ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Россия, Москва, 119333, Ленинский проспект, дом 59.

*Создан аппаратно-методический комплекс на базе синхротронной станции «ПРО» КИСИ «Курчатов». Комплекс предназначен для отработки методик реализации исследований с временным разрешением с помощью рентгеновских методов анализа за счет применения адаптивной рентгеновской оптики. Проведена апробация указанного комплекса путем записи К-края спектра поглощения меди (Cu) двумя разными способами: изменением энергии регистрируемого синхротронного излучения вблизи края поглощения за счет поворота кристалла-анализатора на гониометре (классический), и изменением энергии за счет синусоидальных колебаний оптического элемента относительно падающего излучения – изгибного пьезоактуатора (рентгеноакустическим). Полученные спектры характеризуются одним и тем же набором особенностей, что говорит о принципиальной возможности использования созданного комплекса для проведения времяразрешающих исследований.*

*Ключевые слова:* адаптивные элементы рентгеновской оптики, времяразрешающие методы исследования

## CREATION OF A HARDWARE-METHODICAL COMPLEX FOR THE IMPLEMENTATION OF TIME RESOLUTION OF X-RAY RESEARCH METHODS ON THE BASIS OF ADAPTIVE ELEMENTS OF X-RAY OPTICS

Korzhev V.A.<sup>1,2</sup>, Eliovich Ya.A.<sup>1,2</sup>, Protsenko A.I.<sup>1,2</sup>, Targonsky A.V.<sup>1,2</sup>, Blagov A.E.<sup>1,2</sup>, Pisarevsky Yu.V.<sup>1,2</sup>, Petrov I.I.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> FSRC "Crystallography and Photonics" RAS, Moscow, Russian Federation

<sup>2</sup> National Research Center "Kurchatov Institute", Moscow, Russian Federation

*A hardware-methodical complex was created on the basis of the station "PRO" of the Kurchatov Synchrotron Radiation Source (KISI-Kurchatov). The complex is designed to develop methods for implementing time-resolved studies using X-ray methods of analysis through the use of adaptive X-ray optics. This complex was tested by recording the K-edge of the absorption spectrum of copper (Cu) in two different ways: by changing the energy of the recorded synchrotron radiation near the absorption edge due to the rotation of the analyzer crystal on the goniometer (classical), and by changing the energy due to sinusoidal oscillations of the optical element relative to the incident radiation - a bending piezoactuator (X-ray acoustic). The obtained spectra are characterized by the same set of features, which indicates the fundamental possibility of using the created complex for time-resolving studies.*

*Key words:* adaptive elements of X-ray optics, time-resolved research methods

### Введение

Исследования с применением рентгеновского и синхротронного излучения широко распространены во многих сферах науки и техники, в частности, из-за своих уникальных свойств – высокой разрешающей и проникающей способности. Данные исследовательские инструменты позволяют определять реальную структуру вещества, изучать

органические и биологические объекты, способствовать разработке новых материалов. Для глубинного понимания закономерностей природы веществ все больший интерес приобретает исследование различных динамических процессов, например, фазовых переходов, миграций носителей, изменение электронной структур, химических реакций. Для такого рода исследований требуются

методики с соответствующим временным разрешением. Например, быстрые переходы возбужденных электронных состояний характеризуются временем  $10^{-15}$  с, а химические автоколебательные реакции –  $10^2$  с. Исследования в диапазоне времён порядка наносекунд и меньше в основном проводятся с использованием хорошо отработанных методов pump-probe. Но с увеличением характерного времени динамического процесса применение данных методов становится малоэффективным из-за импульсной структуры воздействия. Исследования в миллисекундном временном диапазоне проводятся с использованием быстрых монохроматоров, основанных на пьезоэлементах [1, 2] или механических колебательных устройствах [3, 4]. Однако данные решения имеют некоторые недостатки, такие как сложность конструкции, ограниченный диапазон перестройки, массивность. Таким образом, разработка новых подходов для увеличения временного разрешения существующих рентгеновских методов анализа является актуальной задачей.

Перспективным способом повышения быстродействия рентгеновских методов является использование адаптивных элементов рентгеновской оптики (АЭРО), управляемых ультразвуковыми сигналами различных частот. Например, при ультразвуковом воздействии вследствие обратного пьезоэлектрического эффекта параметр кристаллической решетки оптического элемента контролируется изменяется, что может быть использовано для управления различными параметрами дифрагированного от такого элемента излучения. В частности, было показано, что акустические поля могут эффективно использоваться для управления угловым положением пучка [5], его спектральными характеристиками [6] и интенсивностью [7]. В работе [8] был предложен способ модификации методики быстродействующей высокоразрешающей рентгеновской спектроскопии (QEXAFS) путем использования изгибного пьезоактуатора.

Имеющиеся наработки в области реализации быстрых методик рентгеновской спектроскопии и дифрактометрии показали свою эффективность и привели к созданию прототипа аппаратно-методической базы, предназначенной для работы на синхротронном источнике. На станции «ПРО» КИСИ «Курчатов» был собран аппаратно-методический комплекс на основе адаптивного элемента – изгибного пьезоактуатора, предназначенный для проведения исследований с миллисекундным временным разрешением методами рентгеновского анализа, например, такими как рентгеновская спектроскопия поглощения.

#### Методика проведения измерений

Для отработки методик спектральной модуляции пучка с помощью АЭРО на первом этапе использовался один адаптивный элемент в однокристалльной схеме монохроматизации пучка. С целью повышения устойчивости всего комплекса к

посторонним вибрациям оптическая схема, состоящая из двух входных щелей, аттенюатора, основного гониометра, двух выходных щелей и детектора (рис. 1), была собрана на массивном гранитном основании. Исследуемый образец располагался на белом пучке до АЭРО для минимизации расхождения пучка в объеме образца. В такой конфигурации располагаемый на гониометре адаптивный элемент выполнял функции анализатора. Внешний вид собранной рентгенооптической части комплекса приведен на рис. 2. Управление механическими осями осуществлялось с помощью контроллеров MC4U. Программное обеспечение комплекса было развернуто на основе системы автоматического управления Tango Server. Проведение экспериментов было реализовано на базе управляющей программы Sardana.

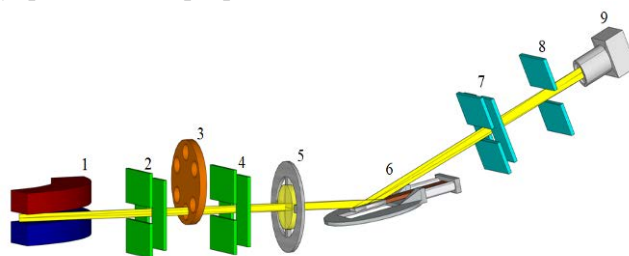


Рис. 1. Однокристалльная рентгенооптическая схема станции «ПРО»: 1 – поворотный магнит; 2, 4 – коллимирующие входные щели; 3 – аттенюатор; 5 – образец; 6 – АЭРО на основе изгибного пьезоактуатора; 7, 8 – коллимирующие выходные щели; 9 – детектор.

В качестве кристалла-анализатора используется закрепленный на гониометре АЭРО на основе изгибной моды колебаний [9] (рис. 2). Данный рентгенооптический элемент представляет собой комбинацию скрепленных между собой двух кристаллов: бидоменного монокристалла ниобата лития ( $\text{LiNbO}_3$ ) и кристалла кремния ( $\text{Si}$ ). Первый кристалл имеет искусственно созданную по особой технологии доменную структуру [10] и является высокоскоростным изгибным актуатором. При создании разности потенциалов вследствие обратного пьезоэлектрического эффекта одна его доменная часть сжимается, а другая – растягивается. Это приводит к изгибу всего кристалла, а при консольном креплении – к отклонению свободного края. Ниобат лития обладает широкой кривой качания (десятки и даже сотни угловых секунд), поэтому не подходит для использования в роли кристалла монохроматора. Для создания рентгенооптического элемента на краю кристалла  $\text{LiNbO}_3$  закрепляется высококачественный кристалл  $\text{Si}$ , выполняющий роль дифракционного элемента. Таким образом, подача на актуатор управляющего сигнала резонансной частоты приводит к возникновению в нём гармонических колебаний изгибной моды, и, соответственно, к отклонению углового положения рентгенооптической части в некотором диапазоне телесных углов относительно исходного положения:  $\Delta\theta = \theta_{\max} - \theta_{\min}$ , зависящем от амплитуды управляющего сигнала. Стоит отметить, что в отличие от широко применяемых

пьезокерамических актуаторов, изгибные актуаторы на основе  $\text{LiNbO}_3$  обладают высокой резонансной частотой ( $>100$  Гц), нулевым гистерезисом [9], небольшими размерами и возможностью интеграции в различные рентгенооптические схемы без существенного изменения конструкции.

Для управления колебаниями АЭРО используется генератор электрических сигналов. Для дискретизации модулированного параметра пучка по времени использовался многоканальный счётчик импульсов Ortec Easy MCS. Он позволяет разбивать непрерывно приходящий с детектора сигнал на  $N$  каналов (временных промежутков с малой дискретной длительностью) и в зависимости от номера канала  $n$  последовательно регистрировать для каждого канала моментальные значения интенсивности  $I(n)$ . При этом каждому  $n$  соответствует определенная фаза колебаний адаптивного элемента  $\varphi(n)$ , а значит и

определенный угол отклонения  $\theta(n)$ . Таким образом, варьируя число каналов  $N$ , можно изменять угловое разрешение получаемых результатов. Благодаря синхронизации с управляющим сигналом с генератора для улучшения статистики счётчик способен интегрировать результаты, полученные за каждый цикл колебаний адаптивного элемента.

При необходимости записанные номера каналов можно конвертировать в соответствующие им значения энергии дифрагированного пучка следующим образом:  $E = hc/\lambda = hc/2d\sin(\theta)$ , где угол отклонения  $\theta$  изменяется по гармоническому закону  $\theta = \theta_0 + \Delta\theta\sin(\varphi)$ , а фаза колебаний  $\varphi$  связана с номером канала счётчика  $\varphi = 2\pi n/N$ . Получается  $E(n) = hc/2d\sin(\theta_0 + \Delta\theta\sin(2\pi n/N))$ , где  $h$  – это постоянная Планка,  $c$  – скорость света,  $d$  – межплоскостное расстояние.



Рис. 2. Внешний вид рентгенооптической части станции и АЭРО на основе изгибного пьезоактуатора в кристаллодержателе.

### Полученные результаты

Апробация собранного комплекса выполнялась с использованием метода рентгеновской спектроскопии поглощения. В качестве образца использовалась медная фольга, традиционно используемая в качестве модельного образца. В ходе экспериментов регистрировался спектр К-края поглощения  $\text{Cu}$ . Размер первой входной щели составлял  $20 \times 300$  мкм, второй –  $20 \times 300$  мкм, расстояния между ними составляло 70 см.

На первом этапе спектр поглощения был записан стандартным способом, путем механического поворота невозбуждённого адаптивного элемента с помощью гониометра. Время записи спектра составило 1ч. Измерения спектра проводились в геометрии Лауэ. Энергетический диапазон составил 1100 эВ с постоянным шагом 1.2 эВ и временем экспозиции 3 секунды, что обеспечивало достаточное энергетическое разрешение и статистику. Полученный результат приведен на рис. 3а, кривая 2.

Далее проводилась запись спектра путем быстрой перестройки спектральных характеристик синхротронного пучка, реализованной с помощью колебаний адаптивного элемента. АЭРО

использовался в резонансном режиме [11] для достижения наибольшей амплитуды колебания, и, соответственно, максимального диапазона перестройки. Резонансная частота колебаний АЭРО составила 78 Гц, напряжение управляющего сигнала 7 В. Сначала был определен полный диапазон расстройки адаптивного элемента. Он составил 1400 угловых секунд, что соответствовало энергетическому диапазону 80 эВ вблизи К-края поглощения  $\text{Cu}$  (8979 эВ). Затем адаптивный элемент был выставлен на необходимый угол Брэгга и после точной подстройки оптической схемы была произведена запись спектра поглощения без использования гониометрической системы. Период колебания адаптивного элемента был разделён на 600 каналов счётчика, что соответствовало шагу по энергии в 0.25 эВ в центре диапазона колебаний АЭРО и 0.005 эВ на его краях. Разница значений обусловлена гармоническим характером колебаний адаптивного элемента. Для достижения достаточной статистики запись спектра велась в интегральном режиме в течении 30 минут. Полученный результат приведен на рис. 3б, кривая 3.

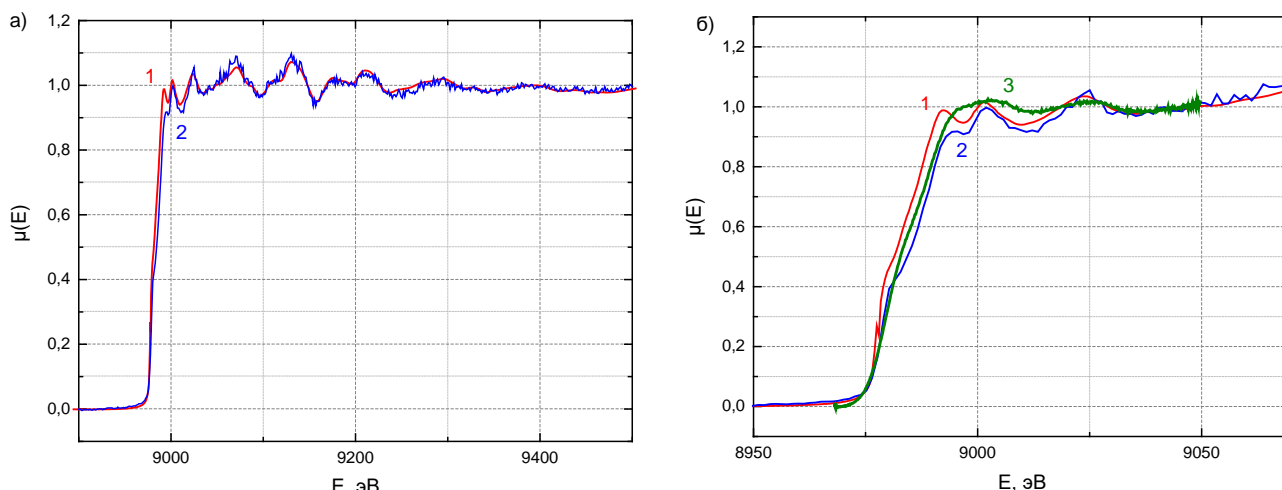


Рис. 3. Спектры поглощения К-края Си, приведенные в разных диапазонах энергий (а, б), на обоих графиках (1) эталонный спектр, (2) спектр, полученный с помощью механического сканирования, (3) спектр, полученный с помощью изгибного пьезоактуатора.

Спектр, полученный с помощью механического вращения кристалла-анализатора, и спектр, записанный с помощью изгибного пьезоактуатора, были совместно обработаны в программном комплексе Demeter. Сравнение полученных результатов с эталонным спектром поглощения К-края Си позволило оценить их энергетические разрешения. Для полученного классическим способом спектра оно составило 3 эВ. Для спектра, полученного с помощью изгибного пьезоактуатора, – 10 эВ, что достаточно для поиска и регистрации края поглощения, однако определение тонкой структуры требует большего разрешения. Исходя из полученных данных видно, что характерные особенности спектров в соответствующих диапазонах являются одинаковыми, что свидетельствует о принципиальной возможности эффективного применения созданного комплекса для реализации времяразрешающих рентгеновских исследований.

#### Заключение

Разработан и апробирован комплекс, предназначенный для проведения исследований методами рентгеновского анализа с потенциально возможным временным разрешением вплоть до миллисекунд. Базовым элементом данного комплекса является адаптивный элемент рентгеновской оптики – изгибный пьезоактуатор. С его помощью можно проводить быстрое управление спектральными характеристиками синхротронного пучка непосредственно во время эксперимента. Показана возможность записи спектров поглощения в однокристалльной схеме монохроматизации с использованием адаптивного элемента. Сравнение полученных результатов с соответствующим эталонным спектром показывает принципиальную возможность использования созданного комплекса для проведения времяразрешающих исследований. Полученные в ходе создания комплекса наработки будут использованы в дальнейших разработках прототипов синхротронных станций, использующих

адаптивные элементы рентгеновской оптики для реализации быстрых рентгеновских экспериментов.

*Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках проведения исследований по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН в части обработки экспериментальных данных, а также рамках задания Минобрнауки России, Грант №075-15-2021-1362, в части проведения измерений на синхротронном источнике.*

#### Список литературы

- [1] Richwin M, Zaeper R, Lutzenkirchen-Hecht D et al. *J. Synchrotron Radiat.* 8 354–356 (2001)
- [2] Bornebusch H, Clausen B S, Steffensen G et al. *J. Synchrotron Radiat.* 6 209–211 (1999)
- [3] Fonda E, Rochet A, Ribbens M. et al. *J. Synchrotron Radiat.* 19 417–424 (2012)
- [4] Khalid S, Ehrlich S, Lenhard A et al. *Nucl. Instrum. Meth. A* 649 64–66 (2010)
- [5] Благов А.Е., Даринский А.Н., Ковальчук М.В. и др., *Акустический журнал* 59, 561 (2013).
- [6] Благов А.Е., Писаревский Ю.В., Просеков П.А. и др., *Кристаллография* 62, 870 (2017).
- [7] Mkrtchyan A.R., Mkrtchyan A.H., Kocharyan V.R. et al., *Journal of Contemporary Physics (Armenian Academy of Sciences)* 48, 141 (2013)
- [8] Проценко А.И., Благов А.Е., Писаревский Ю.В. и др., *УФН* 191 88–92 (2021)
- [9] Благов А.Е., Быков А.С., Кубасов И.В. и др., *Приборы и техника эксперимента* (5), 109–114 (2016).
- [10] Патент № 2492283 (РФ). Способ формирования бидоменной структуры в пластинах монокристаллов / НИТУ “МИСиС”. Малинкович М.Д., Антипов В.В., Быков А.С. 2013.
- [11] Blagov A.E., Kulikov A.G., Marchenkov N.V. et al., *Experimental Techniques*. V. 41. № 5. P. 517 (2017).

УДК 53.08

Коршунов А.А., Можаяева М.Д., Гарматина А.А., Дымшиц Ю.М., Минаев Н.В.

**ТЕХНИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ РАЗРАБОТКИ СИСТЕМЫ ЛАЗЕРО-ПЛАЗМЕННОЙ НАКАЧКИ МИКРОФОКУСНОГО РЕНТГЕНОВСКОГО ИСТОЧНИКА**

Коршунов Артем Аркадьевич, студент 2 курса, Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», г. Москва, шоссе Каширское, д. 31, artemaskrut@yandex.ru

Можаяева Мария Дмитриевна, студент 2 курса, Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», г. Москва, шоссе Каширское, д. 31.

Гарматина Алена Андреевна, лаборант-исследователь, Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», 123182 Россия, Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1, alga009@mail.ru

Дымшиц Юрий Меерович, заместитель начальника опытно-экспериментального отдела, ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, 119333, Москва, Ленинский проспект, дом 59.

Минаев Никита Владимирович, кандидат физико-математических наук, с.н.с., заведующий лабораторией «Лазерная наноинженерия», Институт фотонных технологий ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, г. Троицк, Пионерская ул., 2.

*Разработана, собрана и настроена оптическая схема лазерно-плазменной накачки микрофокусного рентгеновского источника. Проведена юстировка хода луча инфракрасного фемтосекундного лазера, излучение которого с помощью многокоординатных моторизованных подвижек заводится через микроскопический объектив на мишень. Подключены и настроены два микроконтроллера, которые позволяют осуществлять управление положением мишени в пяти осях с высокой точностью (до 5 мкм) относительно точки фокусировки лазерного излучения, а также перемещать оптические и рентгенооптические элементы по необходимой программе с использованием G-кодов. Разработанная система позиционирования позволила создать рентгеновский источник, способный работать более 3 часов, и выставить плоскость мишени так, чтобы нестабильность сигнала составила не более 10%.*

*Ключевые слова: Рентгеновская микроскопия, Фазо-контрастная рентгенография, расширитель пучка, двухзеркальный перископ, микрообъектив, микроконтроллер, рентгеновское излучение*

**TECHNICAL ASPECTS OF THE DEVELOPMENT OF A LASER-PLASMA PUMPING SYSTEM FOR A MICROFOCUS X-RAY SOURCE**

Korshunov A.A.<sup>1</sup>, Mozhaeva M.D.<sup>1</sup>, Garmatina A.A.<sup>2</sup>, Dymshits Yu.M.<sup>3</sup>, Minaev N.V.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>National Research Nuclear University MEPhI, Moscow Engineering Physics Institute, Moscow, Russian Federation.

<sup>2</sup>NRC “Kurchatov Institute”, Moscow, Russian Federation.

<sup>3</sup>FSRC “Crystallography and photonics” RAS, Moscow, Russian Federation.

*An optical scheme for laser-plasma pumping of a microfocus X-ray source was developed, assembled, and tuned. The beam path of an infrared femtosecond laser was adjusted, whose radiation is driven through a microscopic lens to the target by means of multicoordinate motorized motions. Two microcontrollers were connected and configured, which allow controlling the target position in five axes with high accuracy (up to 5 microns) relative to the laser focusing point, as well as moving optical and X-ray optical elements according to the required program using G-codes. The developed positioning system made it possible to create an X-ray source capable of operating for more than 3 hours and to set the target plane so that the signal instability was not more than 10%.*

*Keywords: X-ray microscopy, Phase-contrast radiography, beam expander, double-mirror periscope, micro-lens, microcontroller, X-rays*

**Введение**

В настоящий момент актуальной задачей является разработка и создание микрофокусного рентгеновского источника, необходимо в том числе и для нужд проекционной рентгеновской микроскопии. Рентгеновская микроскопия подразумевает измерение интенсивности излучения, исходящего из источника малого размера, проходя через небольшой объект, что позволяет получить многократно увеличенное изображение этого объекта [1]. Регистрация же интенсивности рентгеновских лучей, пропускаемых через какой-либо объект, параллельно с осуществлением вращения этого объекта, позволяет на основе математических расчётов получить карту внутренней структуры исследуемого образца на основе

измеренных данных. Данный метод получил название фазо-контрастной рентгенографии [2]. На данный момент для этих нужд используются рентгеновские трубки, однако они не дают наилучшего результата по причине относительно большого размера рентгеновского источника. В качестве альтернативы предложено разработать и создать рабочий макет прототипа микрофокусного рентгеновского источника с лазерно-плазменной накачкой на базе остро сфокусированного излучения фемтосекундного волоконного лазера. Такой подход позволяет получить источник малого размера с высокой интенсивностью и пространственной когерентностью, что позволяет ему выступить в качестве основы системы рентгеновского микроскопа-микротомографа.

### Технические аспекты создания источника

Рассмотрим технические аспекты разработки системы микрофокусного рентгеновского источника. В экспериментах использовался фемтосекундный иттербиевый волоконный лазер YLPF-10-400-20-R (НТО «ИРЭ-Полнос», Фрязино, Россия) с центральной длиной волны 1030 нм, частотой следования импульсов – от 100 кГц до 2 МГц. Максимальная энергия в импульсе до 20 мкДж, средняя мощность ограничена на уровне 20 Вт, длительность импульсов – 330 фс, качество излучения  $M^2 = 1.5$ , а также система ANTAUS-10W-40u/250K («Авеста-проект», Троицк, Россия) с аналогичной длиной волны излучения, максимальной энергией в импульсе до 40 мкДж, средней мощностью до 10 Вт, минимальной длительностью импульсов 280 фс. Схема установки изображена на рис. 1.

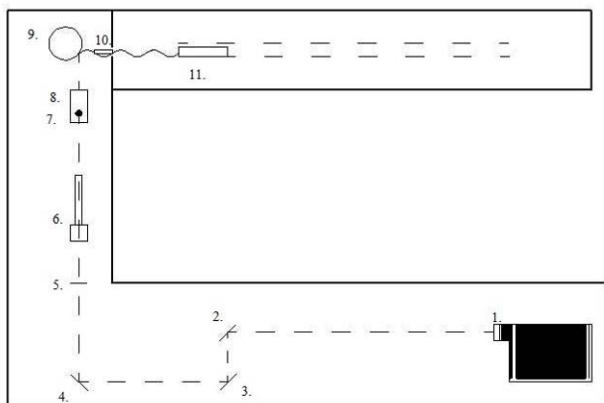


Рис. 1. Схема установки: 1 – лазерный источник, 2-4 – зеркала, 5 – диафрагма, 6 – расширитель лазерного пучка, 7 – двухзеркальный перископ, 8 – микрообъектив, 9 – мишень, 10 – коллиматор рентгеновского излучения, 11 – детектор рентгеновского излучения.

Для получения минимального размера пучка, необходимо хорошее качество лазерного излучения и острая фокусировка лазерного излучения на поверхность мишени. Для этого луч лазера (обозначен пунктирной линией) пропускается через длиннофокусный микроскопический объектив с фокусным расстоянием  $f = 10$  мм (8), который фокусирует лазерное излучение на поверхности мишени. До попадания в объектив, пучок, выходя из лазерного источника проходит через систему отражающих зеркал, каждый раз поворачиваясь на 90 градусов. Для сохранения оптимального размера и формы пучка было необходимо провести юстировку лазера, при которой пучок каждый раз отражался бы от середины зеркала, важно также было соблюсти параллельность направления движения лазерного излучения осям схемы. Для обеспечения точной юстировки положения пучка в пространстве использовались зеркала (2) и (3), которые позволяли завести лазерный луч под необходимым углом и положением на зеркало (4), которое направляло луч вдоль оптической оси, на которой располагались другие элементы. После этого, он проходит через ирисовую диафрагму (5) и расширитель пучка (6). В следствие того, что размер лазерного пучка до фокусирующего

элемента обратно пропорционален размеру пучка в перетяжке, целесообразно использовать расширитель пучка для максимально возможного увеличения диаметра пучка для того, чтобы ещё больше сузить диаметр лазерного пятна на поверхности мишени. Диафрагма (5) использовалась и для первоначальной юстировки оптической оси. Учитывая соосность центра диафрагмы (5), двухзеркального перископа (7) (поднимающее излучение вверх на высоту размещения объектива и мишени) и отражательного зеркала (4), корректировка угла наклона зеркала (4) в сочетании с возможностью уменьшения отверстия диафрагмы позволяла добиться высокой точности в выставлении оптимального направления лазерного излучения, для его совпадения с оптической осью.

После прохождения пучка через расширитель, лазерный пучок поднимался вверх с помощью двухзеркального перископа (7) (обозначено на схеме чёрным кругом) и далее направляется в микрообъектив, который осуществлял фокусировку лазерного пучка на поверхности медного диска.

Учитывая размер лазерного пучка до объектива, его фокусное расстояние и  $M^2$  лазерного излучения, оценка радиуса перетяжки по формуле для гауссова пучка составила  $\sim 2,5$  мкм.

Для удобства фокусировки медная мишень в форме диска была установлена на многокоординатную систему моторизованных подвижек, подключённых к двум контроллерам, в роли которых выступали платы «Duet 2 Wifi», управление которыми осуществлялось с подключённых к платам дисплеев или через WEB-интерфейс с компьютера. Используемые платы исходно являются микроконтроллерами для 3D-принтера или подобного ЧПУ оборудования. Они способны осуществлять управление движением подключённых к ним шаговых моторов (до 10шт), а также других исполнительных устройств, которые в основном используются для 3D-печати. Однако в работе данные микроконтроллеры используются исключительно в качестве инструментов настройки положения медной мишени в пространстве, который позволяет перемещать её на небольшие (порядка 10 мм) расстояния с высокой точностью (1-5 мкм), а также осуществлять запрограммированные алгоритмы движения мишени. В качестве языка, на котором программируются движения этих микроконтроллеров выступают стандартные G-коды, что характерно для электроники, связанной с перемещением объектов в трехмерном пространстве (3D-печать и ЧПУ станки). В связи с этим, платы, помимо прямого управления через дисплей или локальную сеть, могли автономно выполнять последовательность различных действий, записанную в G-кодах и загруженную в плату в виде файла на карточке памяти SD, что использовалось в эксперименте, ввиду простоты и удобства. Платы были закреплены на боковых гранях оптического стола, а провода, соединяющие микроконтроллеры с моторами, проходили через специальные отверстия в алюминиевых экранах. Метод фиксации медной мишени, основанный на закреплении её на трёх линейных подвижках (оси XYZ) и двух

гонометрических (два угла наклона мишени), подключённых к микроконтроллерам, позволяя выполнять выставление параллельности плоскости боковой поверхности мишени с высокой точностью. Точность позиционирования в экспериментах оценивается в 1-2 мкм, что достаточно при учете размера перетяжки лазерного луча после микрообъектива – диаметр составляет 1.5-2 мкм, длина ~ 10 мкм.

Ввиду достаточно высокой интенсивности лазерного излучения (порядка  $10^{14}$  Вт/см<sup>2</sup>), наблюдается плазмообразование и абляция материала мишени, приводящее к выносу массы материала. Для того, чтобы взаимодействие происходило каждый раз со свежей поверхностью, медная мишень в форме цилиндра устанавливалась на бесколлекторный мотор от квадрокоптера, с помощью которого она вращалась вокруг своей оси со скоростью порядка 2500 об/мин. Управление вращением обеспечивалось драйвером бесколлекторного мотора от квадрокоптера и платы управления оборотами, которая генерировала ШИМ-сигнал, задающий число оборотов мишени в минуту. Как было описано выше, мишень была закреплена на 3 линейных подвижках, 2 из которых осуществляли её передвижение в горизонтальной плоскости, для того чтобы лазерный пучок был сфокусирован в точности на поверхности мишени. Третий мотор выполнял функцию непрерывного передвижения медного диска вдоль вертикальной оси. Исходная конфигурация плат была настроена для получения возможности подключения к этим микроконтроллерам через локальную сеть с компьютера. Также, для платы, которая выполняла передвижение мишени по вертикальной оси был написан файл в G-кодах, согласно которому мишень начинала совершать непрерывное циклическое перемещение в вертикальной плоскости, с заданной скоростью и амплитудой. Использование одновременно двух плат позволяло независимо проводить тонкую юстировку оптической системы и управлять циклическим движением мишени одновременно. Рентгеновское излучение, образующееся на поверхности мишени расходится в телесный угол  $4\pi$ , поэтому внешне установка окружена алюминиевыми экранами толщиной 4 мм, которые выполняют функцию защиты от рентгеновского излучения и излучения фемтосекундного лазера. График зависимости пропускания от энергии фотонов для экранов изображён на рис. 2.

В целях наблюдения за процессом взаимодействия лазерного излучения и ионизирующей плазмой, а также за генерацией второй гармоники, над мишенью были установлены две цифровые камеры, подключённые к компьютеру, изображения с которых выводились на монитор компьютера. Использование двух камер позволяло проводить юстировку системы в дистанционном режиме.

Регистрация рентгеновского излучения происходит с помощью детектора (11). Следует отметить, что он регистрирует только излучение, которое проходит через коллиматор (10) (металлическая трубка с внутренним

диаметром 1.5 мм), собирающий излучение в узкий пучок, формирующий ось рентгеновского излучения.

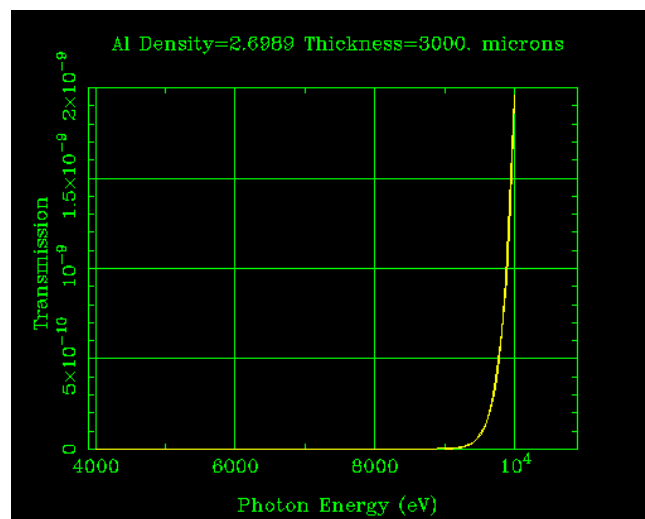


Рис. 2. График зависимости пропускания рентгеновского излучения слоем алюминия толщиной 3 мм от энергии фотонов. Из графика видно, что пропускание на линии 8000 эВ имеет очень низкий порядок величины ( $\ll 10^{-16}$ ).

Пучок направлялся вдоль оси детектора через небольшое отверстие в защитной алюминиевой панели, пропускающее рентгеновское излучение в отсек, предназначенный для размещения рентгенооптических элементов. Детектор был установлен на подвижную юстировку, которая способна перемещаться по расположенным на оптическом столе рельсам (на рисунке показаны двумя параллельными прерывистыми линиями), в связи с этим, детектор мог измерять интенсивность рентгеновского излучения на различных расстояниях.

После сборки и юстировки системы, были проведены измерения амплитуды выхода рентгеновского излучения, между выходным отверстием коллиматора и спектрометром на специальной стойке, которая также была установлена на рельсы и могла осуществлять продвижение, был помещён небольшой объект в виде тонкой проволоки, через который проходило рентгеновское излучение. Были получены «снимки» этого объекта, пропусканием через него рентгеновского излучения.

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

#### Список литературы

1. Г.В. Фетисов Рентгеновские дифракционные методы структурной диагностики материалов: прогресс и достижения. 2020. Т. 190. №1. С. 3-5.
2. Yu.S. Krivonosov, V.E. Asadchikov, and A.V. Buzmakov Phase-Contrast Imaging in a Polychromatic X-ray Beam at a Laboratory Source. 2020. Т. 65. №4. С.509-510.

УДК 549.67:54.02:548.3

Кравченко Г.В., Кузьмичева Г.М., Светогоров Р.Д., Храмов Е.В., Доморошина Е.Н.

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И ЛОКАЛЬНАЯ СТРУКТУРА АЛЮМИНИЙ- И ТИТАНСОДЕРЖАЩИХ ЦЕОЛИТОВ HZSM-5 (ТИП MFI)**

Кравченко Галина Валерьевна, м.н.с., Лаборатория «Материаловедение функциональных объектов с разной размерностью» Института перспективных технологий и индустриального программирования РТУ МИРЭА.  
Кузьмичева Галина Михайловна, д.х.н., проф., кафедра Цифровых и аддитивных технологий Института перспективных технологий и индустриального программирования РТУ МИРЭА, 119454, г. Москва, пр-кт Вернадского, д. 78

Светогоров Роман Дмитриевич, к.ф.-м. н., инженер-исследователь, Курчатовский комплекс синхротронно-нейтронных исследований НИЦ «Курчатовский институт», 123182, г. Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1  
Храмов Евгений Владимирович, к.х.н., инженер-исследователь, Курчатовский комплекс синхротронно-нейтронных исследований НИЦ «Курчатовский институт», 123182, г. Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1  
Доморошина Елена Николаевна, к.х.н., заведующий лабораторией «Материаловедение функциональных объектов с разной размерностью» Института перспективных технологий и индустриального программирования РТУ МИРЭА, 119454, г. Москва, пр-кт Вернадского, д. 78

*Работа посвящена детальной характеристике кристаллической и локальной структуры алюминий- и титансодержащих цеолитов HZSM-5 типа MFI с силикатными модулями Si/Al, Si/(Al,Ti), Si/Ti и модифицированных нанокмозитов наноразмерный анатаз/HZSM с использованием разных источников излучения (синхротронного и нейтронного), а также рассмотрены корреляции «состав-структура-свойства».*

**Ключевые слова:** цеолиты, титаносиликаты, кристаллическая структура, локальная структура, катализаторы, фотокатализаторы

**CRYSTAL AND LOCAL STRUCTURE OF ALUMINUM- AND TITANIUM-CONTAINING HZSM-5 ZEOLITES (MFI TYPE)**

Kravchenko Galina V., Junior Researcher, Laboratory "Materials Science of Functional Objects with Different Dimensions" of the Institute of Advanced Technologies and Industrial Programming, RTU MIREA.

Kuz'micheva Galina M., Doctor of Chemical Sciences, Professor, Department of Digital and Additive Technologies, Institute of Advanced Technologies and Industrial Programming, RTU MIREA.

Svetogorov Roman D., PhD, Research Engineer, Kurchatov Complex for Synchrotron and Neutron Investigations, National Research Center "Kurchatov Institute", 123182, Moscow, pl. Academician Kurchatova, 1

Khramov Evdenii V., PhD, Research Engineer, Kurchatov Complex for Synchrotron and Neutron Investigations, National Research Center "Kurchatov Institute", 123182, Moscow, pl. Academician Kurchatova, 1

Domoroshchina Elena N., PhD, Head of the Laboratory "Materials Science of Functional Objects with Different Dimensions" of the Institute of Advanced Technologies and Industrial Programming, RTU MIREA, 119454, Moscow, Vernadsky Prospekt, 78

*The work is devoted to a detailed characterization of the crystal and local structure of aluminum- and titanium-containing MFI-type HZSM-5 zeolites with silicate modules Si/Al, Si/(Al,Ti), Si/Ti and modified anatase/HZSM nanocomposites using different radiation sources (synchrotron and neutron). The correlations "composition-structure-properties" are considered as well.*

**Keywords:** zeolites, titanosilicalites, crystal structure, local structure, catalysts, photocatalysts

**Введение**

Цеолиты - большая группа силикатов, насчитывающая несколько сотен соединений, с обобщенной формулой  $M^{m+}_{(4-n)/m}[(T^{n+}_x Si_{12-x})O_{24}] \times [X]_y$ , где  $M^{m+}$  неорганические или органические катионы,  $(T^{n+}_x Si_{12-x})$  - катионы  $T$  и  $Si$  с тетраэдрической координацией, находящиеся в одной кристаллографической позиции и формирующие структурный каркас,  $X$ -атомные образования, включая воду, находящиеся в полостях (пустотах) каркаса [1]. В настоящее время цеолитами считаются тетраэдрические оксидные структуры с плотностью каркаса менее 20 атомов в каркасе на 1000 Å вне зависимости от химического состава материала [2].

Цеолиты HZSM-5 (пр. гр.  $Pnma$  или пр. гр.  $P2_1/n$ ,  $z=8$ ; структурный тип MFI) с общей формулой

$(H_{(4-n)x})[T^{n+}_x Si^{4+}_{2-x} O_{24}] \times wH_2O$  ( $T=Al^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$  и др.) - пористые материалы, отличающиеся составом (силикатным модулем -  $Si/T$ ), видом  $T$ -ионов и распределением их по тетраэдрическим позициям структуры. Кристаллическая структура HZSM-5 образована трехмерным каркасом из тетраэдров  $(Si,T)O_4$ , соединенных между собой вершинами из атомов кислорода, формирующих трехмерную систему пересекающихся прямолинейных и синусоидальных каналов. Размеры пустот (двух 5-ти, одного 6-ти и одного 10-ти членного колец), заполненных или пустых, зависят от состава ( $Si/T$ ) и симметрии (при  $Si/T \geq 40$  моноклиная), а состав зависит от способа и условий получения цеолитов [3].

Оптимизация эксплуатационных свойств цеолитов HZSM-5 (каталитическая и адсорбционная



активность, нетоксичность, биосовместимость) связаны с необходимостью знания состава образцов, кристаллической структуры и реального (уточненного) состава основной фазы с учетом распределения Si и T по позициям структуры, видов и размеров полостей и их содержания, локального окружения атомов T с дальнейшим установлением связи с характеристиками свойств.

В литературных источниках приведен исходный состав шихты цеолитов HZSM-5, который в большинстве случаев не соответствует их реальному составу, причем силикатный модуль или отсутствует, или вызывает сомнения, или требует подтверждения. Наиболее информативным, надежным и перспективным методом для этих целей представляется дифракционный с использованием рентгеновского (дифрактометр, синхротрон) и нейтронного излучений. Однако в традиционном рентгеновском эксперименте из-за близости угла моноклинности  $\kappa \sim 90^\circ$  в цеолитах HZSM-5 трудно разделить пр.гр.  $Pnma$  от пр.гр.  $P2_1/n$  при ограниченном массиве дифракционных отражений, а из-за близости форм-факторов Al и Si ( $N_{Al} = 13$ ;  $N_{Si} = 14$ ) атомы Si и Al практически неразличимы. Кроме того, возникает сложность определения реального состава цеолитов с распределением атомов по правильным системам точек из-за большого числа уточняемых координат атомов (для пр. гр.  $Pnma$  соответственно 12 и 26 позиций для катионов и кислорода, для пр. гр.  $P2_1/n$  соответственно 24 и 52 позиций), а также тепловых параметров и заселенности позиций ( $p$ , SOF) для каждого атома, которые коррелируют друг с другом. Все это требует

выбора условий эксперимента, включая источник излучения, большого массива экспериментальных данных и обоснованной стратегии и тактики уточнения кристаллической структуры.

*Цель работы* – характеристика цеолитов HZSM-5 с силикатными модулями Si/Al, Si/(Al,Ti), Si/Ti и композитов с наноразмерным диоксидом титана на основе HZSM-5 с Si/Al универсального назначения с установлением реального состава и структурной организации.

**Цеолиты  $(H_{(4-n)x})[T^{n+}_xSi^{4+}_{2-x}O_{24}] \times wH_2O$  с  $T=Al^{3+}, Ti^{4+}, (Al^{3+}, Ti^{4+})$**

Объектами исследования были коммерческие цеолиты HZSM-5(12), TS-1 (1 партия), TS-2 и TS-3 (2 партия) и синтезированные в ФИЦ ИК СО РАН (Новосибирск) гидротермальным методом [4] поликристаллические цеолиты HZSM-5 с разными силикатными модулями (табл. 1).

Методом Ритвельда (программы Jana2006 и MR1A) с использованием разных источников излучения: синхротронного (ESRF, Гренобль, Франция;  $\lambda = 0.399996(3) \text{ \AA}$ , КИСИ, Москва, Россия,  $\lambda = 0.78\text{-}0.8 \text{ \AA}$ ) и нейтронного (ИБР-2, Дубна, Россия,  $\lambda = 0.6 - 0.7 \text{ \AA}$ ) определены симметрия и параметры ячейки (для всех цеолитов), общие усредненные атомные смещения катионов и O (изотропное приближение) и содержание кислорода в молекулах воды (Ow) (для цеолитов с Si/Al и Si/Ti), уточнены координаты атомов, найдены Si/Ti и распределение Ti по позициям структуры, определен состав полостей в каркасе (для TS-4), оценены Si/Ti и размещение Ti по позициям структур (для TS-1,2,3) (рис. 1а).

Таблица 1 Особенности синтеза цеолитов HZSM-5 с Si/Al, Si/Ti, Si/(Al, Ti) и их состав

$(H_x)[Al^{3+}_xSi^{4+}_{12-x}O_{24}] \times wH_2O$ (HZSM-5; Si/Al)			$[Ti^{4+}_xSi^{4+}_{12-x}O_{24}] \times wH_2O$ (TS; Si/Ti)		$(H_x)[Ti^{4+}_xAl^{3+}_ySi^{4+}_{12-x-y}O_{24}] \times wH_2O$ (ATS; Si/Al и Si/Ti)	
Образец (в скобках рассчитанный модуль Si/Al из состава образца)	Темплат	Состав образца (метод ICP <sup>1</sup> )	Образец	Состав образца (метод ICP <sup>1</sup> )	Образец	Состав образца (метод ICP <sup>1</sup> )
HZSM-5(12)*	не указан	3.2 вес.% Si	TS-1*	не указан	ATS-1	0.05 мол.%Ti; 1.52 мол.%Al
HZSM-5(25)**	BuOH	1.9 вес.% Si	TS-2*	3.1 вес.% Ti	ATS-2	1.13 мол.%Ti; 1.44 мол.%Al
HZSM-5(40)**	TEABr	0.9 вес.% Si	TS-3*	3.1 вес.% Ti	ATS-3	3.63 мол.%Ti; 1.20 мол.%Al
HZSM-5(40K)**	TPAON	0.9 вес.% Si	TS-4**	2.5 вес.% Ti	ATS-4	0.05 мол.%Ti; 1.00 мол.%Al
HZSM-5(300)**	TPAON	0.14-0.16 вес.% Si	TS-5**	2.6 вес.% Ti	ATS-5	1.34 мол.%Ti; 1.07 мол.%Al
					ATS-6	4.28 мол.%Ti; 0.88 мол.%Al
					ATS-7	0.05 мол.%Ti; 0.06 мол.%Al
					ATS-8	1.21 мол.%Ti; 0.06 мол.%Al
					ATS-9	4.98 мол.%Ti; 0.09 мол.%Al

<sup>1</sup> – масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (Inductively Coupled Plasma), \* коммерческие образцы, \*\*гидротермальный метод

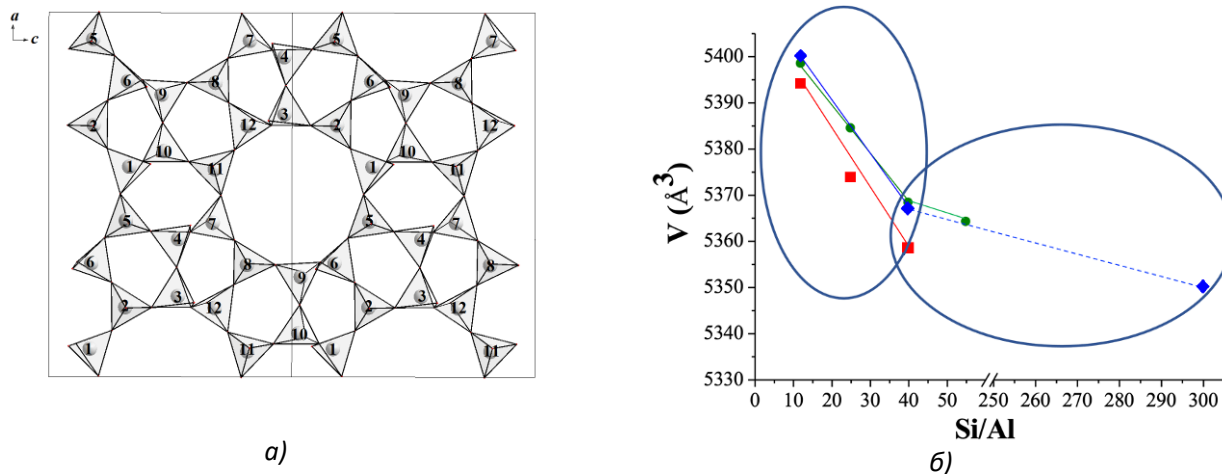


Рис. 1 Сочленение тетраэдров в структуре HZSM-5 (а); связь силикатного модуля с объемом элементарной ячейки ( $V$ ,  $\text{\AA}^3$ ), определенной по дифракционным данным с использованием разного рода излучений: синхротрон ESRF – синий цвет, синхротрон KICSI – красный цвет, ИБР-2 – зеленый цвет с Si/Al(б)

На рисунке 1б дана связь объема элементарной ячейки ( $V$ ,  $\text{\AA}^3$ ) с рассчитанными из составов силикатными модулями Si/Al, имеющая прямолинейный вид для  $\text{Si/Al} \geq 40$ , причем прямые с экспериментальными значениями для конкретного источника излучения практически параллельны, но, все-таки, неодинаковы, что необходимо учитывать при построении и использовании подобных зависимостей (рис. 1б) [3].

#### Цеолиты $(\text{H}_x)[\text{Al}^{3+}_x\text{Si}^{4+}_{12-x}\text{O}_{24}] \times w\text{H}_2\text{O}$ (HZSM-5)

Уточнен состав цеолитов HZSM-5 с Si/Al = 12, 25, 40 по нейтронографическим данным и найдены наиболее вероятные позиции, занимаемые ионами  $\text{Al}^{3+}$  в структуре HZSM-5 (в рамках орторомбической сингонии) (табл. 2): T3 и T4 (Si/Al = 12 и 25), T10 (Si/Al = 25 и 40K) и T6 (Si/Al = 25, 40, 40K).

Из таблицы видно, что исходный (рассчитанный из состава полученного образца) силикатный модуль цеолитов HZSM-5 незначительно, но отличается от реального (уточненного). Необходимо отметить, что образцы HZSM-5(40) и HZSM-5(40K), полученные с использованием разных прекурсоров (табл. 1), одинакового исходного состава и несколько различающимися уточненными составами привели к разному распределению Al по позициям кристаллической структуры (табл. 2).

Самые высокие значения конверсии и селективности по основным продуктам в реакции конверсии пропана получены на HZSM-5(40) (650 °C).

В конверсии этанола максимальная селективность достигнута на HZSM-5(25) (200 °C) и HZSM-5(40) (300 °C), а значения конверсии были сопоставимы для всех HZSM-5 (300 °C) [5]. Однако связи между содержанием атомов алюминия в той или иной тетраэдрической позиции и параметрами свойств не выявлено. Тем не менее, при каталитическом разложении закиси азота ( $\text{N}_2\text{O}$ ) HZSM-5(40)K имеет более низкую конверсию по сравнению с HZSM-5(40).

#### Цеолиты $(\text{H}_x)[\text{Ti}^{4+}_x\text{Si}^{4+}_{12-x}\text{O}_{24}] \times w\text{H}_2\text{O}$ (TS)

Как видно из таблицы 3, ионы  $\text{Ti}^{4+}$  занимают разные позиции в структуре TS в зависимости от силикатного модуля (Si/Ti), причем частичное замещение ионов  $\text{Si}^{4+}$  ионами  $\text{Ti}^{4+}$  в позициях T2, T6 и T10, (табл. 3) совпадает с заселенными ионами  $\text{Al}^{3+}$  позициями структуры HZSM-5 (табл. 2).

Полученные результаты по распределению ионов  $\text{Ti}^{4+}$  по позициям орторомбической структуры TS-1 и TS-2(TS-3) не противоречат обобщенным структурным данным [8]: ионы титана  $\text{Ti}^{4+}$  в структуре TS занимают позиции T10 (67%), T8 и T11 (50%), и T12 (42%). Важно обратить внимание, что коммерческие образцы TS-2 и TS-3 из разных партий одной и той же фирмы [7] с одинаковыми составами (3.1 вес. % Ti) (табл. 1) и силикатными модулями (Si/Ti=47) имеют разное распределение по кристаллографическим позициям структуры HZSM-5 (табл. 3).

Таблица 2. Заселенность ( $p$ , SOF) тетраэдрических позиций ионами  $\text{Al}^{3+}$  в структуре HZSM-5

Образец с Si/Al (исходный состав)/с Si/Al (уточненный состав)	T-позиции											
	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9	T10	T11	T12
HZSM-5(12/14)	-	0.18	0.08	0.28	-	-	0.25	-	-	-	-	-
HZSM-5(25/22)	0.02	-	0.12	0.30	-	0.06	-	-	-	0.02	-	-
HZSM-5(40/39)	-	-	-	-	-	0.30	-	-	-	-	-	-
HZSM-5(40K/42)	-	-	-	0.09	-	0.03	-	-	-	0.05	0.11	-

Таблица 3. Заселенность ( $p$ , SOF) тетраэдрических позиций ионами  $Ti^{4+}$  в структуре TS [6, 7]

Образец с Si/ Ti (в скобках указан уточненный состав)	T-позиции											
	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9	T10	T11	T12
TS-1(53)	-	0.046	-	-	-	0.115	-	-	-	0.06	-	-
TS-2(47)	-	-	-	-	0.08	-	-	0.17	-	0.08	-	-
TS-3(47)	-	0.055	-	-	-	-	-	0.023	-	0.135	-	0.05
TS-4(73.5)	0.081	-	-	-	-	0.074	-	-	-	-	-	-

На рис. 2 представлен объем элементарной ячейки изученных TS в зависимости от определенного силикатного модуля Si/Ti.

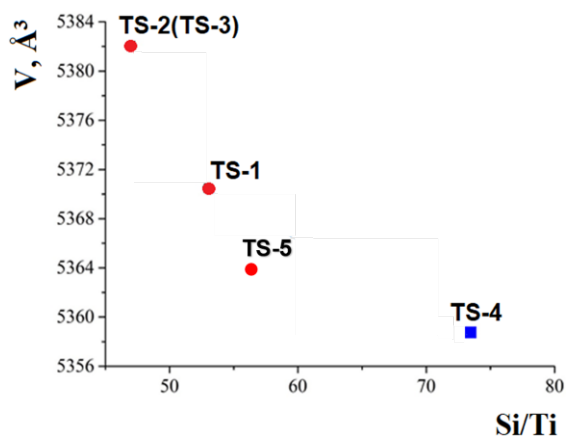


Рис. 2 Связь силикатного модуля (Si/Ti) цеолита TS с объемом элементарной ячейки ( $V$ ,  $\text{Å}^3$ ):

● - синхротрон КИИИ, ■ - синхротрон ESRF

Вне связи от вида зависимости – прямолинейная или с отклонением от прямой линии – цеолит TS-5 должен иметь Si/Ti ~ 57-60, т. е. намного больше, чем это следует из химического состава (табл. 1).

Согласно расчету методом DFT (программа VASP 5.2) в рамках орторомбической сингонии, наиболее выгодными кристаллографическими позициями для размещения в них атомов  $Al^{3+}$  (HZSM-5) и  $Ti^{4+}$  (TS), оказались T3 и T4, причем в случае экспериментального определения кристаллографических позиций теория и эксперимент

согласуется частично для структур HZSM-5 и полностью не совпадают для структур T3 (табл. 2) [9, 10].

Проведенный нами анализ зависимостей по определению силикатного модуля Si/Ti (рис. 2) и распределению атомов алюминия и титана по позициям структуры HZSM-5 с Si/Al (табл. 2) и TS с Si/Ti (табл. 3) указывает на необходимость проведения экспериментальных структурных исследований (полнопрофильный метод в случае поликристаллических цеолитов) с использованием источника нейтронного или рентгеновского синхротронного излучения, но с перестраиваемой длиной волны (резонансное излучение) для разделения атомов Si и Al в цеолитах HZSM-5. Можно предположить, что способ и условия получения цеолитов HZSM-5 и TS, в том числе соотношение Si и Al или Si и Ti (возможно, других атомов) в исходной шихте, определяют распределение Al и Ti по тетраэдрическим позициям структуры и их содержание. В этом случае наши расчеты, как и аналогичные расчеты, известные в литературе, могут лишь выявить наиболее энергетически выгодные места замещения атомов кремния другими атомами, но без предсказания содержания атомов кремния в каждом из них и, разумеется, независимо от условий синтеза этих объектов. Возможно, для этих целей необходимы другие методы расчета, учитывающие все эти факторы.

Согласно данным XANES [6, 7] у всех образцов TS выявлен резкий прикраевой пик (1s - 3d), который указывает на тетраэдрическую координацию Ti (рис. 3a).

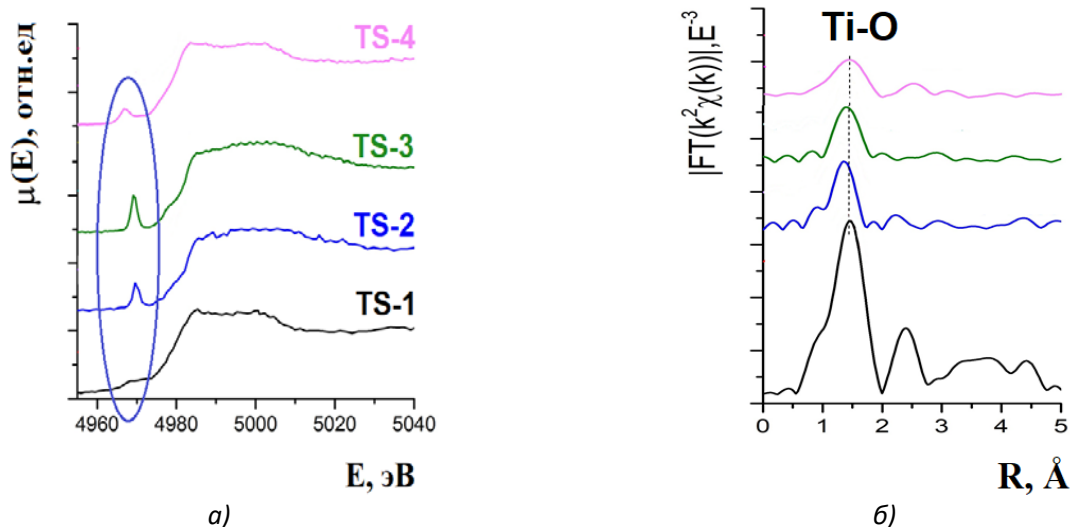


Рис. 3 К-край Ti XANES (а) и EXAFS (б) для образцов TS-1, TS-2, TS-3 и TS-4 со структурой MFI

Для TS-1(53) пик шире, а интенсивность значительно меньше, чем у остальных TS, что связано либо с разупорядочением локальной структуры, либо с наличием в образце нескольких типов координации Ti.

По результатам однофазной подгонки EXAFS (Таблица 4) для TS-1(53) и TS-3(47) координационное число (КЧ) равно 5, т.е. помимо четырех атомов с КЧTi=4 рядом с ионом Ti присутствует еще один атом кислорода, химически не связанный с Ti, а, вероятно, связанный с кислородом от воды, находящейся в пустотах каркаса [7].

Таблица 4. Результаты моделирования EXAFS. Первая координационная сфера ( $R = 1 - 2 \text{ \AA}$ )

Образец	КЧ Ti	$R_{Ti-O}, \text{ \AA}$	$\sigma^2, \text{ \AA}^2$	$R_f, \%$
TS-1 (Si/Ti=53) [7]	4.9	1.93	0.0066	1.7
TS-2 (Si/Ti=47) [7]	4.5	1.82	0.0001	1.5
TS-3 (Si/Ti=47) [7]	5.0	1.83	0.0011	0.5
TS-4(Si/Ti=73.5)[6]	4.6	1.94	0.0035	0.5

$R_{Ti-O}, \text{ \AA}$  – межатомное расстояние Ti-O, КЧ – координационное число,  $\sigma$  – фактор Дебая-Валлера и  $R_f$  – фактор сходимости

Важно отметить, что все образцы TS однофазные (нет примеси анатаза), следовательно, за координационное число отвечают именно атомы титана в структуре цеолита.

К определяющим факторам, оказывающим влияние на каталитические свойства, можно отнести силикатный модуль и распределение титана по позициям в кристаллической структуре TS. Каталитическая активность в процессе эпексидирования аллилхлорида ( $C_3H_5Cl$ ) до эпихлоргидрина ( $C_3H_5ClO$ ) ( $30^\circ C$ ) уменьшается в ряду TS-2(47)  $\approx$  TS-3(47) > TS-1(53)  $\gg$  TS-4(73.5) [6, 7], а в конверсии пропана (температурный интервал  $250-900^\circ C$ ) уменьшается в другом ряду TS-4(73.5)  $\gg$  TS-2(47)  $\approx$  TS-3(47) > TS-1(53), т.е. каталитические

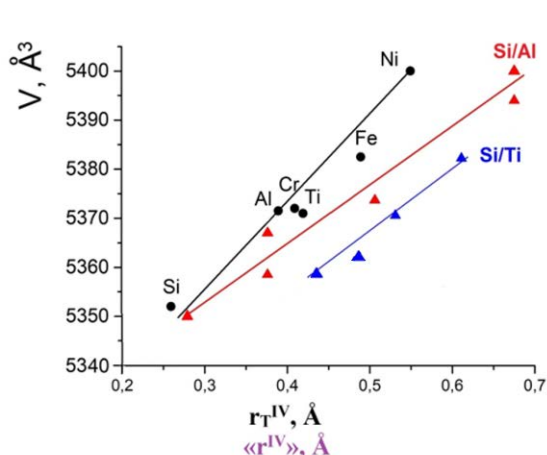
свойства не зависят от распределения атомов Ti по позициям структуры TS. Сочетание низкой скорости основной реакции эпексидирования аллилхлорида (образования эпихлоргидрина) с достаточно высокой кислотностью катализатора TS-4(73.5) [6], способствующей раскрытию оксианового цикла и протеканию побочных реакций, приводит к существенному понижению селективности процесса эпексидирования, протекающего с участием этого титансиликалата. Полученные данные свидетельствуют в пользу предположения о зависимости активности и селективности титансиликалатов в эпексидировании алкенов от силикатного модуля, но не от распределения ионов титана по тетраэдрическим позициям структуры.

### Цеолиты $(H_x)[Ti^{4+}_xAl^{3+}_ySi^{4+}_{12-x-y}O_{24}] \times wH_2O$ (ATS)

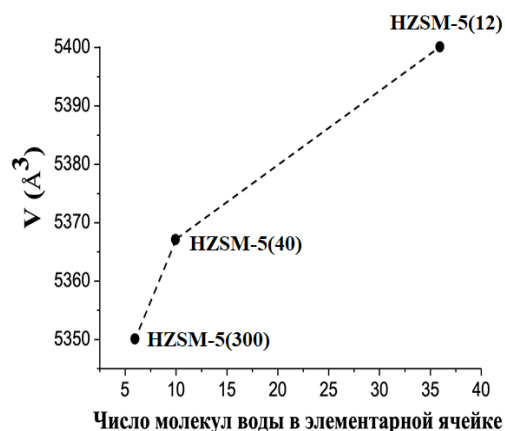
Из рентгенографических данных синхротронного излучения (ESRF, Гренобль, Франция:  $\lambda = 0.7913 - 0.7935 \text{ \AA}$ ) найдено что образцы ATS-3, ATS-6, ATS-9 с содержанием Ti > 3% содержат примесную фазу – анатаз с  $\sim 5\%$  в ATS-3 и ATS-6, с < 2% в ATS-9, остальные цеолиты ATS однофазные (табл. 1).

На рисунке 4а представлена связь объема элементарной ячейки ( $V, \text{ \AA}^3$ ) HZSM-5 с Si/Al=12, 25, 40, 300 (прямая Si/Al) и TS с Si/Ti=47, 53,  $\sim 60$ , 73.5 (прямая Si/Ti) от радиуса катиона T для КЧ=4 ( $r^{IV}, \text{ \AA}$ ) и от средневзвешенного радиуса катиона в тетраэдрической позиции (« $r^{IV}$ »,  $\text{ \AA}$ ) с учетом силикатного модуля в прямолинейном приближении.

Анализируя полученные зависимости, можно заметить, что прямые Si/Al ( $V, \text{ \AA}^3 = 116.23 \langle r^{IV} \rangle + 5317.8$  и Si/Ti ( $V, \text{ \AA}^3 = 133.19 \langle r^{IV} \rangle + 5300.3$ ) практически параллельны с более широкими гетеровалентными замещениями  $Si^{4+}$  на  $Al^{3+}$  (рис. 4а). Расположение прямой Si/Al выше прямой Si/Ti вызвано наличием молекул воды в пустотах (полостях) каркаса цеолитов HZSM-5, которые приводят к увеличению объема их элементарных ячеек (рис. 4б).



а)



б)

Рис. 4 Связь объема элементарной ячейки ( $V, \text{ \AA}^3$ ) с радиусом T ( $r^{IV}, \text{ \AA}$ ) и «средневзвешенным» радиусом катионов Si и T (« $r^{IV}$ »,  $\text{ \AA}$ ) (а) и содержанием воды в пустотах каркаса цеолитов HZSM-5 (б)

**Композиты HA/HZSM-5: модифицированные наноразмерным анатазом (НА) цеолиты HZSM-5**

Композиты HA/HZSM-5 получены тремя способами (рис. 5) [5, 11]: *Способ 1а* - HA/HZSM-5(12), HA/HZSM-5(40), HA/HZSM-5(300), *Способ 1б* HA/HZSM-5 (12, 25, 40, 300)-1, *Способ 2* - HA/HZSM-5 (12, 25, 40)-2.

На рисунке 6 даны дифрактограммы цеолитов HZSM-5 (Si/Al=12, 40, 300) и нанокompозитов с наноразмерным анатазом на их основе, полученные *способом 1а* [3]. В образцах HA/HZSM-5 с Si/Al=12, 300 помимо основной фазы цеолита присутствуют пики наноразмерного анатаза (рис. 6, черная стрелка), в большей степени для HA/HZSM-5(12) (рис. 6а). Объемы элементарных ячеек HZSM-5(40) и композита HA/HZSM-5(40) одинаковы ( $V = 5367(1) \text{ \AA}^3$  и  $5366(1) \text{ \AA}^3$ , соответственно), для HA/HZSM-5(12)

несколько меньше ( $V = 5396(1) \text{ \AA}^3$ ), а для HA/HZSM-5(300) ( $V = 5357(1) \text{ \AA}^3$ ) больше по сравнению с HZSM-5(12) ( $V = 5400(1) \text{ \AA}^3$ ) и HZSM-5(300) ( $V = 5350(1) \text{ \AA}^3$ ), соответственно, что связано с отсутствием вхождения ионов  $\text{Ti}^{4+}$  ( $r_{\text{Ti}^{IV}}=0.42 \text{ \AA}$ ) в каркас структур HA/HZSM-5(12) и HA/HZSM-5(40).

Составы HA/HZSM-5-1 и HA/HZSM-5-2 отличаются наличием в HA/HZSM-5-2 аморфных образований, ответственных за метастабильную полимерную титансодержащую фазу (одну из возможных кислот общего состава  $\text{H}_2\text{Ti}_x\text{O}_{2x+1}$ , образующуюся из исходного прекурсора  $\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4$ : малоугловой диффузный пик при  $2\theta \sim 5^\circ$  (отмечен овалом), который отсутствует на дифрактограмме HA/HZSM-5-1 (рис. 7).

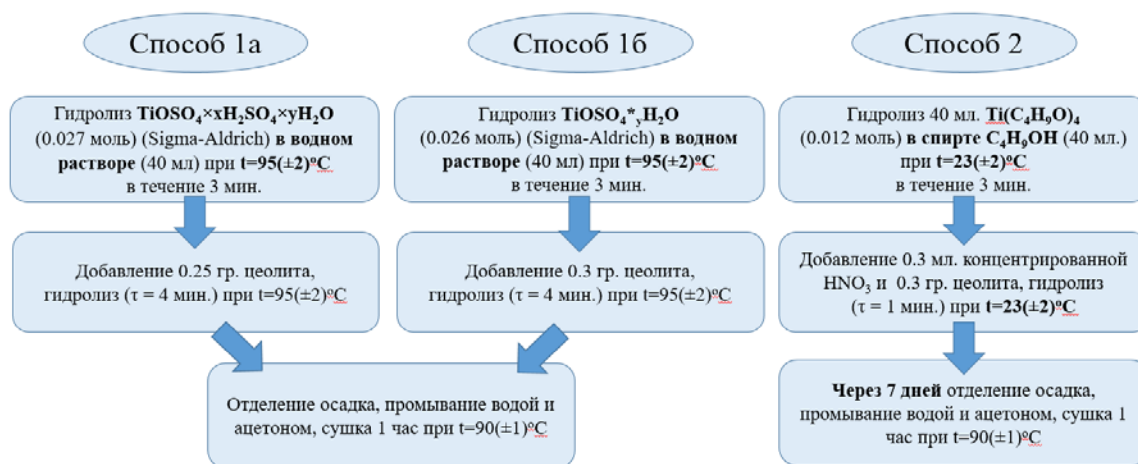


Рис. 5 Схема получения нанокompозитов HA/HZSM-5

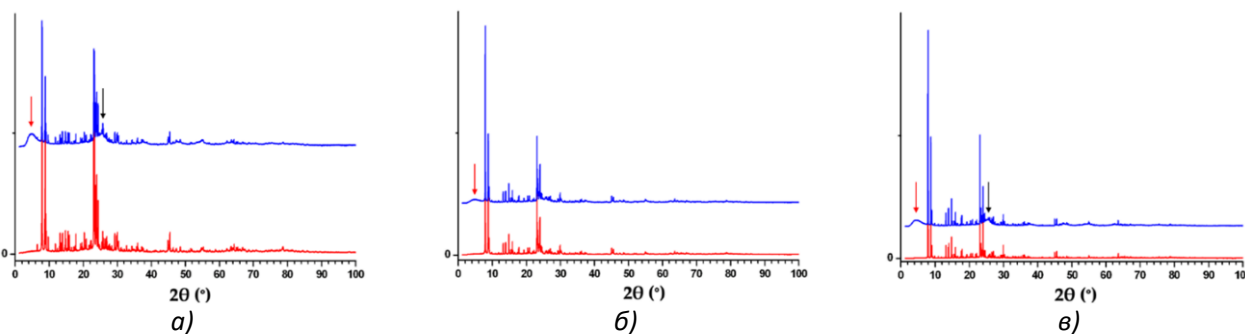


Рис. 6 Дифрактограммы HZSM-5 (красный цвет), HA/HZSM-5 (синий цвет): Si/Al=12 (а), 40 (б), 300 (в). Красной стрелкой отмечены титансодержащие кислородные образования, черной - наноразмерный анатаз. (ESRF, Гренобль, Франция,  $\lambda = 1.54051 \text{ \AA}$ )

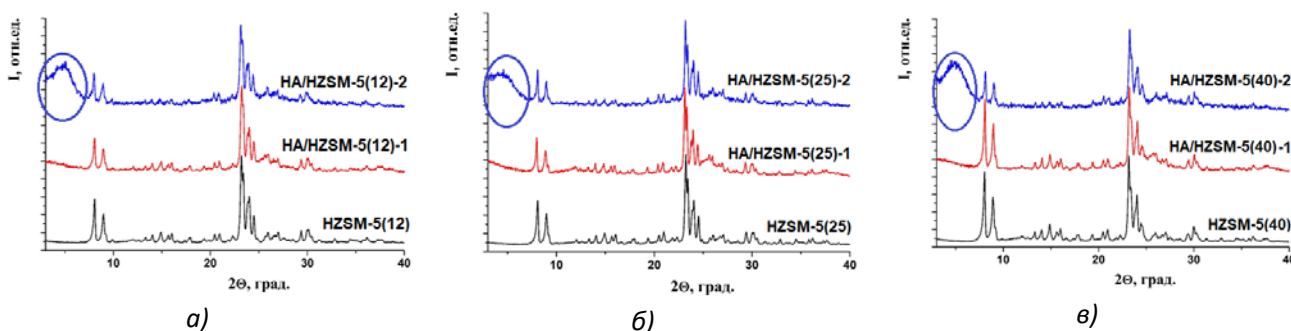


Рис. 7 Дифрактограммы HZSM-5 и HA/HZSM-5-1,2 с Si/Al=12 (а), 25 (б), 40 (в) (КИСИ, Москва, Россия,  $\lambda = 0.7-0.8 \text{ \AA}$ )

На рисунке 8 представлены спектры рентгеновской абсорбционной спектроскопии XANES на К-крае Тi нанокompозитов HA/HZSM-5, полученных способом 1б и 2.

Спектры HA/HZSM-5(12)-1,2 и HA/HZSM-5(40)-1,2 по положению края поглощения совпадают друг с другом, в то же время спектры HA/HZSM(25)-1,2 сдвинуты в сторону больших энергий. Все спектры XANES (рис. 8 а, б) содержат один прикраевой пик, отвечающий за наноразмерный анатаз. Интенсивность кислородного пика (рис. 8 в, г) для спектров HA/HZSM-5(25)-1,2 существенно ниже, чем для HA/HZSM-5(12)-1,2 и HA/HZSM-5(40)-1,2, но по результатам моделирования (табл. 5) различия в КЧ Тi оказываются в пределах погрешности. Без учета стандартного отклонения КЧ Тi=6 для HA, КЧ Тi=4 для титана в составе HA/HZSM(40)-1, КЧ Тi<4 для титана в составе HA/HZSM(12)-1 и HA/HZSM(25)-1.

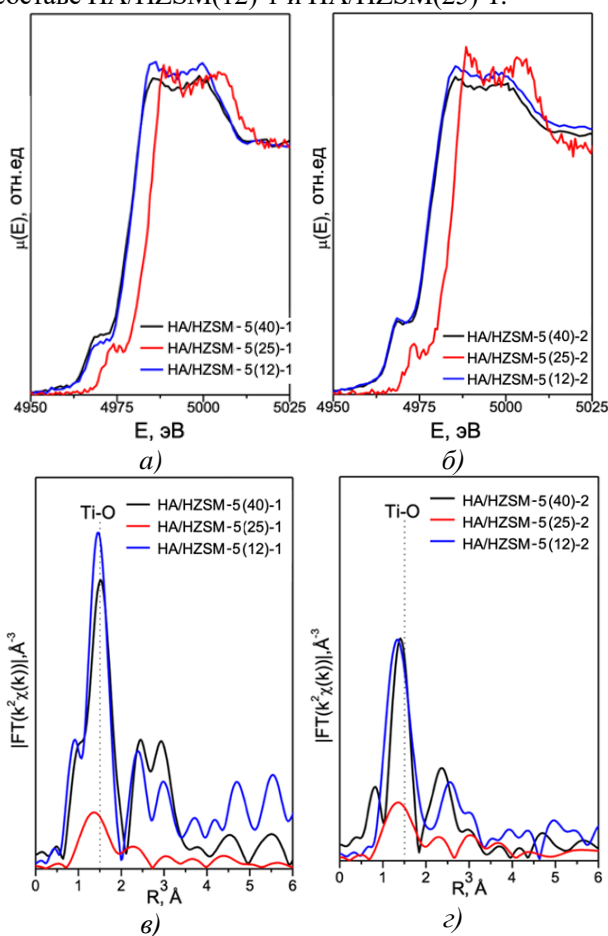


Рис. 8 Данные XANES(а,б) и EXAFS(в,г) на К-крае поглощения Тi композитов HA/HZSM-5-1, HA/HZSM-5-2

Таблица 5. Результаты моделирования EXAFS. Первая координационная сфера ( $R = 1 - 2 \text{ \AA}$ ) [3]

Образец	КЧ	$R_{\text{Ti-O}}$ , $\text{\AA}$	$\sigma^2$ , $\text{\AA}^2$	$R_f$ , %
HA/HZSM(12)-1	3.4	1.95	0.0033	3.4
HA/HZSM(25)-1	3.5	1.94	0.0025	1.9
HA/HZSM(40)-1	4.1	1.94	0.0041	1.6
HA/HZSM(12)-2	2.9	1.92	0.0051	0.8
HA/HZSM(25)-2	4.6	1.94	0.0056	4.0
HA/HZSM(40)-2	2.9	1.88	0.0046	4.7
HA	5.8	1.92	0.0039	1.4

$R_{\text{Ti-O}}$ ,  $\text{\AA}$  – межатомное расстояние Ti-O, КЧ – координационное число,  $\sigma$  – фактор Дебая-Валлера и  $R_f$  – фактор сходимости

В связи с тем, что метод XAS в данном эксперименте определяет усредненное координационное окружение атомов титана атомами кислорода, вполне вероятно, что КЧ Тi ~ 3 в HA/HZSM-5(12)-2 и HA/HZSM(40)-2 (табл. 5) относится не к HA, а к титансодержащим фазам, за которые отвечает диффузное гало при  $2\theta \sim 5^\circ$  (рис. 7). КЧ Тi ~ 5 в HA/HZSM-5(25)-2, скорее всего, является суперпозицией локального окружения Тi в HA и в титансодержащих фазах. Следовательно, способ и условия получения нанокompозитов влияют на локальное окружение атомов титана атомами кислорода в титансодержащих образованиях, в том числе, в наноразмерном анатазе в HA/HZSM.

Фотокаталитическая (ФКА) и каталитическая активность (КА) композитов HA/HZSM-5 и их компонентов зависит от состава поверхности. Бóльшее содержание OH-групп (~530-531 эВ) и  $\text{H}_2\text{O}$  (~533-534 эВ) на поверхности наночастиц композита HA/HZSM-5(12) по сравнению с наноразмерным анатазом (HA) увеличивает ФКА нанокompозита в реакции фотодегradации органического красителя MeO под действием УФ излучения [12]. При увеличении суммарного количества Si(Al)-O (~532.5 эВ), Ti-O (~529.8 эВ),  $\text{H}_2\text{O}$  и OH-групп на поверхности частиц HA/HZSM-5(25) по сравнению с HZSM-5(25) увеличивается его КА в реакции дегидратации этанола. Кроме того, на (фото)каталитические свойства HZSM-5 и HA/HZSM-5 оказывают влияние текстурные характеристики: бóльшая удельная поверхность HA/HZSM-5 по сравнению с HA, способствует увеличению ФКА нанокompозита HA/HZSM-5(12) в реакции фотодегradации MeO (УФ излучение) [13].

Нанокompозиты HA/HZSM-5(12, 40, 300) имеют более высокую ФКА под действием УФ-облучения в реакциях фоторазложения анионного красителя MeO ( $k_{\text{max}}=0.01231 \text{ мин}^{-1}$ ) по сравнению с катионным органическим красителем R6G ( $k_{\text{max}}=0.00321 \text{ мин}^{-1}$ ), но сопоставимую с коммерческими Hombifine N ( $k_{\text{MeO}}=0.0123 \text{ мин}^{-1}$ ) и Hombikat UV100 ( $k_{\text{MeO}}=0.0122 \text{ мин}^{-1}$ ) (рис. 9) [3].

Самая высокая ФКА в реакции фотодегradации MeO под действием УФ-облучения достигнута на фотокатализаторе HA/HZSM-5(12) (рис. 9) с самым большим содержанием молекул воды (больше, чем в исходном HZSM-5(12)) и, следовательно, OH-групп в полостях каркаса. ФКА HA/HZSM-5(12) (рис. 10, исходный образец отмечен овалом) коррелирует с продолжительностью синтеза (значение  $k$  уменьшается при увеличении  $\tau$ ; рис. 10а), соотношением HA:HZSM-5(12) ( $k$  сначала увеличивается от 0.75:1 с  $k = 0.00031 \text{ мин}^{-1}$  до 3:1 с  $k_{\text{max}} = 0.01231 \text{ мин}^{-1}$ , и затем резко уменьшается при увеличении концентрации HA; рис. 10б) и pH прекурсора ( $\text{TiOSO}_4 \times x \text{H}_2\text{SO}_4 \times y \text{H}_2\text{O}$ , Sigma-Aldrich) (значение  $k$  уменьшается при увеличении pH; рис. 10в) [14].

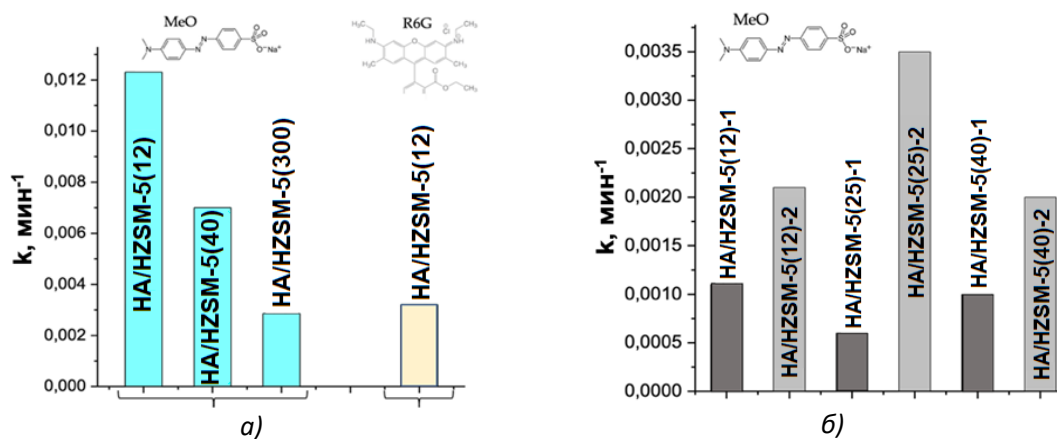


Рис. 9 Фотокаталитическая активность композитов HA/HZSM-5, полученных способом 1а (а) и способами 1б и 2 (б)

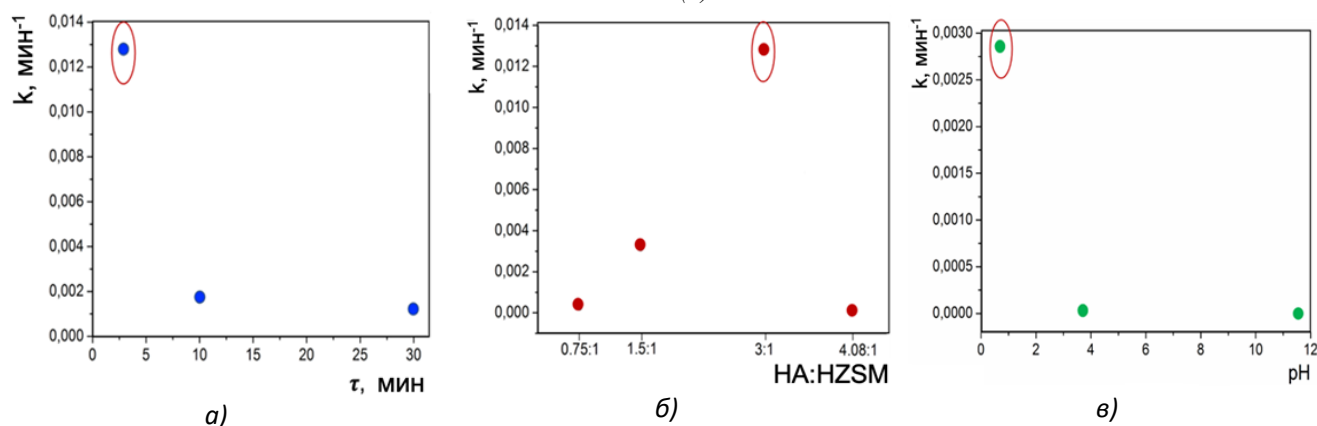


Рис. 10 Связь между константой скорости фотореакции ( $k$ , мин<sup>-1</sup>) и продолжительностью синтеза ( $\tau$ ) (а), соотношением HA:HZSM-5-1 (б) и pH прекурсора  $TiOSO_4 \times xH_2SO_4 \times yH_2O$  (в) для HA/HZSM-5-1 (исходный HA/HZSM-5-1 отмечен овалом)

Получение композитов HA/HZSM-5 способами 1б и 2 приводит к уменьшению ФКА в реакции фоторазложения красителя MeO под действием УФ-излучения (рис.9 б) по сравнению с композитами HA/HZSM-5, синтезированными по способу 1а (рис. 9 а). Это связано, прежде всего, с составом прекурсора и с меньшим его количеством при получении композитов способами 1б и 2, что обуславливает и меньшее содержание ионов титана в системах, которые ответственны за ФКА: ФКА HA/HZSM-5(12)-2 > ФКА HA/HZSM-5(12)-1 с  $k_{max}=0.0006$  мин<sup>-1</sup> для HA/HZSM-5(25)-2 и  $k_{min}=0.0035$  мин<sup>-1</sup> для HA/HZSM-5(25)-1. Композиты HA/HZSM-5-2 проявляют более высокую ФКА в реакции фоторазложения красителя MeO (рис. 9б) и отличаются от HA/HZSM-5-1 более высоким содержанием OH-групп и воды (за исключением каркасной воды), а также ионов  $Ti^{4+}$  на поверхности частиц.

Таким образом, ФКА композитов HA/HZSM-5 зависит, главным образом, от состава поверхности и локальной структуры титансодержащих образований, отдавая предпочтение локальной структуре наноразмерного анатаза.

## Выводы

Применение нейтронного и рентгеновского излучения с использованием синхротрона позволили определить реальный состав цеолитов HZSM-5 с Si/Al и Si/Ti, распределение Al и Ti по кристаллографическим позициям и локальное окружение атомов Ti, а затем установить корреляционные связи структурных характеристик с каталитическими свойствами. В свою очередь, фотокаталитические свойства композитов на основе HZSM-5 с наноразмерным анатазом связаны, прежде всего, с составом поверхности

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов на выполнение проектов Министерства науки и высшего образования РФ №0706-2020-0026 и № 075-15-2021-1362.

## Список литературы

1. Baerlocher Ch., McCusker L.B., Olson D.H. Atlas of Zeolite Framework Types, 6th ed. Elsevier: Netherlands, 2007. 405 p;
2. McCusker L.B., Liebau F., Engelhardt G. Nomenclature of structural and compositional characteristics of ordered microporous and mesoporous materials with inorganic hosts (IUPAC

- Recommendations 2001) // Pure and Applied Chemistry. 2001. V. 73, No. 2. P. 381-394;
3. Kuzmicheva G.M., Domoroschina E.N., Kravchenko G.V., Design of MFI Type Aluminum- and Titanium-Containing Zeolites // Crystals. 2021. V.11, I. 12. P. 1451;
  4. Romannikov V. N., Mastikhin V. M., Hocevar S., Drzaj B. Laws observed in the synthesis of zeolites having the structure of ZSM-5 and varying chemical-composition // Zeolites. – 1983. – V. 3. – I. 4. – P. 311-320;
  5. Domoroshchina E., Kravchenko G., Kuz'micheva G., Markova E., Zhukova A., Pirutko L., Khramov E., Dorokhov A. and Koroleva A.// Catalysis Today, 2021. V. 397-399. P. 511;
  6. Kuzmicheva G., Chernyshev V., Kravchenko G., Pirutko L., Khramov E., Bruk L., Pastukhova Z., Kustov A., Kustov L. and Markova E. Impact of composition and structural parameters on the catalytic activity of MFI type titanosilikalites // Dalton Transactions, 2022. V. 51. P. 3439 – 3451;
  7. Kuz'micheva G., Svetogorov R., Khramov E., Kravchenko G., Bruk L., Pastukhova Zh., Markova E., Zhukova A., Chuklina S., Dorokhov A.// Microporous Mesoporous Mater., 2021. V. 326, P. 111377;
  8. Bellussi G., Millini R.// Structure and Reactivity of Metals in Zeolite Materials, 2018. V. 178, 309 pp.;
  9. Henry P., Weller M. and Wilson C.// J. Phys. Chem. B, 2001.V. 105, P. 7452;
  10. Hajar C., Jacubinas R., Eckert J., Henson N., Hay P. and Ott K.// J. Phys. Chem. B, 2000, V. 104, P. 12157;
  11. Кравченко Г.В., Доморошина Е.Н., Кузьмичева Г. М., Гайнанова А.А., Амарантов С.В., Пирютко Л.В., Зыбинский А.М., Садовская Н.В., Копылова Е.В. Нанокompозиты цеолит-диоксид титана: получение, характеризация, адсорбционные свойства // Российские нанотехнологии, 2016. Т.11, №9-10. С. 47-56;
  12. Доморошина Е., Кравченко Г., Кузьмичева Г., Чумаков Р. Применение рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии для установления связи состава поверхности нанокompозитов оксид титана (IV)/цеолиты с фотокаталитическими и адсорбционными свойствами // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2019. № 2. С. 56–63;
  13. Domoroshchina E., Kravchenko G., Kuz'micheva G. Nanocomposites of zeolite–titanium(IV) oxides: Preparation, characterization, adsorption, photocatalytic and bactericidal properties // J. of Crystal Growth. – V. 468, 2017. – P. 199–203;
  14. Lamberti C., Bordiga S., Zecchina A., Artioli G., Marra G. L. and Spano G.// J. Am. Chem. Soc., 2001, V. 123, P. 2204.



УДК 543.4; 538.97

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

**МЕТОД ПОИСКА РАСПРЕДЕЛЕНИЙ РАЗМЕРОВ СФЕРИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ С РАСШИРЕННОЙ ОБЛАСТЬЮ СХОДИМОСТИ ПО ДАННЫМ МАЛОУГЛОВОГО РЕНТГЕНОВСКОГО РАССЕЯНИЯ**

Крюкова Алёна Евгеньевна, м.н.с., Конарев Петр Валерьевич, к.ф.-м.н., с.н.с., Волков Владимир Владимирович, д.х.н., в.н.с., Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, 119333, Россия, Москва, Ленинский проспект, д. 59, e-mail: KrukovaAE@yandex.ru

*Метод малоуглового рентгеновского рассеяния позволяет исследовать сложные многокомпонентные полидисперсные системы, в частности определять распределения частиц по размерам. В статье представлен новый метод поиска распределений частиц по размерам с расширенной областью сходимости к решению в многомерном пространстве. Работа метода продемонстрирована на экспериментальных данных от системы с наночастицами оксида цинка и растворов кремнезоля.**Ключевые слова: малоугловое рентгеновское рассеяние, полидисперсные системы, распределение частиц по размерам***A METHOD FOR FINDING SIZE DISTRIBUTIONS OF SPHERICAL NANOPARTICLES WITH AN EXTENDED CONVERGENCE DOMAIN FROM SMALL-ANGLE X-RAY SCATTERING DATA**

Kryukova A.E., Konarev P.V., Volkov V.V., Shubnikov Institute of Crystallography of Federal Scientific Research Centre "Crystallography and Photonics" of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

*The X-ray small-angle scattering makes it possible to study complex multicomponent polydisperse systems, in particular, to determine the particle size distributions. The paper presents a new method for finding particle size distributions with an extended area of convergence to a solution in multidimensional space. The method is demonstrated on experimental data from the system with zinc oxide nanoparticles and silicasol solutions.**Keywords: small-angle X-ray scattering, polydisperse systems, volume size distribution***Введение**

Метод малоуглового рассеяния (МУР) рентгеновских лучей и нейтронов является одним из самых востребованных структурных методов, позволяющим качественно и количественно исследовать упорядоченные, частично упорядоченные и неупорядоченные системы с размерами неоднородностей 1-200 нм без специальной подготовки образцов. Метод МУР активно применяется в физике, биологии, медицине, материаловедении, различных отраслях промышленности для исследования моно- и полидисперсных систем. Для многих изучаемых объектов методом МУР задача состоит в определении функций распределений рассеивающих объектов по размерам. Несмотря на наличие разработанных методов анализа, интерпретация данных рассеяния от полидисперсных систем весьма сложна вследствие неоднозначности решения.

В настоящее время существует несколько методов определения функции распределения частиц по размерам, в частности, реализованных в программах GNOM [1] и MIXTURE [2], они входят в пакет программ ATSAS [3] и применяются во всем мире. Эти программы имеют свои недостатки, поэтому использование каждой из них в отдельности не всегда позволяет получать устойчивые решения, свободные от артефактов. В статье представлен новый комбинированный подход, позволяющий с использованием этих и ряда других программ существенно расширить область сходимости к правильному решению в многомерном пространстве стартовых параметров модели и, таким образом, улучшить надежность анализа сложных

полидисперсных систем по данным МУР. Описаны результаты, полученные в ходе применения предложенного метода для экспериментальных данных от растворов кремнезольей, а также для системы наночастиц оксида цинка ZnO, распределенных в полиэтиленовой матрице.

**Методы расчета интенсивности малоуглового рассеяния от многокомпонентной полидисперсной системы**

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

$$I(s) = \sum v_k I_k(s), \quad (1)$$

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

Для полидисперсной системы взаимодействующих частиц, интенсивность каждого компонента:

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

где  $R$  – размер частицы,  $k$  – индекс компонента,  $D_k(R)$  – нормированное объемное распределение частиц по размеру для  $k$ -ого компонента (в работе использовали распределение Шульца),  $V_k(R)$  – эффективный объем частицы в  $k$ -ом компоненте,  $\Delta\rho_k(R)$  – контраст электронной плотности,  $i_{0k}(s, R)$  – нормированная интенсивность рассеяния от частицы (формфактор),  $S_k(s, R)$  – структурный фактор для данного компонента, ответственный за межчастичную интерференцию в

рассеянии. В настоящей работе эффектом межчастичной интерференции пренебрегали вследствие низкой концентрации раствора,  $S_k(s) = 1$ .

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

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

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

В программе MIXTURE для поиска решения используется квазинытоновский градиентный метод в варианте Бройдена–Флетчера–Гольдфарба–Шанно [4] с простыми ограничениями на параметры (от англ. Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno algorithm, далее – BFGS). Программа POLYMIX имеет ту же целевую функцию, но работает по алгоритму Левенберга-Марквардта [5].

#### Метод поиска распределений частиц по размерам с расширенной областью сходимости

Как было показано ранее [6] наиболее эффективным оптимизационным методом является поэтапное сочетание метода BFGS и метода моделирования отжига (от англ. Simulated Annealing, далее – SA) [7]. Такой подход позволил расширить область сходимости к решению не менее, чем на 15% по сравнению с подходами, основанными на использовании только одного из методов поиска.

Кроме того ранее было продемонстрировано, что для оценки хороших стартовых значений параметров систем, эффективно работает схема комбинированного использования алгоритмов поиска распределений наночастиц по размерам  $D_v(r)$ , включающая в себя прямой поиск распределения методом регуляризации по Тихонову [8] (программа GNOM [1]), прямой поиск гистограммы методом наименьших квадратов, при этом поиск минимума невязки проводится быстрым методом Левенберга-Марквардта (программа VOLDIS [9]), и в виде суперпозиции гладких аналитических функций (программы POLYMIX[9] / MIXTURE[2]). Такой подход позволил расширить диапазон сходимости к точному решению обратной задачи в пространстве параметров, описывающих структурную модель исследуемой системы во всех рассмотренных случаях с точностью до 1% по параметрам распределения [9, 10].

Если использовать обе предложенные схемы совместно, то это позволит еще больше расширить диапазон сходимости к правильному решению и, таким образом, повысить достоверность определения распределений по размерам. На завершающем шаге схемы можно дополнительно проводить комбинирование локальных и глобальных минимизационных методов. Такому новому дважды комбинированному подходу мы дали название - **метод поиска распределений частиц по размерам с расширенной областью сходимости**.

#### Экспериментальная установка

Эксперименты выполнены на установке «АМУР-К» [11] (ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия). Растворы кремнезоль помещали в стеклянный капилляр, при этом, чтобы избежать влияния эффекта межчастичного взаимодействия исходные растворы были разбавлены в отношении 1:100. Образец ZnO помещали в специальную ячейку с плоскими окошками из лавсана. Ячейки помещались в вакуумную камеру. Расстояние образец-детектор составляло 700 мм. Время измерений одного образца составляло 10 мин. Экспериментальные данные были нормированы на интенсивность падающего пучка, после чего в них вводилась поправка на коллимационные искажения.

Установка «АМУР-К» оснащена однокоординатным позиционно-чувствительным детектором ОДЗМ при фиксированной  $\lambda = 0.1542$  нм (CuK $\alpha$  - линия острофокусной трубки, монохроматор из пиролитического графита) и коллимационной системой Кратки. Сечение рентгеновского пучка составляло 0.2 x 8 мм<sup>2</sup>, область углов рассеяния соответствовала диапазону значений модуля вектора рассеяния  $0.1 < s < 10.0$  нм<sup>-1</sup>.

#### Анализ экспериментальных данных малоуглового рентгеновского рассеяния от раствора кремнезоля

В качестве объектов исследования были выбраны разбавленные водные растворы узкодисперсных кремнезоль Ludox TM-50 (50 мас.% SiO<sub>2</sub>) и SM (30 мас.% SiO<sub>2</sub>) (изготовлены компанией Grace Davidson [12]). Растворы кремнезоль используются, в частности, в медико-биологических приложениях. Были проведены измерения методом малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) как отдельных образцов, так и их смесей при двух различных весовых соотношениях исходных концентрированных растворов (отношение SM:TM – 2:1 и 4:1). Экспериментальные кривые МУРР после проведения процедуры сглаживания и введения коллимационной поправки представлены на рис. 1а. В Табл. 1 показаны положения максимумов и полуширин распределений основных компонент, найденных с помощью разных алгоритмов. Как видно, результаты находятся в хорошем согласии друг с другом.

Полученные данные рассеяния были обработаны программами GNOM и VOLDIS [10], в результате были получены  $D_v(r)$  (рис. 1б, в). Найдено хорошее соответствие между двумя независимыми подходами прямого поиска функции  $D_v(r)$  в произвольной форме. На основе полученных результатов были выбраны стартовые приближения для программы POLYMIX [10], в которой функция распределения задается в аналитическом виде, которые также позволили приблизить данные и восстановить  $D_v(r)$  (рис. 1г). По полученным данным (рис. 1г и табл.1) видно, что основные пики распределений частиц SM и TM-50 хорошо соответствуют ожидаемым размерам. Ранее для раствора кремнезоля мы находили значения радиусов сферических частиц порядка 5.9 нм (SM) и 14.0 нм (TM) двумя независимыми методами (линейных наименьших

квадратов с регуляризацией и нелинейных наименьших квадратов с параметрической моделью) [6], хорошо согласующиеся полученными результатами работы [13], где с помощью МУРР было показано, что в растворе размеры (диаметры) частиц составляют 10.0 нм для SM и 27.0 нм для TM-50. Однако, диаметры частиц, заявленные производителем (для сухих образцов), составляют 7 нм для SM [14] и 22 нм для TM-50 [15]. Но стоит отметить, что данные оценки были получены из анализа численных распределений частиц по размерам, тогда как по данным МУРР оценивались объемные распределения частиц по размерам. Если для данных, полученных в статье [6], объемные распределения путем деления на объем частиц перевести в численные  $D_N(R_i) = D_V(R_i)/V(R_i)$ , то получатся следующие значения средних размеров (диаметров) частиц: 10.4 нм для SM и 26.1 нм для TM-50. Данное превышение является типичным для кремнезоль в растворе и обусловлено гидролизом в поверхностном слое частиц, приводящим к появлению оболочки из поликремниевых кислот [16]. Эта оболочка, стабильная в растворе, имеет более рыхлую структуру, что приводит к увеличению определяемого по данным рассеяния размера. С другой стороны, найденные для TM-50 размеры меньше определяемых в работе [17] на акустическом спектрометре (32.1 нм), методом лазерной дифракции (29.9 нм) и методом динамического светорассеяния (34.1 нм). Такие размеры превышают значения, полученные в работе методом МУРР, и это указывает на то, что размеры частиц имеют большой разброс, находясь в растворе.

Комбинированный подход с чередованием методов BFGS и SA в программе MIXTURE тоже применялся, при этом значения параметров распределений совпали

со значениями, полученными программой POLYMIX, с точностью до 0.01%. Это ожидаемо, так как POLYMIX является модификацией MIXTURE и отличается только методом минимизации. В данном случае обе программы стартуют со значений, хорошо оцененных на первых двух шагах программами GNOM и VOLDIS, используя метод поиска распределений частиц по размерам с расширенной областью сходимости, что приводит к совпадению результатов.

Таблица 1. Средние значения радиусов ( $\langle R_i \rangle$ ) частиц кремнезоля SM и TM-50, их дисперсии (полуширины распределений)  $\sigma_i$  для отдельных компонент и бинарных смесей SM и TM-50.

Метод/ программа	фракция -1 (SM)		фракция -2 (TM-50)	
	$\langle R_1 \rangle$ , нм	$\sigma_1$ , нм	$\langle R_2 \rangle$ , нм	$\sigma_2$ , нм
	Образец SM		Образец TM-50	
GNOM	5.4	1.3	13.2	1.6
VOLDIS	5.5	1.2	13.0	1.5
POLYMIX, MIXTURE (BFGS+SA)	5.5	1.2	13.3	1.4
	Смесь SM/TM-50 (2: 1)			
GNOM	5.4	1.4	13.3	1.7
VOLDIS	5.5	1.3	12.9	1.6
POLYMIX, MIXTURE (BFGS+SA)	5.5	1.3	12.9	1.6
	Смесь SM/TM-50 (4: 1)			
GNOM	5.4	1.4	13.4	1.8
VOLDIS	5.5	1.3	13.1	1.7
POLYMIX, MIXTURE (BFGS+SA)	5.5	1.3	13.2	1.7

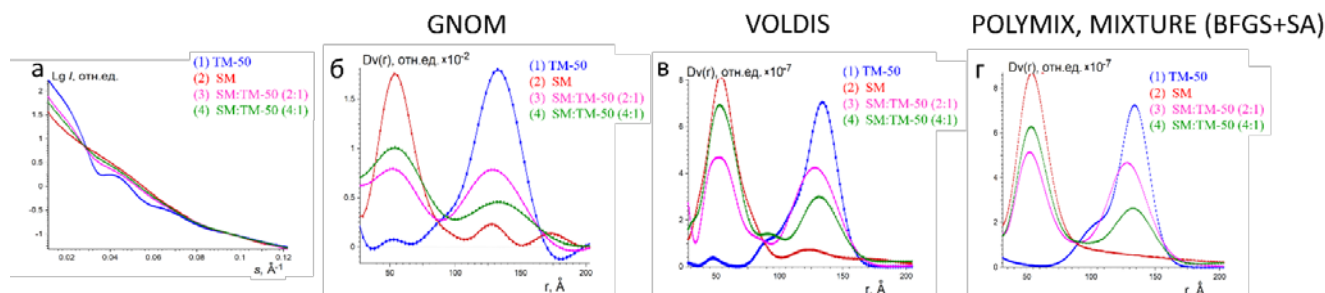


Рис. 1. Экспериментальные данные МУРР (а) от частиц кремнезоля TM-50 (синяя кривая) и TM-50 (красная кривая), а также их бинарных смесей в весовом соотношении SM:TM (2:1) (малиновая кривая) и 4:1 (зеленая кривая). Восстановленные функции распределения частиц программами GNOM (б), VOLDIS (в), POLYMIX и MIXTURE (BFGS+SA) (г), цветовая схема соответствия образцов сохраняется, как на рис.1а.

### Распределения размеров наночастиц оксида цинка по данным просвечивающей электронной микроскопии и малоуглового рентгеновского рассеяния

Для демонстрации эффективной работы алгоритмов восстановления функции  $D_V(r)$  по данным МУРР и согласия с результатами, полученными альтернативными методами (просвечивающей электронной микроскопией (ПЭМ)), рассмотрена система наночастиц оксида цинка ZnO, распределенных в полиэтиленовой матрице. Способ приготовления образцов представлен в [18]. Из данных МУРР образцом было вычтено рассеяние полиэтиленовой матрицей.

Полученная экспериментальная кривая МУРР показана на рис. 2. Для нахождения  $D_V(r)$  были использованы программы GNOM и POLYMIX, MIXTURE (BFGS+SA) с помощью которых удалось практически идеально приблизить данные МУРР, при этом первоначальная оценка программой GNOM позволила определить наличие 2 компонент и их средние размеры, после чего получены совпадающие друг с другом  $D_V(r)$  программами POLYMIX и MIXTURE (BFGS+SA) с точностью до 0.01%. Найденные  $D_V(r)$  содержат два пика (рис.2в), один для частиц с радиусами 1-2 нм и второй для частиц с радиусом 3-5 нм. Второй пик  $D_V(r)$  хорошо согласуется с распределением частиц по

данным ПЭМ. Отсутствие первого пика в данных микроскопии объясняется тем, что частицы малого размера из-за их слабого контраста плохо распознаются на изображениях и поэтому исключаются из рассмотрения при анализе данных ПЭМ.

Представленные результаты подтверждают практическую значимость рассматриваемых и разработанных алгоритмов при исследовании реальных полидисперсных объектов.

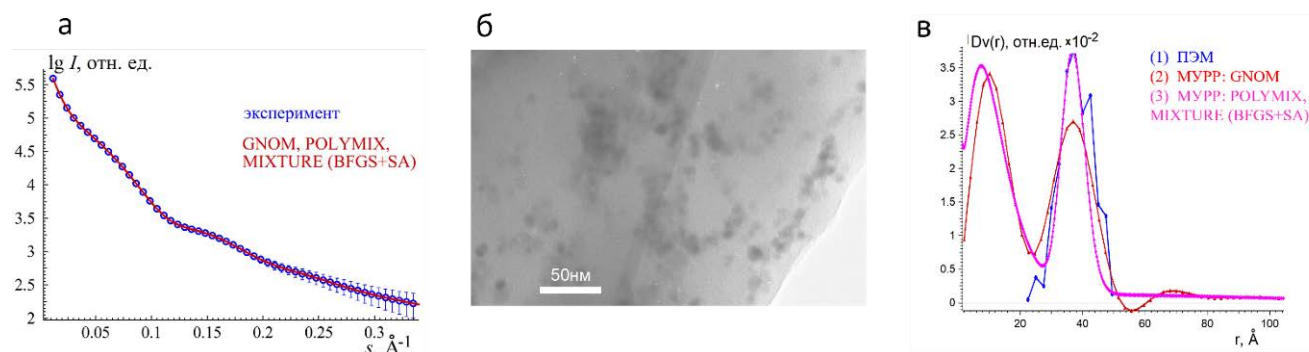


Рис. 2. Экспериментальные данные МУРР(а) от наночастиц ZnO (синяя кривая) и наилучшее приближение к данным, полученное программами POLYMIX и MIXTURE(BFGS+SA). Изображения ПЭМ для наночастиц ZnO(б). Восстановленные по данным МУРР функции распределения частиц(в) программы GNOM (красная кривая), POLYMIX и MIXTURE (BFGS+SA) (малиновая кривая), и распределение, рассчитанное по данным ПЭМ (синяя кривая).

### Заключение

Эффективность метода поиска распределений частиц по размерам с расширенной областью сходимости показана на примерах анализа данных рассеяния от растворов кремнезелей и полимерных матриц с наночастицами оксида цинка. В обоих случаях новый метод поиска  $D_v(r)$  с расширенной областью сходимости показал хороший результат, особенно в оценке стартовых значений параметров, что привело к идеальному совпадению результатов (с точностью до 0.01%) на завершающем шаге схемы (программами MIXTURE и POLYMIX). В целом, предложенный подход применим к исследованию полидисперсных систем различной природы, в том числе и для растворов белковых комплексов.

*Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН. Малоугловые измерения выполнены с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН при поддержке Министерства науки и высшего образования России (проект RFMEFI62119X0035).*

### Список литературы

1. Svergun D. I. // J. Appl. Cryst. 1992. V. 25. P. 495-503.
2. Konarev P. V., Volkov, V.V., Sokolova, A. V. et al. // J. Appl. Cryst. 2003. V. 36. P. 1277-1282.
3. Manalastas-Cantos K., Konarev, P. V., Hajizadeh, N. R. et al. // J. Appl. Cryst. 2021. V. 54(1). P. 343-355.
4. Ф. Гилл, Ю. Мюррей, М. Райт. // Практическая оптимизация. М.: Мир, 1985. 509 с.

5. More, J.J. // The Levenberg-Marquardt Algorithm: Implementation and Theory. Lecture Notes in Mathematics, G.A.W. Springer-Verlag, Editor. 1977 (Berlin).
6. Крюкова А. Е., Конарев, П.В., Волков, В.В. // Кристаллография. 2021. Т. 66(5). С. 730-737.
7. Kirkpatrick S., Gelatt, C. D., Jr., Vecchi, M. P. // Science. 1983. V. 220. P. 671-680.
8. А.Н. Тихонов, В.Я. Арсенин // Методы решения некорректных задач. М: Наука, 1979. 284 с.
9. Volkov V. V., Kryukova A.E., Konarev P. V. // J Phys Conf Ser. 2020. V. 1686. P. 012059.
10. Волков В. В., Конарев, П. В., Крюкова, А. Е. // Письма в ЖЭТФ. 2020. Т. 112(9). С. 632-636.
11. Mogilevsky L. Y., Dembo, A. T., Svergun, D. I., Feigin, L. A. // Crystallography Reports. 1984. V. 29. P. 587-591.
12. Dumont F., Warlus, J., Watillon, A. // Journal of Colloid and Interface Science. 1990. V. 138(2). P. 543-554.
13. Asadchikov V. E., Volkov, V. V., Volkov, Y. O. et al. // Jetp Letters. 2011. V. 94(7). P. 585-587.
14. Ludox SM [Электронный ресурс] // URL: <https://www.chempoint.com/products/grace/ludox-monodispersed-colloidal-silica/ludox-colloidal-silica/ludox-sm> (дата обращения: 14.07.2022).
15. Ludox TM-50 [Электронный ресурс] // URL: <https://www.chempoint.com/products/grace/ludox-monodispersed-colloidal-silica/ludox-colloidal-silica/ludox-tm-50> (дата обращения: 14.07.2022).
16. П. Айлер // Химия кремнезема. М.: Мир, 1982. 416 с.
17. Colloidal silica as a particle size and charge reference material. [Электронный ресурс] // URL: <https://www.horiba.com/fileadmin/uploads/Scientific/Documents/PSA/TN158.pdf> (дата обращения: 14.07.2022).
18. Запорожец М. А., Волков, В.В., Сульянов, С.Н. и др. // Измерительная техника. 2013. Т. 56(4). С. 26-30.

УДК 532.6:544.2/7: 54-14/-16: 548.3/5

Кулишов А. А., Лясникова М. С., Постников В. А., Волошин А.Э.

## ВЫРАЩИВАНИЕ ИЗ РАСТВОРОВ КРИСТАЛЛОВ ТРАНС-СТИЛЬБЕНА

Кулишов Артем Андреевич - младший научный сотрудник; Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук, Россия, Москва, 119333, г. Москва, Ленинский проспект, д. 59; kulishov.a@crys.ras.ru

Лясникова Мария Сергеевна - младший научный сотрудник; Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук, Россия, Москва, 119333, Ленинский проспект, 59  
Постников Валерий Анатольевич – кандидат химических наук, старший научный сотрудник; Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук, Россия, Москва, 119333, Ленинский проспект, 59

Волошин Алексей Эдуардович – доктор физико – математических наук, заместитель директора по научной работе; Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук, Россия, Москва, 119333, г. Москва, Ленинский проспект, д. 59

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

*Ключевые слова: стильбен, рост кристаллов, растворы, органические монокристаллы, органические сцинтилляторы.*

## GROWTH OF TRANS-STILBENE CRYSTALS FROM SOLUTIONS

Kulishov A. A., Lyasnikova M. S., Postnikov V. A., Voloshin A. E

*Large single crystals of transstilbene were grown from an optical grade anisole solution, which can be used to make scintillation detectors. An optical element was made from the grown crystal, and its optical transmission in the wavelength range of 200-800 nm was studied.*

*Keywords: stilbene, crystal growth, solutions, organic single crystals, organic scintillators.*

### Введение

Органические сцинтилляторы вследствие своей малой атомной массы и, как результат этого, низкой вероятности обратного рассеяния регистрируемых заряженных частиц, в отличие от неорганических, являются эффективными материалами для создания детекторов короткопробежных излучений ( $\alpha$ - и  $\beta$ -частицы и быстрые нейтроны) [1]. В то же время их важным достоинством является малое время высвечивания (~1 нс) [2,3]. Длина волны их излучения лежит вблизи максимума кривой спектральной чувствительности наиболее широко применяемых ФЭУ, благодаря чему объем сцинтиллятора может быть большим. Все это обуславливает важное значение органических сцинтилляторов для фундаментальных и прикладных исследований.

Сцинтилляционные детекторы на основе органических монокристаллов обладают большей прозрачностью для собственной флуоресценции, высоким спектральным разрешением и наибольшим световыходом в сравнении с жидкими, пластиковыми и поликристаллическими сцинтилляторами. По оптическому качеству (прозрачность) и наличию огранки методы выращивания кристаллов из растворов предпочтительнее расплавных способов [4]. Однако методы роста из растворов объёмных органических монокристаллов ещё слабо развиты, в связи с чем их развитие является актуальной научно-технической задачей.

Целью настоящей работы является разработка метода выращивания из раствора крупных монокристаллов транс-стильбена оптического качества с целью последующего исследования их спектров пропускания. Среди органических сцинтилляторов *транс-стильбен* обладает лучшими свойствами по отношению к разделению различных типов излучений [5], более устойчив к деградации от излучения в сравнении с *пара-терфенилом*, *нафталином* и *антраценом* [2]. В сравнении с *антраценом* *транс-стильбен* хотя и обладает несколько меньшим световым выходом, но зато длительность сцинтилляции у него значительно меньше (6.4 нс), что позволяет использовать его в тех экспериментах, где требуется регистрация очень интенсивного излучения [2].

### Экспериментальная часть

В качестве растворителей использовали толуол и анизол. Предварительно растворители были очищены с помощью перегонки в роторном испарителе. В ростовых экспериментах использовался как исходный *транс-стильбен* квалификации ОСЧ, так и перекристаллизованный в толуоле. Растворимость *транс-стильбена* исследовали методом определения доли сухого осадка при выпаривании насыщенного раствора. Выращивание кристаллов из низкотемпературных растворов проводили методом снижения температуры в кристаллизаторах объемом 1-2 л, оборудованных системой автоматического изменения

температуры (точность ее поддержания составляла  $\pm 0.02^\circ\text{C}$ ) и системой перемешивания раствора с возможностью плавной регулировки скорости вращения мешалки [6]. В связи с использованием агрессивных органических растворителей крышка кристаллизатора была изготовлена из капролона, а мешалка с ростовой платформой из алюминия.

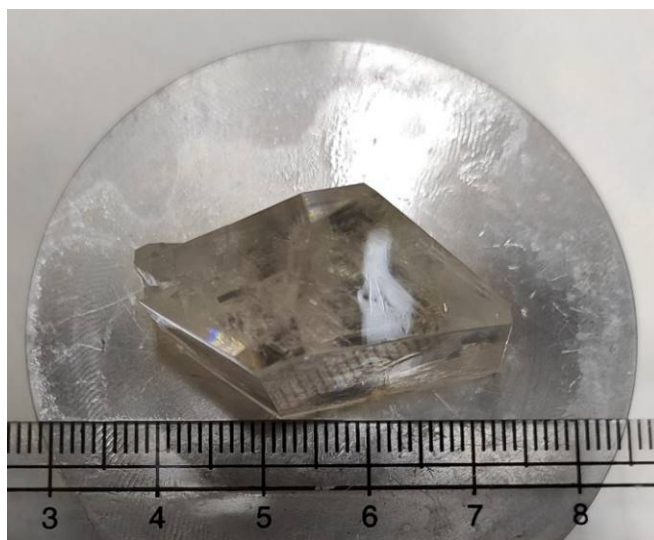
Для ростовых экспериментов затравочные кристаллы получали из пересыщенных растворов *транс*-стильбена в толуоле при комнатной температуре путем спонтанной кристаллизации. Раствор *транс*-стильбена в анизоле для выращивания монокристаллов выдерживался при температуре насыщения ( $T_{\text{нас}}$ ) в течение нескольких дней при постоянном перемешивании для достижения равновесного состояния. Затем раствор перегревали на  $10\text{--}15^\circ\text{C}$  выше температуры насыщения и фильтровали через фильтр Шотта. Полученный таким образом раствор заливался в прогретый кристаллизатор с заранее помещенной туда платформой с затравочным кристаллом, после чего осуществлялось охлаждение раствора до

температуры  $T \leq T_{\text{нас}}$ . Перед достижением равновесной температуры раствора наблюдается процесс частичного растворения поверхности затравочного кристалла. Управление температурным режимом осуществлялось при помощи термоконтроллера по ПИД-закону. По завершении ростового процесса платформа с кристаллом (рис. 1) извлекается из кристаллизационного стакана и выращенный монокристалл от нее отделяется.

Из полученного монокристалла *транс*-стильбена (рис. 1) для исследования оптического пропускания был вырезан оптический элемент размером  $5\text{ мм} \times 12\text{ мм} \times 17\text{ мм}$  (рис. 2а). Спектры поглощения монокристалла измеряли на автоматическом двулучевом спектрофотометре Cary 300 UV-Vis. На рис. 2б представлен спектр пропускания оптического элемента. Как видно, в УФ области до  $360\text{ нм}$  монокристалл совершенно не прозрачный, а интервале от  $400$  до  $800\text{ нм}$  пропускание кристаллического элемента *транс*-стильбена возрастает от  $65$  до  $97\%$ .

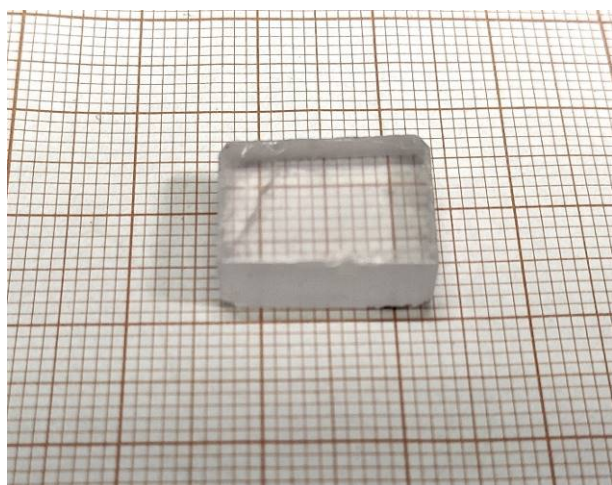


(а)

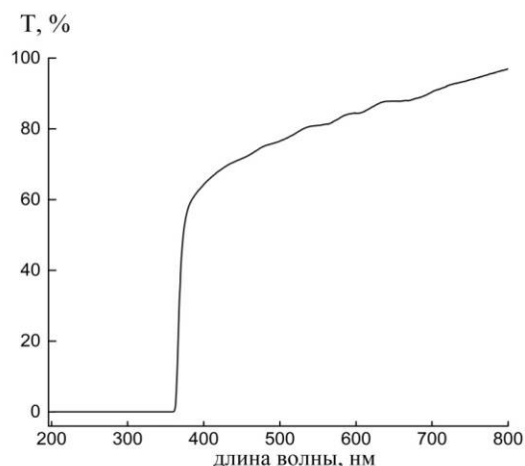


(б)

Рис. 1. Монокристалл *транс*-стильбена на ростовой платформе: а – вид сбоку; б – вид сверху.



(а)



(б)

Рис. 2. Оптический элемент на основе монокристалла *транс*-стильбена (а) и его спектр пропускания (б).

### Заключение

В результате проведенных экспериментов были определены эффективные органические растворители, модернизированы узлы кристаллизационной установки для работы с ними, изучена растворимость в используемых растворителях и подобраны условия роста, позволяющие получать крупные монокристаллы *транс*-стильбена из растворов. Изготовленный из выращенного монокристалла оптический элемент с размерами 5 мм × 12 мм × 17 мм характеризуется высоким оптическим пропусканием в видимом диапазоне. Габаритные размеры и качество оптического элемента позволяют в дальнейшем использовать его для исследования сцинтилляционных свойств с целью разработки детектора ионизирующего излучения.

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

### Список литературы

1. Дудник А.В., Андрущенко Л.А., Тарасов В.А., Курбатов Е.В. Детектор На Основе Монокристалла Активированного Паратерфенила И Кремниевого Фотоэлектронного Умножителя // Приборы И Техника Эксперимента. – 2015. No. 2. – P. 41–46.
2. Birks J.B., Firk F.W.K. The Theory and Practice of Scintillation Countin // Physics Today. – 1965. – V. 18, No. 8. – P. 60–60.
3. Красовицкий Б. М. Б.Б.М. Органические люминофоры. 2nd ed. Москва: Химия, – 1984. 336 p.
4. Carman M.L., Glenn A.M., Mabe A.N., Becchetti F.D., Payne S.A., Zaitseva N.P. Solution growth of a deuterated trans-stilbene crystal for fast neutron detection // Journal of Crystal Growth. – 2018. – V. 498. – P. 51–55.
5. Zaitseva N.P., Newby J., Hamel S., Carman L., Faust M., Lordi V., Cherepy N.J., Stoeffl W., Payne S.A. Neutron detection with single crystal organic scintillators // Hard X-Ray, Gamma-Ray, and Neutron Detector Physics XI. - 2009. - V. 7449. – P. 744911.
6. Маноменова В.Л., Степнова М.Н., Гребенев В.В., Руднева Е.Б., Волошин А.Э. Рост монокристаллов  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и исследование их некоторых свойств // Кристаллография. – 2013. – V. 58, No. 3. – P. 505–509.

УДК 548.55, 543.422.8

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

**РОСТ И СТРУКТУРА МОНОКРИСТАЛЛА  $Rb_2CoCl_4 \cdot 2H_2O$** 

Матвеева Диана Сергеевна – аспирант, инженер ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, 119333, Россия, Москва, Ленинский проспект, 59; matveeva.d@crys.ras.ru.

Коморников Владимир Андреевич – к.х.н., старший научный сотрудник ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН;

Сорокина Наталия Ивановна – д.х.н., ведущий научный сотрудник ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН; Волошин Алексей Эдуардович – д.ф.-м.н., зам. директора по научной работе ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.

*Работа посвящена получению монокристаллов дигидрата двойного хлорида рубидия-кобальта и исследованию их структуры. Кристаллы получены методом медленного снижения температуры насыщенного водного раствора. Полученные кристаллы исследованы комплексом дифракционных рентгеновских методов. Фазовый состав кристаллов контролировали методом порошкового рентгенофазового анализа. Структура кристаллов  $Rb_2CoCl_4 \cdot 2H_2O$  исследована методом рентгеноструктурного анализа. Установлено, что кристалл  $Rb_2CoCl_4 \cdot 2H_2O$  относится к триклинной сингонии с параметрами: пр. гр.  $P\bar{1}$ ,  $a=5.5924(10)$  Å,  $b=6.4776(7)$  Å,  $c=6.9901(6)$  Å,  $\alpha=65.244(10)^\circ$ ,  $\beta=87.698(11)^\circ$ ,  $\gamma=84.685(12)^\circ$ ,  $V=228.96(6)$  Å<sup>3</sup>,  $Z=2$ .*

*Ключевые слова: рост кристаллов, водорастворимый кристалл, хлориды, структурный анализ.*

**GROWTH AND STRUCTURE OF  $Rb_2CoCl_4 \cdot 2H_2O$  SINGLE CRYSTAL**

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

Federal Research Centre "Crystallography and Photonics", Russian Academy of Sciences, Leninskii pr-t 59, 119333 Moscow, Russia

*The work is devoted to obtaining monocrystals of rubidium-cobalt double chloride dehydrate and studying their structure. The crystals were obtained by slowly lowering the temperature of a saturated aqueous solution. The resulting crystals were studied by a complex of X-ray diffraction methods. The phase composition of the crystals was controlled by powder X-ray phase analysis. The structure of  $Rb_2CoCl_4 \cdot 2H_2O$  crystals was studied by X-ray diffraction analysis. It has been established that the  $Rb_2CoCl_4 \cdot 2H_2O$  crystal belongs to the triclinic crystal system with the following parameters: sp. gr.  $P\bar{1}$ ,  $a=5.5924(10)$  Å,  $b=6.4776(7)$  Å,  $c=6.9901(6)$  Å,  $\alpha=65.244(10)^\circ$ ,  $\beta=87.698(11)^\circ$ ,  $\gamma=84.685(12)^\circ$ ,  $V=228.96(6)$  Å<sup>3</sup>,  $Z=2$ .*

*Key words: crystal growth, water-soluble crystal, chlorides, structural analysis.*

**Введение**

С развитием космических технологий прослеживается мировая тенденция внедрения методов и средств гиперспектральной съемки в сфере аэрокосмического мониторинга земной поверхности [1]. Необходимыми элементами для приборов гиперспектральной съемки являются зонные фильтры, прозрачные в необходимых областях спектра, причем пропускание в нецелевых областях спектра должно быть максимально подавлено. В качестве таких зонных фильтров могут быть использованы кристаллы переходных металлов [2]. Одним из примеров таких материалов является кристалл  $K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  (KCSH), относящийся к семейству солей Туттона. Данный кристалл обладает пропусканием около 80% на длинах волн  $\lambda=240-290$  нм и имеет окно прозрачности в районе  $\lambda=710$  нм [3]. Такие спектральные характеристики кристалла KCSH обусловлены наличием в его структуре иона  $Co^{2+}$  с электронной конфигурацией  $d^7$  в октаэдрическом поле молекул воды [4].

Для расширения сферы применения кристаллов солей кобальта необходимо исследовать возможность смещения полосы пропускания в ту или иную область спектра. Влияние на координационное окружение иона  $Co^{2+}$  в составе кристалла представляется наиболее действенным методом изменить спектральные характеристики кристалла. Доступным способом

достижения данной цели является изменение лигандного состава ближнего координационного окружения атомов кобальта в кристаллической структуре без изменения симметрии этого координационного окружения. Оптимальным для этого является ион  $Cl^-$ , так как он, как и вода, относится к лигандам слабого поля, то есть не меняет симметрию координационного окружения. По силе связывания с центральным комплексообразующим атомом ( $Co^{2+}$ )  $H_2O$  и  $Cl^-$  между собой близки, то есть способны вступать в конкурирующее взаимодействие с образование комплексных ионов смешанного лигандного состава.

Особый интерес вызывает кристалл дигидрата двойного хлорида рубидия-кобальта  $2RbCl \cdot CoCl_2 \cdot 2H_2O$  ( $Rb_2CoCl_4 \cdot 2H_2O$ ). Согласно работе [5] данный кристалл относится к триклинной сингонии, пространственная группа симметрии  $P\bar{1}$ . Структура кристалла состоит из октаэдров  $[Co(H_2O)_2Cl_4]$  и отдельных ионов  $Rb^+$ . Однако, стоит обратить внимание, что представленные данные и выводы в этой работе были получены в ходе исследования фазовых равновесий в многокомпонентных системах. В связи с этим, данные результаты следует воспроизвести на монокристаллических образцах.

Таким образом, целью настоящей работы является получение кристалла  $Rb_2CoCl_4 \cdot 2H_2O$  и определение его структурных параметров.



### Экспериментальная часть

В настоящей работе использовали следующие реактивы: хлорид рубидия  $\text{RbCl}$  марки «осч» (ТУ 6-09-4738-79) без дополнительной очистки и гексагидрат хлорида кобальта  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  марки «ч» (ГОСТ 4525-77) с дополнительной очисткой методом перекристаллизации.

Рост монокристаллов соединения  $\text{Rb}_2\text{CoCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  проводили методом программируемого снижения температуры насыщенного водного раствора. Для приготовления маточного раствора исходные реактивы  $\text{RbCl}$  и  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в соотношении 42.2:57.8 % масс. соответственно растворяли в тридистиллированной воде. Для получения затравочных кристаллов отбирали ~5 мл раствора и упаривали до получения кристаллов. Процесс роста протекал в стеклянном кристаллизаторе с затравкой, расположенной на открытой неподвижной платформе при реверсивном перемешивании. Контроль температуры осуществлялся с помощью программируемого ПИД-регулятора.

Контроль фазового состава выращенного кристалла проводили методом порошкового рентгенофазового анализа (РФА). РФА размолотых в порошок монокристаллических образцов выполняли при комнатной температуре на настольном рентгеновском дифрактометре Miniflex 600 (Rigaku, Япония) ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение, непрерывный режим съемки со скоростью 1 град/мин, величина шага  $0.02^\circ$ , в интервале углов  $2\theta$   $10-60^\circ$ , неподвижный образец, на воздухе).

Полученный кристалл  $\text{Rb}_2\text{CoCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  исследовался методом рентгеноструктурного анализа. Для эксперимента кристаллическим образцам придавалась

сферическая форма диаметром не более 0.3 мм. Интенсивности дифракционных отражений монокристаллов измерялись при температуре 295 К на рентгеновском дифрактометре XtaLAB Synergy R, DW system, HyPix-Arc 150 (Rigaku Oxford Diffraction). Полученные экспериментальные данные обрабатывались с помощью программы CrysAlisPro [6]. Кристаллографические расчеты (ввод поправки на аномальное рассеяние, учет поглощения, усреднение эквивалентных по симметрии отражений) осуществляли с использованием комплекса программ JANA2006 [7]. Координаты атомов рубидия, кобальта, хлора и кислорода находились методом charge flipping с помощью программы Superflip [8].

### Результаты и обсуждения

Рост кристалла  $\text{Rb}_2\text{CoCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  проводили на неподвижной открытой платформе с точечной затравкой и реверсивным перемешиванием путем снижения температуры по ПИД-закону. Процесс осуществлялся в температурном интервале  $42-36^\circ\text{C}$  в течении 12 суток, объем раствора составил 350 мл. Благодаря высокой растворимости исходных химических соединений полученный маточный раствор обладал весьма интенсивной окраской, что делало практически невозможным визуальный контроль процесса роста кристалла и корректировки скорости снижения температуры. Это привело к тому, что в процессе роста, помимо целевого кристалла, в кристаллизаторе образовывались дополнительные «паразитные» кристаллы. Примеры полученных монокристаллов представлены на рисунке 1.

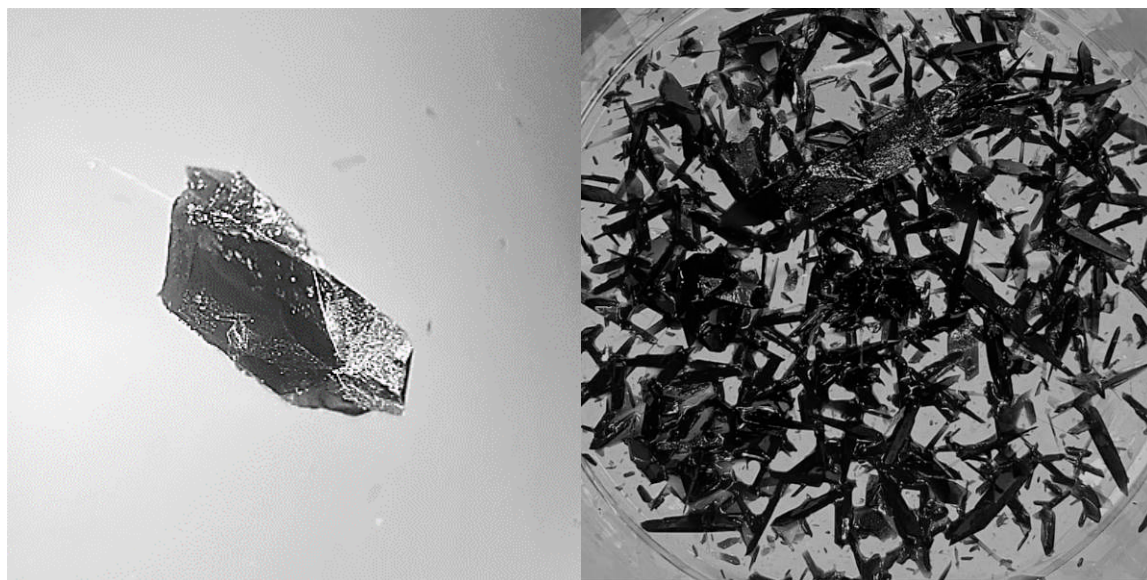


Рис 1. Полученные монокристаллы  $\text{Rb}_2\text{CoCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Слева – целевой кристалл, справа – «паразитные» кристаллы. Цвет полученных монокристаллов насыщенно-фиолетовый

Для подтверждения фазового состава полученного кристалла проводили РФА. Результат анализа показал наличие чистой фазы  $\text{Rb}_2\text{CoCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Соответствующая рентгенограмма приведена на рисунке 2. Методом рентгеноструктурного анализа уточнена кристаллическая структура монокристалла  $\text{Rb}_2\text{CoCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Поиск элементарной ячейки в исследуемом монокристалле при температуре 293К

завершился выбором триклинной ячейки с параметрами:  $a=5.5924(10) \text{ \AA}$ ,  $b=6.4776(7) \text{ \AA}$ ,  $c=6.9901(6) \text{ \AA}$ ,  $\alpha=65.244(10)^\circ$ ,  $\beta=87.698(11)^\circ$ ,  $\gamma=84.685(12)^\circ$ ,  $V=228.96(6) \text{ \AA}^3$ , что позволило проиндексировать не более 52% измеренных рефлексов. Получение структурных данных для кристалла  $\text{Rb}_2\text{CoCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в настоящей работе осложнялось двойникованием полученных образцов.

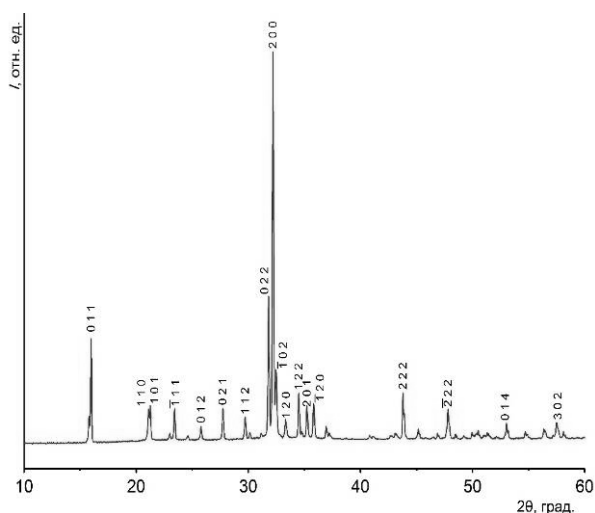


Рис 2. Результат рентгенофазового анализа выращенного кристалла  $Rb_2CoCl_4 \cdot 2H_2O$

Структура кристалла образована комплексными ионами  $[Co(H_2O)_2Cl_4]^{2-}$  и катионами  $Rb^+$ . Комплексные ионы не имеют обобщенных вершин или ребер, т.е.

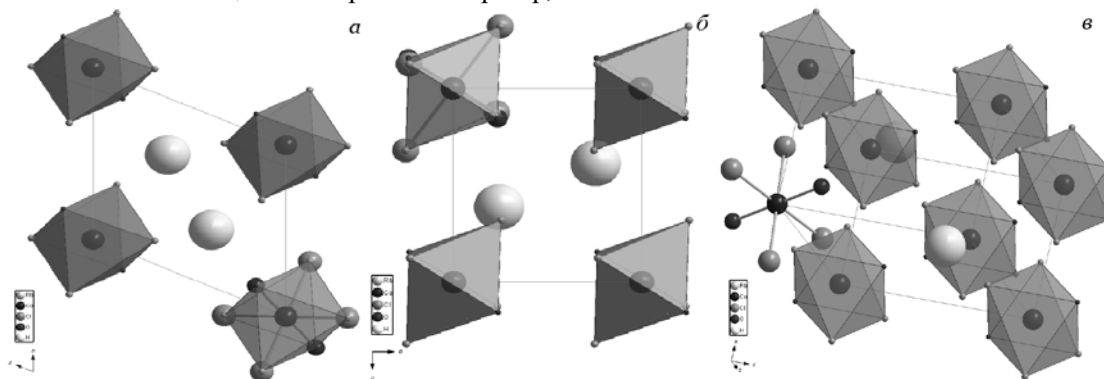


Рис 3. Проекция полиэдров  $[Co(H_2O)_2Cl_4]$  в структуре  $Rb_2CoCl_4 \cdot 2H_2O$  в направлении  $a$  ( $a$ ), в направлении  $b$  ( $b$ ) и на плоскость  $(1\ 2\ 0)$  ( $v$ ). Показано взаимное расположение молекул воды и  $Cl^-$  в координационном окружении иона  $Co^{2+}$

### Заключение

Методом снижения температуры насыщенного водного раствора получен кристалл  $Rb_2CoCl_4 \cdot 2H_2O$ , которому свойственно двойникование. Исследована его структура. Кристалл относится к триклинной сингонии, пространственная группа  $P\bar{1}$ . Планируется продолжить изучение фазообразования в системе  $RbCl - CoCl_2 \cdot 2H_2O - H_2O$  с целью получения более совершенных и достаточно больших по размеру монокристаллов  $Rb_2CoCl_4 \cdot 2H_2O$ .

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

### Список литературы

1. Виноградов А. Н., Егоров В. В., Калинин А. П., Мельникова Е. М., Родионов А. И., Родионов И. Д. Линейка гиперспектральных сенсоров оптического диапазона. – Препринт ИКИ РАН. Пр-2176. М.: ИКИ РАН, 2015 – С. 16.
2. Маноменова В.Л., Руднева Е.Б., Волошин А.Э. Кристаллы простых и сложных сульфатов никеля и кобальта как оптические фильтры для приборов

обособлены друг относительно друга. Координационный полиэдр ионов  $Co^{2+}$  – октаэдр, образованный четырьмя ионами  $Cl^-$  и двумя молекулами воды, причем молекулы воды расположены друг относительно друга в трансположении. На рисунке 3 представлены различные проекции полиэдров  $[Co(H_2O)_2Cl_4]$  в структуре  $Rb_2CoCl_4 \cdot 2H_2O$ . Двойникование кристаллов является прежде всего следствием использования реактивов недостаточной чистоты и программы снижения температуры, далекой от оптимальной. Помимо этого, выбранный состав раствора тоже может не быть оптимальным для получения качественных кристаллов. Эти обстоятельства обуславливают необходимость дальнейших исследований и прежде всего изучение фазообразования в системе  $RbCl - CoCl_2 \cdot 2H_2O - H_2O$ . Ещё одной причиной, обуславливающей необходимость дальнейших исследований, является то, что в литературе нет информации о спектральных характеристиках кристалла  $Rb_2CoCl_4 \cdot 2H_2O$ , изучение которых требует достаточно больших по размеру кристаллов.

солнечно-слепой технологии // Успехи химии. – 2016. – №85(6) – С. 586.

3. Маноменова В.Л. «Рост, структура и свойства кристаллов простых и сложных сульфатов никеля и кобальта». Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. Москва, 2013. – С. 200.

4. Маноменова В.Л., Руднева Е.Б., Волошин А.Э. Кристаллы простых и сложных сульфатов никеля и кобальта как оптические фильтры для приборов солнечно-слепой технологии // Успехи химии. – 2016. – №85(6) – С. 599.

5. Chr.Balarew, St.Tepavitcharova, Double salts formation in the systems  $MX-MeX_2-H_2O$  ( $M = K, NH_4, Rb, Cs$ ;  $Me = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu$ ;  $X = Cl, Br$ ), Monatsh. f. Chemie. – 2003. – №134 – С. 729.

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

7. Petricek, V.; Dusek, M.; Palatinus, L. Crystallographic Computing System JANA2006: General Features. Z. Kristallogr. – 2014. – С. 229, 345–352.

8. Palatinus, L. Ab Initio Determination of Incommensurately Modulated Structures by Charge Flipping in Superspace. Acta Crystallogr. A. – 2004. С. 60, 604–610.

УДК 532.135

Никишин Д.В.

## ПРИМЕНЕНИЕ ПОРОШКОВОЙ ДИФРАКТОМЕТРИИ И МАЛОУГЛОВОГО РЕНТГЕНОВСКОГО РАССЕЯНИЯ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ НЕФТЯНЫХ СИСТЕМ

Никишин Денис Васильевич, аспирант E-mail: nikishin@mirea.ru

МИРЭА – Российский технологический университет, 119454, Москва, проспект Вернадского, 78

*Рассматривается вопрос исследования нефтяных систем методами порошковой дифрактометрии и малоуглового рентгеновского рассеяния, в том числе и с применением синхротронного излучения. Проведен поисковый эксперимент по изучению условий влияния механохимической активации прямогонного мазута на его реологические свойства и структурные параметры. Показано, что увеличение интенсивности воздействия приводит к более выраженному изменению реологических характеристик мазута за счет изменения функции распределения размеров частиц дисперсной фазы.*

**Ключевые слова:** порошковая дифрактометрия, малоугловое рассеяние, нефть и нефтепродукты, вязкость, синхротронное излучение.

## THE USE OF POWDER DIFFRACTOMETRY AND SMALL-ANGLE X-RAY SCATTERING TO STUDY OIL SYSTEMS

Nikishin D.V.

MIREA – Russian Technological University, Moscow, Russian

*The issue of studying oil systems by methods of powder diffractometry and small-angle X-ray scattering, including the use of synchrotron radiation, is considered. A search experiment was conducted to study the conditions of the influence of mechanochemical activation of straight-run fuel oil on its rheological properties and structural parameters. It is shown that an increase in the intensity of exposure leads to a more pronounced change in the rheological characteristics of fuel oil due to a change in the particle size distribution function of the dispersed phase.*

**Keywords:** powder diffractometry, small-angle scattering, oil and petroleum products, viscosity, synchrotron radiation.

### Введение

Нефтяное сырье – энергетическая и сырьевая основа мировой промышленности. С каждым годом внимание к изучению нефтяных дисперсных систем (НДС) неуклонно возрастает. В связи с увеличением доли тяжелого нефтяного сырья в добыче, транспортировке и переработке особый интерес представляют способы воздействия на такое сырье с целью улучшения их свойств. Одним из таких методов может являться механохимическая активация. Для понимания влияния различного вида обработки на качество сырья необходимо знание процессов, проходящих в системе, и ее основных характеристик.

Нефтяное сырье представляет собой коллоидную систему, свойства которой зависят от характеристик содержащейся в ней дисперсной фазы. Последняя представлена сложными структурными единицами (ССЕ), ядрами которой являются асфальтены – наиболее высокомолекулярные компоненты нефтяной системы. Асфальтены нефти, как самые высокомолекулярные соединения, склонны в растворах к агрегации, следствием чего – образование надмолекулярных структур дисперсной фазы. Именно поэтому изучение коллоидных систем сопровождается определением размеров частиц дисперсной фазы разного уровня агрегации, для измерения чего применяют различные косвенные методы, такие как, седиментация или вискозиметрия, и прямые методы – ядерная магнитная релаксация, фотокорреляционная спектроскопия. Для изучения асфальтенов наиболее эффективным представляются дифрактометрические методы, в частности, с

использованием рентгеновского излучения (дифрактометр, синхротрон) – относительно доступные (дифрактометр), надежные, информативные, высокоскоростные (синхротрон), и метод малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) с применением дифрактометра или синхротрона. Однако количество работ по изучению сырых нефтей и нефтепродуктов методом порошковой рентгеновской дифракции и МУРР весьма мало, причем в подавляющем большинстве случаев информация ограничивается модельными растворами асфальтенов. Такой подход достоверно не отражает истинного агрегирования высокомолекулярных компонентов в поликомпонентной нефтяной системе. В связи с этим цель работы – критический обзор литературы по применению рентгеновской дифрактометрии и малоуглового рентгеновского рассеяния совместно с собственными результатами изучения нефтяных систем до и после механоактивационного воздействия.

### Результаты работы и их обсуждение

Структура выделенных из нефти асфальтенов характеризуется наличием алифатических цепочек разной длины и степени разветвленности, конденсированных и изолированных циклопарафиновых звеньев и циклических ароматических структур [1]. Асфальтены являются основой ССЕ, размер, структура и состав которых определяют реологические и физико-химические свойства всей НДС. ССЕ обладают трехмерной структурой, которая формируется из ароматических полициклических монослоев асфальтенов. Еще в 1961

году Т. Йеном была предложена пачечная модель асфальтенов на основе результатов методов рентгеновской дифракции: наличие кристаллической структуры с пачками из 4-5 слоев конденсированных циклов диаметром 0.9-1.7 нм., находящихся на расстоянии друг от друга 0.36 нм. Расстояние между ориентированных цепных алифатических групп у асфальтенов составляет в среднем 0.57 нм [2].

Дифрактограмма асфальтенов характеризуется наличием трех характерных пиков (рис. 1), по которым соответственно определяют такие характеристики структуры как

- расстояние между ароматическими слоями –  $d_m = \frac{\lambda}{2\sin\theta_{002}}$  (1) (002 гало – 002 band);

- расстояния между алифатическими цепями или циклами –  $d_r = \frac{\lambda}{2\sin\theta_\gamma}$  (2) ( $\gamma$ -гало –  $\gamma$ -band);

- средний диаметр ароматических слоев –  $L_a = \frac{1.84\lambda}{\omega\cos\theta_{10}}$  (3) (10 гало – 10 band);

- «средняя высота асфальтенового скопления» –  $L_c = \frac{0.9\lambda}{\omega\cos\theta_{002}}$  (4) (002 гало – 002 band;  $\omega$  – ширина пика на половине высоты);

- среднее число атомов углерода на ароматическую структуру –  $C_{au} = \frac{L_a + 1.23}{0.65}$  (5);

- среднее число ароматических колец в слое –  $R_a = \frac{L_a}{2.667}$  (6);

- среднее число ароматических слоев в кластере –  $M = \frac{L_c}{d_m} + 1$  (7);

- степень конденсированности –  $f_k = \frac{A_{002}}{A_{002} + A_\gamma}$  (8) ( $A_{002}$  – интегральная интенсивность пика 002;

$A_\gamma$  – интегральная интенсивность пика  $\gamma$ ).

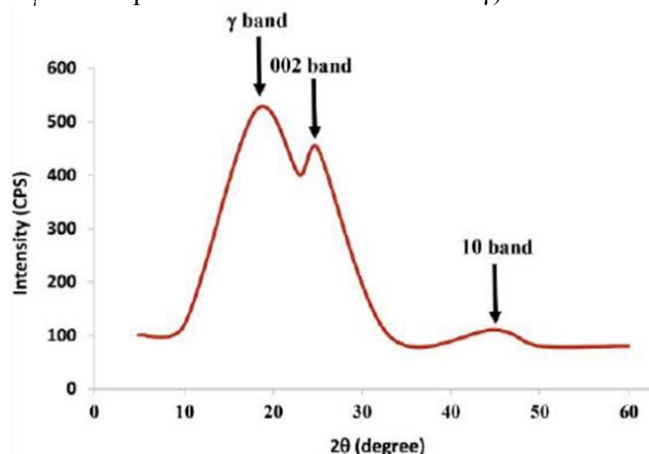


Рисунок 1. Модельная дифрактограмма асфальтенов [3].

Кроме того, по интенсивности дифракционных пиков рассчитывают кристаллическую структуру поликристаллических асфальтенов.

В работе [2] показано, что структурные параметры асфальтеновой фракции нефти могут варьироваться в широких пределах: межплоскостное расстояние  $d_m$ , Å может составлять от 3.560 до 3.678 Å, межплоскостное расстояние  $d_r$ , Å – от 4.550 до 5.040 Å, степень конденсированности ( $f_k$ ) – от 0.21 до

0.40. Показано [3], что более высокомолекулярные подфракции асфальтенов являются более плотно упакованными ( $d_{002} = 3.6 - 3.7$  Å) по сравнению с низкомолекулярными подфракциями ( $d_{002} = 3.72 - 3.87$  Å, расстояния между насыщенными алифатическими цепями колеблется в диапазоне от 4.58 до 5.00 Å, а между ароматическими слоями – от 3.50 до 3.57 Å, степень конденсированности ( $f_k$ ) изменяется в широких пределах от 0.196 до 0.409. Диапазоны полученных структурных параметров различных асфальтенов в двух разных работах хорошо согласуются друг с другом. В исследовании [4] приводятся данные о структурных параметрах асфальтенов нефти до и после механохимического воздействия на нефть. Высота укладки ароматических слоев ( $L_c$ ) уменьшается по мере увеличения «жесткости» воздействия (добавки в нефть интенсифицируют протекание процесса обработки), что свидетельствует о нарушении первоначальной структуры асфальтенов. При этом, диаметр ароматического слоя ( $L_a$ ) увеличивается, как и степень конденсированности ( $f_k$ ) выделенных асфальтенов.

На рис. 2 представлен фрагмент дифрактограммы асфальтенов прямогонного мазута. Измерения были выполнены на лабораторном дифрактометре с медным анодом в диапазоне углов от 2.5 до 80°. Шаг сканирования составлял 0.02°.

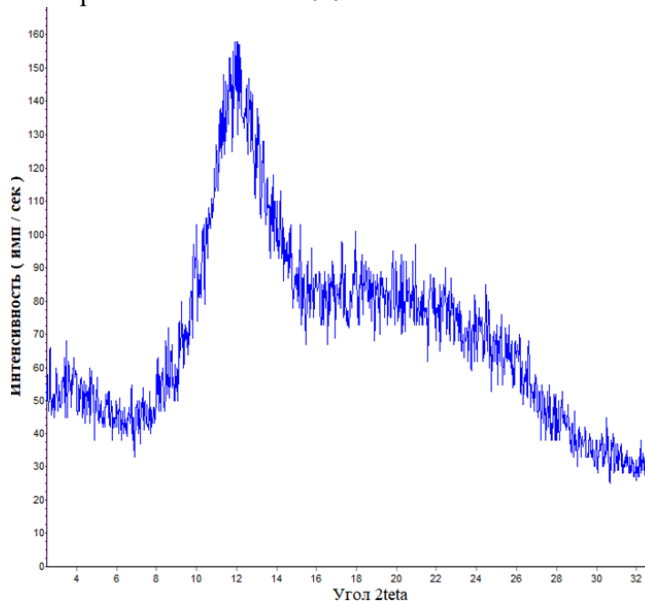


Рисунок 2. Фрагмент дифрактограммы асфальтенов прямогонного мазута.

На дифракционной картине присутствуют два диффузных отражения: ярко выраженное в интервале углов  $2\theta=10-16^\circ$  с  $2\theta_{max}=12^\circ$  (межплоскостное расстояние  $d=7.36$  Å) и сильно размытое в интервале углов  $2\theta=16-36^\circ$  (межплоскостные расстояния  $d=5.53-2.49$  Å). Сравнение рис. 1 и рис. 2 свидетельствует о возможности соотнесения второго гало (рис.2) с 002 band (рис. 1), основываясь на котором можно провести оценочные расчеты: расстояние между алифатическими цепями 4.944 Å, а между ароматическими слоями – 3.639 Å. Однако на модельной дифрактограмме (рис. 1) отсутствует

«гало» аморфной фазы при  $2\theta_{\max}=12^\circ$ , идентификация которого затруднена из-за отсутствия подобного диффузного пика на дифрактограммах нефтепродуктов, представленных в литературе. Необходимо отметить, что  $d=7.36 \text{ \AA}$  характеризует расстояния между цепями гомологов парафинов.

Заметим, что в литературе полностью отсутствует информация по применению синхротронного излучения для изучения асфальтенов нефти, а съемка на синхротроне позволит существенно уменьшить количество используемого образца (выделение асфальтенов требует больших затрат растворителей) с уменьшением ширины дифракционных пиков и увеличением их разрешения, уменьшением уровня фона и отношения интенсивность пика/интенсивность фона.

Традиционный упрощенный подход к использованию метода МУРР для исследования процессов агрегации асфальтенов, а именно, выделение и очистка асфальтенов и исследование их в виде толуольного раствора может приводить к результатам, которые не имеют прямого отношения к процессам агрегации в сырых нефтях и нефтепродуктах. Применение метода МУРР для изучения сырых нефтей и нефтепродуктов не только повышает информативность данных, но также позволит более корректно изучить дисперсную фазу в образцах нефтей или нефтепродуктов.

В работе [5] предложен способ прямого анализа агрегации дисперсных частиц в сырых нефтях и нефтепродуктах методом МУРР в приближении двух слабозаимодействующих систем, в качестве которых выступали дисперсионная среда и дисперсная фаза. Предполагалось, что вклад дисперсионной среды в рассеяние ничтожен. Авторами показано, что распределение размеров дисперсной фазы в различных образцах нефтяного сырья значительно отличается друг от друга, однако усредненные значения структурной и дисперсных характеристик частиц слабо отличаются друг от друга.

Авторами статьи [6] применен метод МУРР (синхротронное излучение, линия пучка SAXS1; LNLS;  $0.05\text{-}2.85 \text{ nm}^{-1}$ ;  $\lambda=1.488 \text{ \AA}$ ) для изучения сырых нефтей, в результате чего показано, что асфальтены с размерами в несколько нанометров образуют фрактальные агрегаты с более крупными размерами, которые определяют реологические свойства нефти. Выявлены различия между образцами нефти, хотя формы рассеяния для двух образцов нефти похожи. Размер агрегатов варьировался от 2.5 до 5.0 нм, что свидетельствует об уникальности базовых единиц для каждого образца. Информация о втором уровне организации изучаемых систем с радиусами инерции более 90 нм была ограничена из-за диапазона эксперимента.

Основным источником интенсивности малоуглового рассеяния в сырой нефти являются асфальтены (n-C<sub>7</sub>) [7]. Метод МУРР применен для изучения влияния содержания асфальтенов и температуры испытания на реологические и коллоидные свойства тяжелого вакуумного остатка

нефти для образцов нефтепродукта с разным содержанием асфальтенов и для образцов нефтяного сырья с одинаковым содержанием асфальтенов [8]. Показано, что с повышением температуры снижается вязкость образца. Интенсивность рассеяния увеличивалась с ростом концентрации асфальтенов и уменьшалась в области низких значений вектора рассеяния  $q$ , радиус инерции агрегатов асфальтенов также уменьшался от 41.1  $\text{\AA}$  до 32.7  $\text{\AA}$ . С другой стороны, при значениях  $q > 0.1$  спектры накладываются друг на друга, что свидетельствует об отсутствии структурных изменений в этой области.

На рис. 3 представлены полученные кривые распределения размеров частиц дисперсной фазы по данным МУРР (ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН; лабораторный малоугловой рентгеновский дифрактометр АМУР-К,  $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1.5418 \text{ \AA}$ ; одномерный детектор) прямогонного мазута (АО «Газпромнефть-МНПЗ») при разных условиях механохимической активации на аппарате «Донор-2» [9]: обработка при 50 °С, перепад давления 50 МПа, 5 циклов воздействия – мазут механоактивированный (1). Для интенсификации процесса механохимической активации прибегали к предварительной аэрации мазута в течение 20 мин с расходом газа 300 мл/мин – мазут механоактивированный (2). При данных условиях предварительной обработки газосодержание прямогонного мазута перед его активацией составляло 2.0 % об.

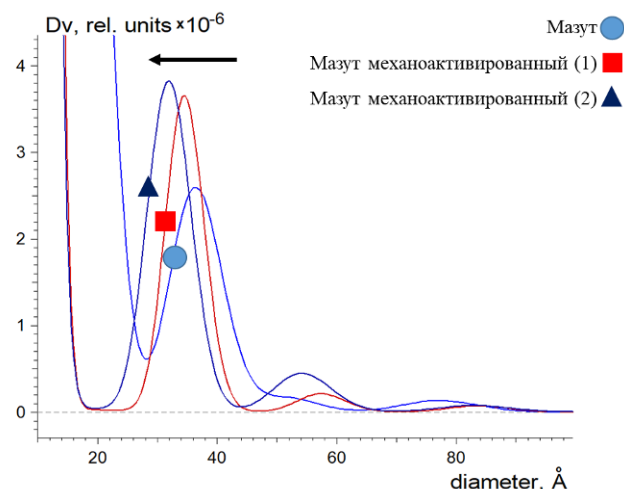


Рисунок 3. Кривые распределения размеров частиц дисперсной фазы в образцах мазута до и после механохимического воздействия.

Из рис. 3 видно, что кривая распределения частиц дисперсной фазы в мазуте после его механоактивации смещается в сторону меньших размеров, причем с увеличением «жесткости» воздействия, приводящего к более заметному снижению вязкости образцов, наблюдается более выраженное смещение функции. Так, при снижении вязкости образца с 397.5 сСт до 377.7 сСт наблюдается некоторое уменьшение размеров группы частиц с 2.8-4.6 нм до 2.6-4.4 нм. При снижении вязкости мазута до 340.5 сСт с увеличением интенсивности механохимической активации распределение группы частиц

претерпевает изменение размеров с 3.8-4.6 до 2.2-4.2 нм. Таким образом, механохимическая активация тяжелого нефтяного сырья приводит к изменению его вязкости путем влияния на размеры частиц дисперсной фазы НДС. Со снижением вязкости нефтяной системы уменьшаются размеры частиц ее дисперсной фазы, однако после воздействия на них наблюдается увеличение количества частиц с размерами от 4.4 до 6.6 нм.

Исследования по изучению влияния условий механоактивационной обработки на изменение свойств нефтяного сырья в литературе встречаются редко, причем результаты носят неоднозначный характер. Например, в работе [10] авторами также было показано неодинаковое влияние механоактивации на полидисперсное строение различных нефтяных остатков, включая мазут. Увеличение продолжительности ультразвуковой обработки (заметим, что в нашем случае другая обработка – гидродинамическая) приводило к полиэкстремальному характеру зависимости распределения частиц по размерам. Стоит отметить, что в этом случае применялась ультразвуковая обработка, а в нашем случае – гидродинамическая. Применение метода МУРР для изучения сырых нефтей и нефтепродуктов не только повышает информативность данных, но также позволяет более корректно изучить дисперсную фазу в образцах нефтей или нефтепродуктов.

#### Заключение

Применение порошковой дифрактометрии и малоуглового рентгеновского рассеяния в изучении нефтяных систем позволяет определять соответственно структурные параметры выделенных асфальтенов и функцию распределения частиц дисперсной фазы в нефтяном сырье. Это принципиально важно для исследования нефтяных дисперсных систем, что продемонстрировано в немногочисленных публикациях. Использование рентгеновской порошковой дифрактометрии асфальтенов нефти, представленное в данной работе, позволило лишь оценить расстояния между алифатическими цепочками и слоями упаковки асфальтенов из-за качества дифракционной картины. Обращение к синхротронному излучению, применение которого в данном аспекте полностью отсутствует в литературных источниках, позволит получить более качественные результаты. Метод МУРР для исследования НДС не только дополнил имеющуюся в литературе информацию о влиянии условий механохимической активации на изменение свойств нефтяного сырья, но и дал возможность установить влияние механохимической активации на распределение размеров частиц дисперсной фазы в мазуте, а отсюда и на его вязкость.

*Автор выражает благодарность д.х.н., в.н.с. Волкову Владимиру Владимировичу за проведение*

*испытаний образцов мазута на установке малоуглового рентгеновского рассеяния АМУР-К.*

#### Список литературы

1. Галимова, Г.А. Состав, свойства, структура и фракции асфальтенов нефтяных дисперсных систем / Г.А. Галимова, Т.Н. Юсупова, Д.А. Ибрагимов, И.Р. Якупов // Вестник технологического университета. 2015. Т. 18. № 20. С. 60-64.
2. Биктимирова, Т.Г., Хайрудинов, И.Р., Теляшев, Э.Г. Рентгенографические методы исследования нефтяных дисперсных систем и катализаторов. Уфа: Башк. энцикл., 2018. 124 с.
3. Sadeghtabaghi, Z. Introducing a Novel Approach for Oil-Oil Correlation based on Asphaltene Structure: X-ray Diffraction / A.R. Rabbani, A. Hemmatisarapardeh // Acta Geologica Sinica – English Edition. 2021. Vol. 95. P. 2100-2119. <https://doi.org/10.1111/1755-6724.14709>
4. Cui, J. Analysis of the viscosity reduction of crude oil with nano-Ni catalyst by acoustic cavitation / J. Cui, Z. Zhang, X. Liu, L. Liu, J. Peng // Fuel. 2020. Vol. 275. 117976. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117976>
5. Тузиков, Ф.В. Дисперсный состав коллоидных частиц в образцах тяжелых нефтей по данным малоугловой рентгеновской дифрактометрии / Ф.В. Тузиков, Ю.В. Ларичев, Л.С. Борисова, И.В. Кожевников, О.Н. Мартыанов // Нефтехимия. 2011. Т. 51. № 4. С. 291-295.
6. Padula, L. Role of Asphaltenes and Additives on the Viscosity and Microscopic Structure of Heavy Crude Oils / L. Padula, Lia B.S. Balestrin, N. Rocha, C. Carvalho, H. Westfahl, M.B. Cardoso, E. Sabadini, W. Loh // Energy & Fuels. 2016. Vol. 30. P. 3644-3651. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b02103>
7. Hoepfner, M.P. The Fractal Aggregation of Asphaltenes / M.P. Hoepfner, C.V.B. Favero, N. Haji-Akbari, H.S. Fogler // Langmuir. 2013. Vol. 29. P. 8799-8808. <https://doi.org/10.1021/la401406k>
8. Eyssautier, J. Organization of Asphaltenes in a Vacuum Residue: A Small-Angle X-ray Scattering (SAXS) – Viscosity Approach at High Temperatures / J. Eyssautier, I. Henaut, P. Levitz, D. Espinat, L. Barre // Energy & Fuels. 2012. Vol. 26. P. 2696-2704. <https://doi.org/10.1021/ef201412j>
9. Капцов, Владимир Васильевич. Гомогенизатор высокого давления для приготовления дисперсных систем медико-биологического назначения: автореферат дис. ... канд. техн. наук: 03.00.02 / Ин-т биофизики клетки РАН. Санкт-Петербург, 1996. 26 с.
10. Теляшев, И.Р. Влияние механоактивационной обработки на полидисперсное строение нефтяных остатков / И.Р. Теляшев, С.А. Обухова, Т.Г. Биктимирова, Э.Г. Теляшев // сб. науч. трудов «Нефтехимия и нефтепереработка». – Уфа: ИП НХП – БашНИИ НП, 2001. – С. 122-123.

УДК: 539.23, 539.266

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

## СТРУКТУРА ТОНКИХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК НАФИОНА И ПОЛИЛАКТОГЛИКОЛИДА НА ЖИДКИХ ПОДЛОЖКАХ ПО ДАННЫМ РЕНТГЕНОВСКОЙ РЕФЛЕКТОМЕТРИИ

Асадчиков Виктор Евгеньевич\*, доктор ф.-м. наук, главный научный сотрудник

Волков Юрий Олегович\*, кандидат ф.-м. наук, старший научный сотрудник

Рошин Борис Сергеевич\*, кандидат ф.-м. наук, старший научный сотрудник

Нуждин Александр Дмитриевич\*, младший научный сотрудник

\*Федерального научно-исследовательского центра «Кристаллография и фотоника» РАН, 119333 Россия, г. Москва, Ленинский проспект 59.

*В работе описаны результаты исследований структуры тонких полимерных пленок Нафiona (сополимера фторопласта) и полилактогликолида (ПЛГ) на жидких подложках методом рентгеновской рефлектометрии. Определено влияние щелочного состава подложки на структуру пленок Нафiona а также влияние концентрации и состава растворов полилактогликолида на структуру образованных ним на водной подложке полимерных пленок.*

*Ключевые слова: рентгеновская рефлектометрия, полимерные плёнки, Нафion, полилактогликоlid.*

## STRUCTURE OF THIN POLYMER FILMS OF NAFION AND POLYLACTOGLYCOLIDE ON LIQUID SUBSTRATES ACCORDING TO X-RAY REFLECTOMETRY DATA.

Asadchikov V.E., Volkov Yu.O., Roshchin B.S., Nuzhdin A.D.

Federal Scientific Research Center «Crystallography and Photonics» RAS, 119333 Moscow, Russia

*The paper describes the results of studies of the structure of thin polymer films of Nafion (a copolymer of fluoroplast) and polylactoglycolide (PLG) on liquid substrates by X-ray reflectometry. The effect of the alkaline composition of the substrate on the structure of Nafion films, as well as the effect of the concentration and composition of polylactoglycolide solutions on the structure of polymer films formed by it on an aqueous substrate, was determined.*

### Введение

Нафion является сополимером фторопласта. Как материал Нафion известен механической прочностью и химической устойчивостью. В его молекулярной структуре присутствует главная перфторуглеродная цепь и гидрофильные боковых цепи с сульфоновыми группами, благодаря чему Нафion имеет специфические амфифильные свойства [1]. Преимущественно его применяют для создания электролитических мембран. Ионная проводимость мембраны из Нафiona зависит от морфологии и локальной структуры плёнки [2]. Формирование пленок на модифицируемых жидких подложках позволяет регулировать параметры структуры [3].

Полилактогликоlid (ПЛГ) — алифатических полиэфир, сополимер молочной и гликолевой кислот. Широко известен как биосовместимый полимер, разлагается при контакте с тканями живого организма. Используется для решения различных задач и создания изделий в области медицины. Одно из перспективных применений — создание на его основе персонализированных тканеинженерных конструкций (ТИК), выполняющих роль трехмерного каркаса для заселения живой тканью [4]. Одним из подходов к изготовлению матриц для ТИК является метод антисольвентной 3D-печати, основанный на формировании полиэфирного матрикса при фазовом разделении полимерного раствора в органическом растворителе в процессе экстракции растворителя в окружающую водную среду [5]. Микроструктура матрикса будет

определяться кинетикой процессов фазового разделения и массопереноса, а макроструктура и форма заранее выбранной трехмерной моделью [6].

В данной работе кратко описаны результаты изучения влияния различных факторов на формирование структуры пленок на жидких подложках вышеуказанных полимеров с помощью метода рентгеновской рефлектометрии.

### Материалы и методы

Исследованные полимерные плёнки формировались во фторопластовой тарелке диаметром 100 мм, размещённой в камере с рентгенопрозрачными окнами [7] при фиксированной температуре  $T = 295$  К.

Для пленок Нафiona в качестве подложки использовались деионизованная вода и раствор NaOH (концентрация  $\approx 50$  ммоль/л,  $pH \approx 11.3$ ). Водно-спиртовой раствор Нафiona на основе изопропанола наносился на поверхность подложки капельным методом с помощью микролитрового мерного шприца в объёмах 50 и 100 мкл.

Для пленок полилактогликолида (ПЛГ) в качестве подложек использовалась дистиллированная вода. На основе PLGA 7502 (Purasorb Biochem BV) с характеристической вязкостью 0,2 дл/г и соотношением лактида к гликолиду 75:25, было приготовлено несколько серий растворов полилактогликолида (ПЛГ) с массовой концентрацией полилактогликолида 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 и 10 масс.%. Растворы первой серии готовились методом последовательных разбавлений 10%-го раствора в хлороформе. Во второй серии

последовательное разбавление производилось в тетрагликоле (ТГ). В третьей — количество полилактогликолида (ПЛГ) отмерялось индивидуально и растворялось в тетрагликоле (ТГ). Растворы так же наносились на поверхность подложки капельным методом с помощью микролитрового мерного шприца в объёмах 10 мкл и 20 мкл.

Исследования проводились методом рентгеновской рефлектометрии, который позволяет определить параметры структуры, характеризующейся неоднородностью диэлектрической проницаемости (пропорциональной плотности) по глубине. Путем анализа измеренной угловой зависимости коэффициента отражения рентгеновского излучения от исследуемой структуры и решения обратной задачи, возможно восстановить распределение плотности по глубине исследуемого объекта с нанометровым разрешением [8].

Измерения проводились в лаборатории рефлектометрии и малоуглового рассеяния ФНИЦ Кристаллография и фотоника РАН на лабораторном рентгеновском дифрактометре ДРШ с подвижной системой источник-детектор [9]. Преимущество данного прибора заключается в возможности исследования жидких образцов в сопоставимом с синхротронными станциями диапазоне порядков изменения коэффициента отражения. Кроме того, ввиду значительно меньшей яркости пучка по сравнению с синхротронными источниками, практически отсутствует радиационное повреждение исследуемых структур.

## Результаты

При нанесении Нафiona на поверхность деионизованной воды наблюдается «разреженный» слой толщиной около 3.5 нм, плотность которого на 15–25% ниже, чем у подложки. Это значит, что практически весь нанесённый Нафion поглощён подложкой и остался растворитель. Из литературы известно, что в водной среде Нафion формирует трубчатые мицеллы [1, 2], при этом гидрофильные сульфогруппы боковых цепей мономеров ориентированы вдоль каналов проводимости. Это приводит к эффекту «разбухания» мицелл с накоплением в них воды и последующим разматыванием мономеров Нафiona из мембраны в окружающий водный объём [10, 11].

На поверхности водного раствора NaOH слой Нафiona формирует плёнку толщиной  $\approx 2.7$  нм, и она не изменяется при увеличении количества полимера в ней. Интегральная плотность слоя Нафiona пропорциональна объёму нанесённого на поверхность полимера. Предполагается, что абсорбция ионов  $\text{Na}^+$  из объёма субфазы в гидрофильную область мономера приводит к перестроению гидрофильно-гидрофобного баланса мицелл в сторону «гидрофобизации». Это обеспечивает понижение степени гидратации мембраны и формирование плёнки с устойчивой

структурой. Восстановленные распределения электронной плотности описанных выше плёнок Нафiona представлены на рисунке 1.

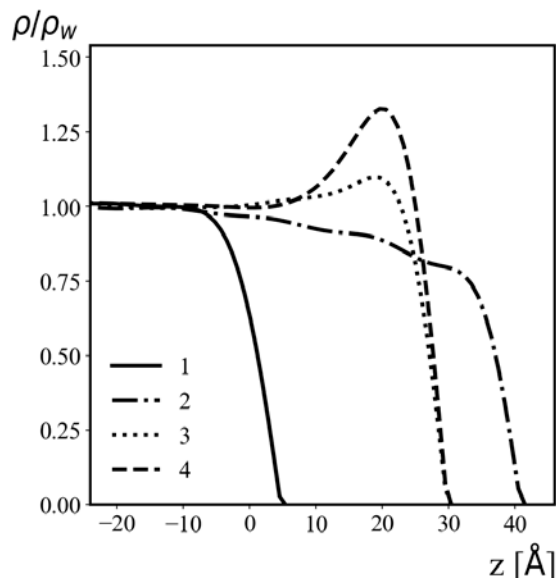


Рис. 1. Распределения электронной плотности по глубине  $\rho$ , нормированные на табличную плотность воды  $\rho_w = 0.333 \text{ \AA}^{-3}$ , для чистой субфазы с концентрацией NaOH 50 ммоль/л (1) и плёнок Нафiona, полученных нанесением 100 мкл раствора на поверхность деионизованной воды (2), 50 мкл (3) и 100 мкл (4) раствора на поверхность субфазы с концентрацией NaOH 50 ммоль/л.

Образование полимерной фазы из растворов полилактогликолида (ПЛГ) в хлороформе происходит при испарении растворителя в атмосферу без вовлечения в этот процесс водной фазы. На кривых отражения (рис. 2а) присутствуют периодические осцилляции, что указывает на наличие выраженной границы раздела между подложкой и поверхностным слоем. При 20 мкл ПЛГ формирует на поверхности плёнку толщиной порядка 50  $\text{\AA}$ , в структуре которой присутствуют два выраженных подслоя одинаковой толщины ( $\sim 25 \text{ \AA}$ ) и плотности ( $\sim 1.22\rho_w$ ) (рис. 2б), что согласуется с толщиной сечения и объемной электронной плотностью алифатической цепи ПЛГ. Плёнка, предположительно, сформирована двойным слоем молекул ПЛГ, ориентированных преимущественно вдоль плоскости поверхности, без проникновения фрагментов полимера в объём подложки.

Образование развитых полимерных структур в процессе фазового разделения растворов полилактогликолида (ПЛГ) в тетрагликоле (ТГ) проходит с образованием на границе раздела с водой геля слоя. Раствор ПЛГ в тетрагликоле формирует на поверхности плёнку толщиной 20–25  $\text{\AA}$ . При увеличении концентрации раствора ПЛГ до значений 7% пропорционально наблюдается увеличение плотности при сохранении толщины и структуры (рис. 3а,б).



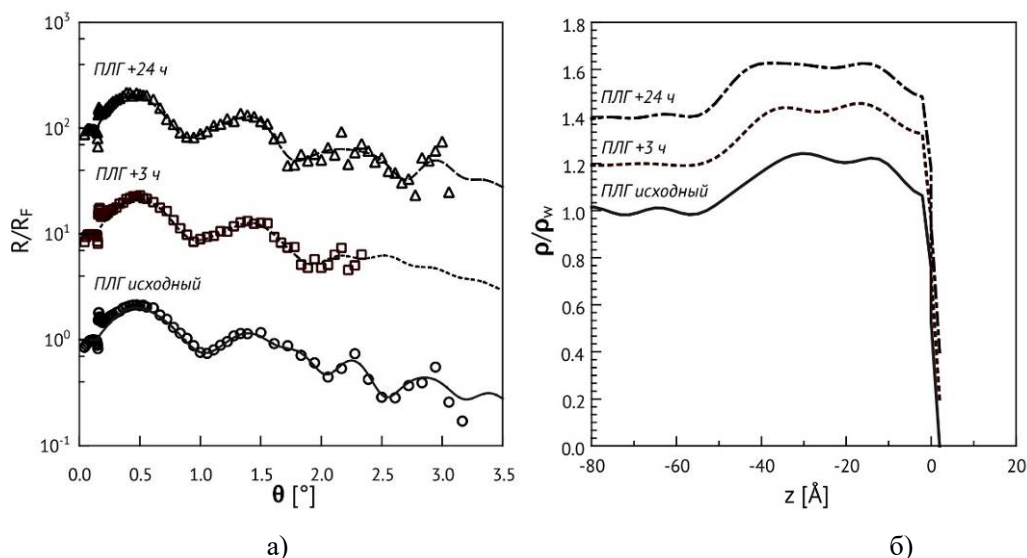


Рис. 2. Модули структурного фактора  $R/R_F$  (а) и распределения электронной плотности по глубине  $\rho$ , нормированные на табличную плотность воды  $\rho_w = 0.333 \text{ \AA}^{-3}$  (б), полученные для растворов полилактогликолида в хлороформе. Точки — экспериментальные данные, сплошные кривые — расчет. Для ясности профили смещены относительно друг друга на 0.1 по вертикальной оси.

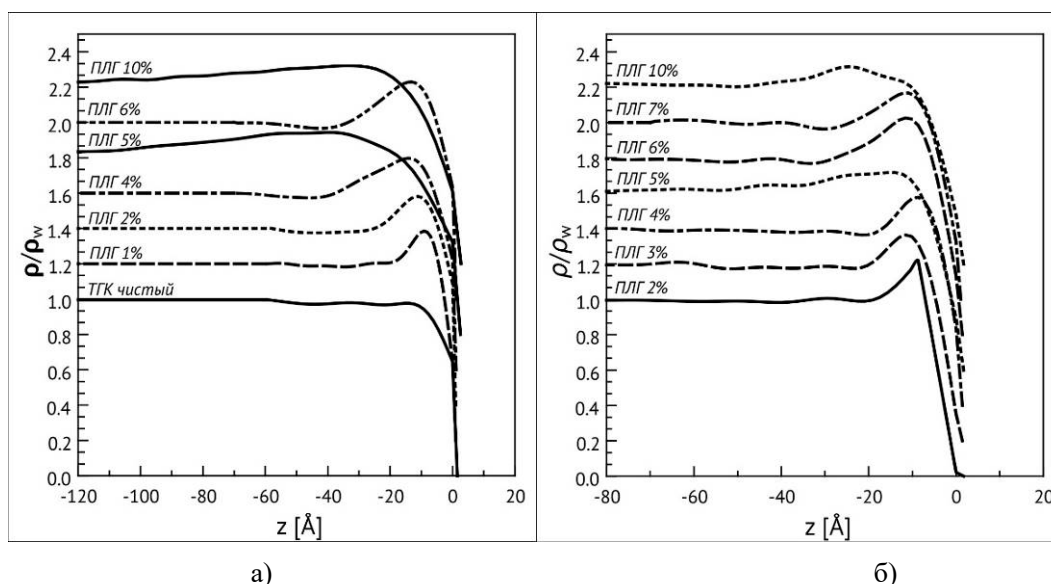


Рис. 3. Распределения электронной плотности по глубине  $\rho$ , нормированные на табличную плотность воды  $\rho_w = 0.333 \text{ \AA}^{-3}$ , рассчитанные для растворов полилактогликолида в тетрагликоле, приготовленных методом последовательных разбавлений (а) и на основе массового соотношения (б). Для ясности профили смещены относительно друг друга на 0.1 по вертикальной оси.

Профили распределения электронной плотности по глубине для пленок, полученных из 5% и 10%-ных растворов существенно отличаются от остальных. Плотность слоя перераспределяется по толщине на глубину 50-100  $\text{\AA}$ , пленка переходит в нестабильное состояние, часть полимерных цепей «проваливается» в объем подложки. Данный эффект воспроизводится при указанных концентрациях независимо от метода приготовления и количества нанесенного раствора. Вблизи массовой концентрации 5% ПЛГ это может объясняться формированием вокруг гидрофобных макромолекул ПЛГ устойчивой сольватной оболочки из растворителя, которая обеспечивает транспорт гидрофобных макромолекул в воду. Пороговая концентрационная зависимость может быть связана с критическим соотношением взаимодействий

макромолекула-растворитель. При этом транспорт индивидуальной макромолекулы вместе с диффундирующим в воду ТГ становится маловероятен. Так же установлено, что при формировании твердой структуры, дальнейший массообмен между раствором полимера и антирастворителем проходит через сплошной гидрофобный слой толщиной до 25  $\text{\AA}$ , затрудняющий диффузию антирастворителя в раствор. Однако, если учитывать результаты, полученные в работе [12], возможность такой диффузии полностью не исключена. Для исследования динамических процессов при формировании плёнок Нафiona и ПЛГ на воде в перспективе рассматривается возможность применения синхротронных установок.

За помощь в проведении исследований и интерпретации результатов выражается благодарность:

Бункину Н.Ф., Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, ул. Вавилова, 38, Москва, 119991

Тихонову А.М., Институт физических проблем им. П.Л. Капицы РАН, ул. Косыгина, 2 стр. 4, Москва, 119334

Попову В.К., Миронову А.В. и Степиной Н.Д., Федеральный научно-исследовательского центр «Кристаллография и фотоника» РАН, 119333 Россия, г. Москва, Ленинский проспект 59.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках проведения исследований по Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.

### Список литературы

- Gierke T., Munn G., and Wilson F. The morphology in nafion<sup>†</sup> perfluorinated membrane products, as determined by wide- and small-angle x-ray studies // *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* — 1981. — V. 19 (11) — P. 1687–1704. DOI:10.1002/pol.1981.180191103
- Schmidt-Rohr K., Chen Q. Parallel cylindrical water nanochannels in Nafion fuel-cell membranes // *Nature. Materials.* — 2008. — V. 7 (1). — P. 75–83. DOI:10.1038/nmat2074
- Asadchikov V.E., Bunkin N.F., Volkov V.V., Volkov Yu.O., Nuzhdin A.D., Stepina N.D., Roshchin B.S., Tikhonov A.M. On the influence of the alkaline composition of liquid subphase on the nafion film morphology // *Physics of Wave Phenomena.* — 2021. — V. 29(2). — P. 131–135. DOI: 10.3103/S1541308X21020023
- Bass M., Berman A., Singh A., Konovalov O., Freger V. Surface-Induced Micelle Orientation in Nafion Films // *Macromolecules.* — 2011. — V. 44(8). — P. 2893–2899. DOI: 10.1021/ma102361f
- Sensini A., Gualandi C., Focarete M.L., Belcari J. et al. Multiscale hierarchical bioresorbable scaffolds for the regeneration of tendons and ligaments // *Biofabrication.* — 2019. — V. 11(3). — P. 035026. DOI: 10.1088/1758-5090/ab20ad
- Mironov A.V., Mironova O.A., Syachina M.A., Popov V.K. 3D printing of polylactic-co-glycolic acid fiber scaffolds using an antisolvent phase separation process // *Polymer.* — 2019. — V. 182(2). — P. 121845. DOI: 10.1016/j.polymer.2019.121845
- Tikhonov A.M., Asadchikov V.E., Volkov Yu.O., Nuzhdin A.D., Roshchin B.S. Thermostatic chamber for x-ray studies of thin film structures at liquid substrates // *Instruments and Experimental Techniques.* — 2021. — V. 64(1). — P. 146–150. DOI: 10.31857/S0032816221010158
- Kozhevnikov I.V., Peverini L., Ziegler E. Development of a self-consistent free-form approach for studying the three-dimensional morphology of a thin film // *Phys. Rev. B.* — 2012. — V. 85. — P. 125439. DOI: 10.1103/PhysRevB.85.125439
- Krivososov Yu.S., Mamich V.F., Moseiko L.A., Moseiko N.I., Mchedlishvili B.V., Savel'ev S.V., Senin R.A., Smykov L.P., Tudosi G.A., Fateev V.D., Chernenko S.P., Cheremukhina G.A., Cheremukhin E.A., Chulichkov A.I., Shilin Yu.N., Shishkov V.A. An X-ray Diffractometer with a Mobile Emitter–Detector System // *Instruments and Experimental Techniques.* — 2005. — V. 48 (3). — P. 364–372. DOI:10.1007/s10786-005-0064-4
- Daly K.B., Benziger J.B., Panagiotopoulos A.Z., Debenedetti P.G. Molecular Dynamics Simulations of Water Permeation across Nafion Membrane Interfaces // *J. Phys. Chem. B.* — 2014. — V. 118(29). — P. 8798–8807. DOI:10.1021/jp5024718
- Bunkin N.F., Ignatiev P.S., Kozlov V.A., Shkirin A.V., Zakharov S.D., Zinchenko A.A. Study of the Phase States of Water Close to Nafion Interface // *Water.* — 2013. — V. 4. — P. 129–154. DOI:10.14294/WATER.2013.1
- Mironov A.V., Mironova O.A., Syachina M.A., Popov V.K. 3D printing of polylactic-co-glycolic acid fiber scaffolds using an antisolvent phase separation process // *Polymer.* — 2019. — V. 182(2). — P. 121845. DOI: 10.1016/j.polymer.2019.121845

УДК УДК 544.47

Пастухова Ж.Ю., Брук Л.Г.

**КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТИТАНСИЛИКАЛИТОВ ТИПА MFI В РЕАКЦИЯХ ОКИСЛЕНИЯ И ИХ СВЯЗЬ С РЕАЛЬНЫМ СОСТАВОМ**

Пастухова Жанна Юрьевна, к.х.н., доцент, Брук Лев Григорьевич, д.х.н., профессор, заведующий кафедрой, кафедра ОХТ Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова РТУ МИРЭА, 119571, г. Москва, Проспект Вернадского, д. 86, pastuhova@mirea.ru.

*Определена кристаллическая и локальная структура поликристаллических образцов титансиликалитов типа MFI с использованием рентгеновской абсорбционной спектроскопии (EXAFS/XANES) и рентгеновской дифракции (синхротрон; уточнение структуры полнопрофильным методом Ритвельда). Осуществлена попытка установить связь реального состава с каталитическими свойствами образцов в модельной реакции эпоксидирования алкенов. На данном этапе исследований установлено, что одними из ключевых структурных факторов, влияющих на каталитическую активность титансиликалитов, являются силикатный модуль и распределение титана по T-позициям кристаллической структуры.*

**Ключевые слова:** эпоксидирование алкенов, титансиликалиты, структура MFI, состав, механизм реакции.

**CATALYTIC PROPERTIES OF MFI-TYPE TITANSILICALITES IN OXIDATION REACTIONS AND THEIR RELATION TO THE REAL COMPOSITION**

Pastukhova Zh.Yu., Bruk L.G.

Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies RTU MIREA, 86 Vernadsky Avenue, Moscow, Russia 119571.

*The crystal and local structure of polycrystalline samples of MFI-type titansilicalites were determined using X-ray absorption spectroscopy (EXAFS/XANES) and X-ray diffraction (synchrotron; refinement of the structure by the full-profile Rietveld method). An attempt has been made to establish a connection between the real composition and the catalytic properties of the samples using the model reaction of alkene epoxidation. It has been established that one of the key structural factors affecting the catalytic activity of titansilicalites is the silicate modulus and the distribution of titanium along the T-positions of the crystal lattice.*

**Keywords:** epoxidation of alkenes, titansilicates, MFI structure, composition, reaction mechanism.

Цеолиты – материалы с большим потенциалом применения в различных областях науки и техники, в частности, они используются в качестве катализаторов во многих химико-технологических процессах. Среди многочисленных цеолитов разного состава цеолиты ZSM-5 (тип MFI по системе IUPAC) общего состава  $M^{n+}_{x/n}[T_xSi_{96-x}O_{192}] \times nH_2O$  с  $T = Ti^{4+}$  (титансиликалиты)  $[Ti^{4+}_xSi^{4+}_{96-x}O_{192}] \times nH_2O$ ; коммерческое название TS-1) с удельной поверхностью до 1076 м<sup>2</sup>/г и размерами пор в диапазоне от 0,5 до 50 нм [1] в настоящее время считаются наиболее эффективными и перспективными среди гетерогенных катализаторов жидкофазного окисления различных органических субстратов водными растворами H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Силикалиты MFI-структуры могут иметь две формы: орторомбическую (12 T-позиций) и моноклинную (24 T-позиции). Образование той или иной формы кристаллического вещества зависит от температуры, при которой происходит синтез катализатора, и количества замещающего титана в реакционной массе [2].

Кристаллическая структура TS-1 представляет собой систему каналов, в узлах которых выделяют 12 кристаллографических позиций, положение и свойства которых не идентичны. Так как исходный силикалит с такой же MFI-структурой, но без встроенных в структуру атомов титана, не проявляет подобных каталитических свойств, то именно атом Ti считается каталитическим центром вещества TS-1 [3, 4].

Несмотря на большое количество публикаций, посвященных экспериментальному и теоретическому определению реального состава цеолитов TS-1 с учетом дефектного характера кремниевых центров, количества OH-групп и воды, содержания и распределения ионов Ti<sup>4+</sup> по позициям кристаллической структуры и их

координации различными методами, включая рентгенографические методы (дифрактометр, синхротрон) и нейтронную дифракцию, инфракрасную, рамановскую и УФ-видимую спектроскопию, метод рентгеновской абсорбционной спектроскопии, компьютерное моделирование и т.д. [5], содержание и расположение атомов титана в структуре TS-1 остается предметом научных дискуссий. Продолжение исследовательских работ в этой области чрезвычайно важно для подтверждения, уточнения известных результатов или получения новых данных. Кроме того, структурная информация необходима для понимания механизма каталитических процессов и определения природы, условий образования и эффективности активных центров в цеолитах различной структуры и состава, а также для установления взаимосвязи между структурными и функциональными характеристиками образцов. В свою очередь, структурные характеристики цеолитов, основными из которых являются реальный состав, координация и распределение атомов по тетраэдрическим позициям структуры, зависят от способа и условий их синтеза, что важно для направленного получения объектов с требуемыми параметрами.

Целью настоящей работы являлось определение кристаллической и локальной структуры поликристаллических образцов титансиликалитов типа MFI с использованием рентгеновской абсорбционной спектроскопии (EXAFS/XANES) и рентгеновской дифракции (синхротрон; уточнение структуры полнопрофильным методом Ритвельда) и установление корреляционных связей с каталитическими характеристиками [6, 7].

В качестве объектов исследования был выбран ряд титансиликалитов структурного типа MFI: коммерческие образцы TS-1, TS-1N и TS-1G [6] [особенности синтеза неизвестны, содержание  $TiO_2$  известно только для TS-1N и TS-1G – Zeolyst international, Product ZD 07031, Zeolite – CAS 1318-02-1; 3,1 wt %  $TiO_2$ ]; TS-1P, TS-1H и TS-2H (получены гидротермальным методом, особенности синтеза TS-1P опубликованы ранее [7]).

Таблица 1 – Силикатный модуль Si/Ti и распределение ионов  $Ti^{4+}$  по узлам структуры образцов

Образец	T-позиции												Si/Ti
	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9	T10	T11	T12	
TS-1	-	0,046	-	-	-	0,115	-	-	-	0,06	-	-	53,0
TS-1N	-	-	-	-	0,08	-	-	0,17	-	0,08	-	-	47,0
TS-1G	-	0,055	-	-	-	-	-	0,023	-	0,135	-	0,050	47,0
TS-1P	0,081	-	-	-	-	0,074	-	-	-	-	-	-	73,5

Проверка каталитической активности выполнена на примере модельной реакции эпоксицирования алкенов пероксидом водорода в закрытом реакторе периодического типа в изотермическом режиме (Схема 1):

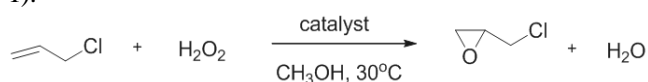


Схема 1 – Схема реакции эпоксицирования аллилхлорида пероксидом водорода в условиях катализа титансиликалитами

Эпоксицирование аллилхлорида водным раствором пероксида водорода в метаноле проводили в изотермическом режиме при постоянном перемешивании на лабораторной установке в виде стеклянного реактора с обратным холодильником и рубашкой (30°C, 85 минут). В термостатированный реактор вносили навеску образца катализатора, раствор рассчитанного количества аллилхлорида в метаноле и рассчитанное количество водного раствора пероксида водорода, момент введения которого принимали за время начала эксперимента. Во время опыта отбирали пробы реакционной массы для иодометрического титрования (с помощью которого определяли текущую концентрацию пероксида водорода) и газовой хроматографии (для контроля концентраций аллилхлорида, глицидола и побочных продуктов). Использовали хроматограф «Цвет» (Россия), детектор – катарометр, стеклянная насадочная колонка (3 м × 3 мм), заполненная фазой 3%

OV-17 на хроматоне-super, газ-носитель – гелий, изотермический режим разделения при 160°C, стандарт – этилбензоат (схема установки представлена на рис. 1).

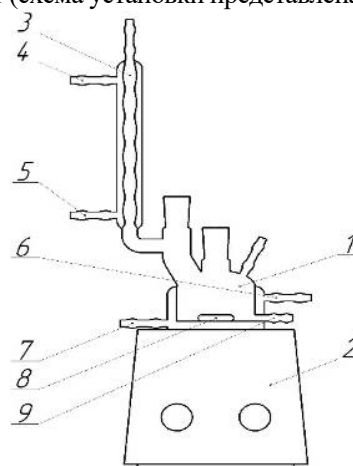


Рисунок 1 – Схема лабораторной установки: 1 – стеклянный реактор; 2 – магнитная мешалка; 3 – обратный холодильник; 4, 5 – к подаче и сливу охлаждающей воды; 6, 7 – к термостату; 8 – якорь магнитной мешалки; 9 – отвод для отбора жидких проб.

По итогам проведенных экспериментов рассчитывали основные технологические параметры процесса (степени превращения реагентов, а также селективности образования продукта по двум реагентам). Результаты приведены в Таблице 2.

Таблица 2 – Основные технологические параметры процесса эпоксицирования аллилхлорида водным раствором пероксида водорода в присутствии разных образцов катализатора

Катализатор	$S_{C_3H_5ClO/C_3H_5Cl}$ , %	$S_{C_3H_5ClO/H_2O_2}$ , %	$X_{C_3H_5Cl}$ , %	$X_{H_2O_2}$ , %
TS-1N [3]	67,9	92,5	84,8	67,4
TS-1G [3]	66,2	90,9	86,1	66,2
TS-1 [3]	48,5	70,6	98,0	65,5
TS-1P [4]	22,5	26,0	34,5	26,3
TS-1H	61,2	92,4	77,2	43,4
TS-2H	58,1	71,2	58,8	39,0

$S_{C_3H_5ClO/C_3H_5Cl}$ , % и  $S_{C_3H_5ClO/H_2O_2}$ , % – селективность образования эпихлоргидрина по аллилхлориду и пероксиду водорода.  $X_{C_3H_5Cl}$ , % и  $X_{H_2O_2}$ , % – степени превращения аллилхлорида и пероксида водорода.

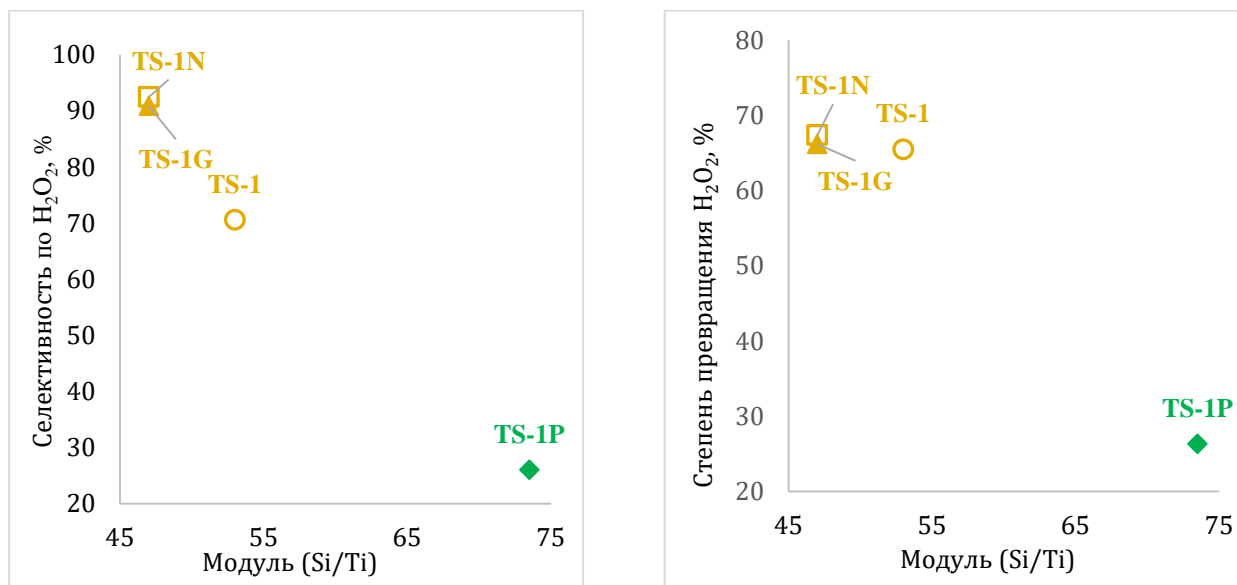


Рисунок 2 а – Зависимость селективности образования эпихлоргидрина по  $H_2O_2$  от модуля катализатора; б – зависимость степени превращения  $H_2O_2$  от силикатного модуля катализатора (TS-1, TS-1N, TS-1G: Zeolyst international, Product ZD 07031, Zeolite – CAS 1318-02-1 [3], TS-1P [7]).

Зависимости степени превращения  $H_2O_2$  и селективности образования целевого продукта по  $H_2O_2$  от силикатного модуля образцов TS-1, TS-1N, TS-1G и TS-1P представлены на рис.2 а и б, соответственно.

Различие в показателях процесса эпоксицирования разных образцов катализатора может быть связано с целым рядом факторов: удельной поверхностью, числом кислотных групп, количеством аморфных соединений в образцах, силикатным модулем (Si/Ti), распределением ионов титана по Т-позициям в каркасе и локальным окружением титана, содержанием в структуре гидроксильных групп и воды. Так как реакция протекает в растворе с высокой концентрацией воды, то последний фактор не должен иметь большого значения. Ранее выяснили [7], что удельная поверхность всех образцов практически постоянна, а кислотность соизмерима.

На данном этапе исследований установлено, что одними из ключевых структурных факторов, влияющих на каталитическую активность титаносиликалитов, являются силикатный модуль и распределение титана по Т-позициям кристаллической структуры.

За помощь в работе выражается благодарность:

Кузьмичевой Г.М. – Институт перспективных технологий и индустриального программирования РТУ МИРЭА, Россия, Москва

Светогорову Р.Д. – Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Россия, Москва

Храмову Е.В. – Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Россия, Москва

Кравченко Г.В. – Институт перспективных технологий и индустриального программирования РТУ МИРЭА, Россия, Москва

Лузиной Е.В. – Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Россия, Новосибирск

Пархомчук Е.В. – Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Россия, Новосибирск

Пирютко Л.В. – Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Россия, Новосибирск

#### Список литературы:

[1] Zuo Y., Zhang T., Liu M., Ji Y., Song C., Guo X. Mesoporous/Microporous Titanium Silicalite with Controllable Pore Diameter for Cyclohexene Epoxidation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2018. V. 57 (2). P. 512–520.

[2] Henry P.F., Weller M.T., Wilson C.C. Structural Investigation of TS-1: Determination of the True Nonrandom Titanium Framework Substitution and Silicon Vacancy Distribution from Powder Neutron Diffraction Studies Using Isotopes. *J. Phys. Chem. B.* 2001. 105. P. 7452–7458.

[3] Lamberti C., Bordiga S., Zecchina A., Artioli G., Marra G., Spano G. Ti Location in the MFI Framework of Ti-Silicalite-1: A Neutron Powder Diffraction Study. *J. Am. Chem. Soc.* 2001. 123. P. 2204–2212.

[4] Bellussi G. and Millini R. Background and Recent Advances in Ti-Containing Zeolite Materials. *Struct. Bond.* 2018. 178. P. 1–52.

[5] Bordiga S., Bonina F., Damin A., Lamberti C. Reactivity of Ti(IV) species hosted in TS-1 towards  $H_2O_2$ – $H_2O$  solutions investigated by ab initio cluster and periodic approaches combined with experimental XANES and EXAFS data: a review and new highlights. *Phys. Chem.* 2007. V. 9 (35). P. 4854–4878.

[6] Kuz'micheva G.M., Svetogorov R.D., Khramov E.V., Kravchenko G.V., Bruk L.G., Pastukhova Zh.Yu., Markova E.B., Zhukova A.I., Chuklina S.G., Dorokhov A.V. Titanosilicalites (MFI-type): Composition, statistical and local structure, catalytic properties. *Microporous and Mesoporous Materials.* 2021. V. 326. No 111377.

[7] Kuz'micheva G., Chernyshev V., Kravchenko G., Pirutko L., Khramov E., Bruk L., Pastukhova Zh., Kustov A., Kustov L., Markova E. Impact of composition and structural parameters on the catalytic activity of MFI type titanosilicalites. *Dalton Trans.* 2022. V. 51.

УДК 539.26, 548.73, 538.913

Пиляк Ф.С., Куликов А.Г., Ибрагимов Э.С., Рыбин Н.П., Писаревский Ю.В., Благов А.Е.

## КОМПЛЕКСНАЯ МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В КРИСТАЛЛАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКТОМЕТРИИ С РАЗЛИЧНЫМ ВРЕМЕННЫМ РАЗРЕШЕНИЕМ

Пиляк Федор Сергеевич, младший научный сотрудник, [FPilyak@yandex.ru](mailto:FPilyak@yandex.ru)

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

Ибрагимов Эдуард Сергеевич, инженер.

Рыбин Никита Павлович, инженер.

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

Благов Александр Евгеньевич, д.ф.-м.н., ведущий научный сотрудник, Институт кристаллографии им.

А.В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН (119333 г. Москва, Ленинский проспект, 59).

*Описана комплексная методика исследования на основе комбинации воздействий лазерного излучения и внешнего электрического поля для исследования электрофизических свойств и фотовольтаических процессов в функциональных нецентросимметричных кристаллах с использованием рентгеновской дифрактометрии с различным временным разрешением.*

*Ключевые слова: рентгеновская дифракция, деформационные процессы, фотоиндуцированные деформации.*

## A COMPLEX METHOD FOR STUDYING ELECTROPHYSICAL PROPERTIES AND PHOTOVOLTAIC PROCESSES IN CRYSTALS USING X-RAY DIFFRACTOMETRY WITH DIFFERENT TIME RESOLUTION.

Pilyak F.S., Kulikov A.G., Ibragimov E.S., Rybin N.P., Pisarevsky Yu.V., Blagov A.E.

Shubnikov Institute of Crystallography FSRC «Crystallography and photonics» RAS, Moscow, Russia.

*A complex research technique based on a combination of laser radiation and an external electric field influences for studying the electrophysical properties and photovoltaic processes in functional non-centrosymmetric crystals using X-ray diffractometry with different time resolution is described.*

*Keywords: X-ray diffractometry, deformation processes, photoinduced deformations.*

### Введение

Контролируемое формирование деформаций является перспективным способом управления физическими свойствами функциональных материалов [1, 2] в связи с возможностью создания нового поколения сенсоров, энергосберегающих вычислительных устройств и систем хранения информации.

С точки зрения эффективности и вариативности генерации деформаций, а также компактности применяемого для этих целей оборудования, использование внешнего электрического поля [3] и лазерного излучения [4] для управления деформациями и дефектной структурой в материалах представляет наибольший интерес. Так, воздействие электрическими полями на кристаллы без центра симметрии способно создавать деформации посредством явлений пьезоэлектрического эффекта [5] и электрострикции [6], а также за счет миграции заряженных дефектов [7-10].

В случае воздействия лазерного излучения может наблюдаться формирование электрического поля высокой напряженности за счет активации объемного фотовольтаического эффекта (ОФЭ) [11], способного вызвать деформации посредством уже упомянутых эффектов электрической природы. Помимо этого, воздействие лазерного излучения приводит к возникновению тепловых деформаций и пирозлектрического эффекта, а также может

приводить к проявлению нелинейных оптических эффектов, таких как оптическое выпрямление [12].

Таким образом, в результате воздействия лазерного излучения в кристалле возникают деформации, которые представляют собой результат суперпозиции ранее перечисленных фото- и электроиндуцированных явлений [13]. Для исследования подобных процессов необходима методика, которая позволила бы разделить вклады различных явлений как по характерным временам, так и по механизмам воздействия на структуру исследуемого кристалла.

### Описание комплексной методики

Разработанная комплексная методика (далее Методика) основана на применении методов рентгеновской дифрактометрии, поскольку они обладают высокой (до  $10^{-4}$ ) чувствительностью к относительному смещению атомов кристаллической решетки и позволяют проводить *in situ* неразрушающие исследования влияния внешних воздействий с высоким пространственным и временным разрешением [7, 14]. В случае настоящей Методики базовыми методами являются методы двух- и трехкристалльной рентгеновской дифрактометрии.

Двухкристалльная рентгеновская дифрактометрия. Метод двухкристалльной рентгеновской дифрактометрии состоит в измерении кривых дифракционного отражения (КДО) – распределения интенсивности дифрагированного

рентгеновского излучения в окрестности угла Брэгга – представляющих собой свертку КДО монохроматора и кристаллического образца. КДО содержит в себе информацию о реальной структуре кристалла и измеряется посредством механического поворота исследуемого кристалла ( $\theta$ -сканирование), установленного в отражающее положение, с помощью гониометрической системы.

Трехкристалльная рентгеновская дифрактометрия. Трехкристалльная дифрактометрия является дальнейшим развитием метода двухкристалльной дифрактометрии. Третий кристалл устанавливается в отражающее положение перед детектором и выполняет роль анализатора. Его применение в значительной степени уменьшает угловой диапазон, в котором возможна регистрация дифрагированного рентгеновского излучения, в результате чего получаемые таким образом КДО являются почти собственными кривыми, не искаженными инструментальной ошибкой.

Трехкристалльная рентгеновская дифрактометрия дает возможность регистрировать карты обратного пространства [15, 16], анализ которых позволяет определить не только степень дефектности исследуемых образцов, но и природу возникновения наблюдаемых дефектов, разделяя вклады в картину рассеяния от точечных дефектов и деформаций. Исследование сечений карт обратного пространства позволяет из общей картины деформации выделить вклады компонент растяжения-сжатия и скручивания, что значительно повышает информативность измерений. Измерение сечений осуществляется посредством сканирования  $\theta$ - $2\theta$ , когда система детектор + кристалл-анализатор смещается на удвоенный угол относительно образца.

Исследование поведения реальной структуры кристаллов в условиях внешних воздействий. КДО кристалла определяется рядом параметров, характеризующих реальную структуру кристалла: форма пика, положение максимума  $\theta_0$  или центра масс  $\theta_c$ , интегральная интенсивность  $A$ , полуширина (FWHM), максимальная интенсивность  $H$  в пике. Внешние воздействия способны приводить к существенным изменениям реальной структуры образца, что в свою очередь отразится на параметрах КДО. Анализ характера относительного изменения параметров КДО позволяет идентифицировать ответственные за это физические процессы.

Деформация кристалла может быть выражена через изменение межплоскостного расстояния  $\Delta d$ :

$$\xi = \frac{\Delta d}{d} = -\cot \theta_B \Delta \theta = -\Delta \theta \sqrt{\frac{4d^2}{\lambda^2} - 1}, \quad (1)$$

Один из возможных механизмов формирования деформаций в кристаллах без центра симметрии обусловлен фотоиндуцированными процессами. Воздействие лазерного излучения на кристалл способно приводить к формированию электрического поля в результате ОФЭ:

$$E_{sat} = \frac{I}{\sigma} = \frac{\mu G J}{\sigma_d + \sigma_{ph}(I)}, \quad (2)$$

которое, в свою очередь, способно привести к его деформации посредством обратного пьезоэлектрического эффекта:

$$\xi_{ij} = d_{ijk} E_k, \quad (3)$$

Полуширина экспериментальной КДО является параметром, который характеризует степень структурного совершенства кристалла и с учетом приборной функции в первом приближении определяется по формуле:

$$\omega_s = \sqrt{\omega_0^2 + \omega_M^2 + \left[\frac{\delta\lambda}{\lambda}\right]^2 (\tan \theta_M - \tan \theta_0)^2} + \omega_d, \quad (4)$$

где  $\omega_0$  – собственная полуширина КДО исследуемого образца,  $\omega_M$  – угловая расходимость пучка при выходе из монохроматора – непосредственно является полушириной его собственной КДО,  $\frac{\delta\lambda}{\lambda}$  – ширина спектральной линии – параметр, отвечающий за степень монохроматизации излучения,  $\theta_0$  – угол Брэгга образца,  $\theta_M$  – угол Брэгга монохроматора, а  $\omega_d$  – параметр, связанный с дефектной структурой кристалла.

В условиях внешних воздействий у КДО кристалла может наблюдаться изменение полуширины, что, исходя из (4) является явным признаком формирования или перестройки дефектной структуры.

Таким образом, исследование поведения реальной структуры кристаллов в условиях внешних воздействий заключается в измерении ряда КДО до, во время внешнего воздействия, а также в процессе релаксации образца. Полученные таким образом данные позволяют охарактеризовать первоначальную реальную структуру кристалла, ее изменение, вызванное внешними факторами, а также характер релаксации, который также может выявить квазиобратимые изменения реальной структуры.

Внешние воздействия. Один из ключевых аспектов Методики состоит в реализации внешнего воздействия на экспериментальный образец, а именно комбинации внешнего электрического поля и лазерного излучения. Для подачи электрического поля на лицевые поверхности образца наносятся электроды, к которым припаиваются тонкие контакты. С их помощью кристалл подсоединяется к высоковольтному источнику внешнего электрического поля. Освещение образца реализуется с помощью лазерного модуля. Лазерный пучок фокусируется в торец кристалла таким образом, чтобы направление его падения было параллельно лицевым поверхностям образца – это позволяет избежать внутреннего отражения.

Воздействие может осуществляться как по отдельности, так и одновременно, в зависимости от требуемых условий эксперимента (рис. 1).

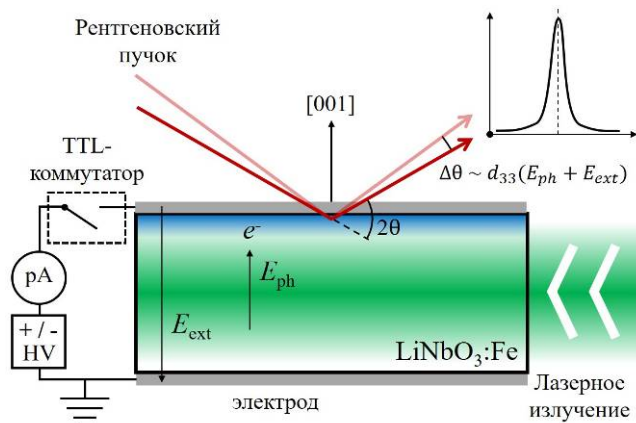


Рисунок 1. Схема проведения исследований при воздействии внешнего электрического поля и лазерного излучения. Связь относительного изменения параметров КДО с реальной структурой кристалла. HV – высоковольтный источник, pA – микроамперметр,  $E_{ext}$  – внешнее электрическое поле,  $E_{ph}$  – поле, вызываемое объемным фотовольтаическим эффектом,  $e^-$  – электрон.

#### Времяразрешающий режим измерения.

Поскольку различные физические процессы имеют свои характерные времена протекания, в некоторых случаях необходимо применение времяразрешающих методов. В случае механического сканирования временное разрешение эксперимента составляет минуты. Этого недостаточно для обнаружения более быстрых деформационных процессов.

Времяразрешающий режим измерений может быть реализован за счет синхронизации детектора, гониометрической системы, а также источников внешнего воздействия [17]. Его основная идея состоит в регистрации временной развертки интенсивности дифрагированного рентгеновского излучения в каждом угловом положении в окрестности угла Брэгга, синхронизированной с актом воздействия на образец. Данный режим позволяет с высокой точностью измерить весь профиль КДО и применим в случае, когда изменения реальной структуры имеют полностью обратимый характер. Если же процесс необратим и требует длительного измерения эволюции реальной структуры кристалла с высоким временным разрешением, применяется частная вариация времяразрешающего режима измерений – измерение интенсивности в одной заданной точке на склоне дифракционного пика [18]: по первоначально измеренной форме КДО и динамике интенсивности дифрагированного излучения, измеренной в заданной точке, восстанавливается положение пика в процессе воздействия. Условие применимости такого подхода является стабильность формы КДО в ходе воздействия.

Комплементарный метод оценки электрофизических параметров. Электрофизические характеристики исследуемых кристаллов играют важную роль в анализе рентгенодифракционных данных и в значительной степени их дополняют. Комплементарный метод измерения

электрофизических характеристик (кинетики тока, воль-амперной характеристики) реализуется с помощью источника-измерителя малых величин в стандартной схеме измерения, и позволяет получить дополнительные данные, необходимые для установления взаимосвязи между деформациями исследуемого кристалла и процессом миграции носителей электрического заряда.

#### **Экспериментальное оборудование**

Настоящая Методика может быть реализована на лабораторном или синхротронном источнике рентгеновского излучения с использованием необходимого оборудования (рис. 2). Она была протестирована на трехкристальном рентгеновском спектрометре (TRC-K), разработанном в Институте кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН [19], обладающего модульной конструкцией и высокоточной механикой, позволяющей проводить прецизионное угловое сканирование образца с точностью до 0.1 угл.с.

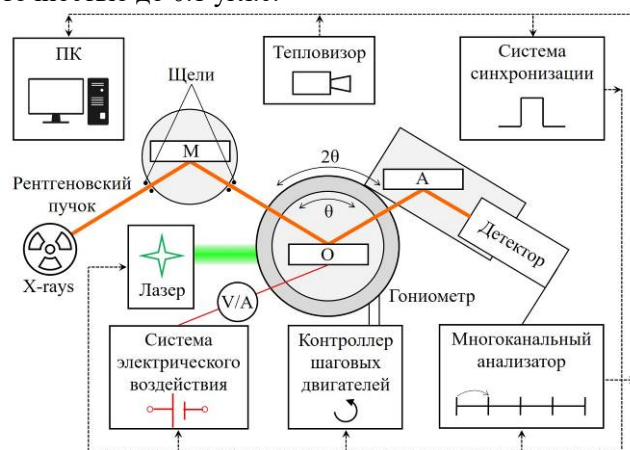


Рисунок 2. Схема установки для реализации комплексной методики. M – кристалл-монохроматор, O – образец, A – кристалл-анализатор, V/A – вольтметр/амперметр, ПК – управляющий персональный компьютер.

С помощью кристалла-монохроматора (Si 220) выделяется наиболее интенсивная характеристическая линия  $\lambda[\text{MoK}\alpha_1] = 0.70932 \text{ \AA}$ . Рентгеновское излучение регистрируется детектором Radicon SCSD-4 со скоростью счета  $5 \times 10^5$  имп/с, подключенного к быстродействующему многоканальному анализатору импульсов ORTEC Easy-MCS с минимальной длительностью канала 100 нс. Измерения при воздействии внешнего электрического поля проводили с использованием высоковольтного источника Keithley 2290E-5 с регулируемым выходным напряжением до 5 кВ и током до 5 мА. Для импульсной подачи поля и лазерного излучения с максимальной частотой до 35 кГц используется TTL-коммутатор Мантигора HVS-F-10-35. Для освещения лазерным излучением используется набор лазеров, в том числе лазерного модуля Lasever LSR-520 с длиной волны 520 нм и регулируемой мощностью до 1000 мВт. Измерительное оборудование синхронизируется



посредством двухканального генератора электрических импульсов Tektronix AFG 31102 и осциллографа Tektronix TBS2204B. Для измерения электрофизических характеристик применялся 6.5-разрядный цифровой мультиметр Keithley DMM6500 и источник-измеритель малых величин Keithley 6487 с диапазоном измерения тока от 10 фА до 20 мА и максимальным подаваемым напряжением 500 В. Также для контроля температуры образца в ходе воздействия применялся тепловизор Testo 882.

### Заключение

Представленная комплексная методика является эффективным инструментом исследования динамики перестройки реальной структуры кристаллических материалов, индуцированной воздействием комбинации внешнего электрического поля и лазерного излучения, а также позволяет разделять вклады различных физических процессов в общую картину деформаций. Среди процессов, которые могут быть зарегистрированы Методикой, можно выделить температурные эффекты (тепловое расширение и пьезоэлектрический эффект), пьезоэлектрическую деформацию, в т.ч. вызванную электрическим полем ОФЭ, изменение конфигурации доменных стенок, ток поляронов, миграцию заряженных дефектов, в т.ч. ионно-вакансионного типа и др.

Возможности Методики, в частности временное разрешение, могут быть увеличены за счет применения высокоинтенсивных источников рентгеновского излучения, таких как синхротронные источники и лазеры на свободных электронах.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках Государственного задания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН в части подготовки образцов кристаллов и в части разработки методического подхода и проведения исследований (грант № 075-15-2021-1362), а также при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-29-12037 мк) в части обработки экспериментальных данных.

### Список литературы

- [1] Бухараев А.А., Звездин А.К., Пятаков А.П. и др. // Успехи физ. наук. 2018 Т. 188. № 12. С. 1288. doi: 10.3367/UFNr.2018.01.038279
- [2] Yan H., Feng Z., Shang S. et al. // Nat. Nanotechnol. 2019 V. 14 P. 131. doi: 10.1038/s41565-018-0339-0
- [3] Ковальчук М.В., Благов А.Е., Куликов А.Г. и др. // Кристаллография. 2014. Т. 59. № 6. С. 950. doi: 10.7868/S0023476114060149
- [4] Pilyak F.S., Kulikov A.G., Fridkin V.M. et al. // Phys. B: Condens. Matter. 2021. V. 604. P. 412706. doi: 10.1016/j.physb.2020.412706
- [5] Благов. А.Е., Марченков Н.В., Писаревский Ю.В. и др. // Кристаллография. 2013. Т. 58. № 1. С. 51. doi: 10.7868/S0023476113010050
- [6] G. Tan, S.H. Kweon, K. Shibata et al. // ACS Appl. Electron. Mater. 2020. V. 2. № 7. P. 2084-2089. doi: 10.1021/acsaelm.0c00324
- [7] Hanzig J., Zschornak M., Hanzig F. et al. // Physical Review B. 2013. V. 88. № 2. С. 024104. doi: 10.1103/PhysRevB.88.024104
- [8] Kulikov A.G., Blagov A.E., Ilin A.S. et al. // J. Appl. Phys. 2020. V. 127. P. 065106. <https://doi.org/10.1063/1.5131369>
- [9] Куликов А.Г., Благов А.Е., Марченков Н.В. и др. // ФТТ. 2020. Т. 62. Вып. 12. С. 2120. doi: 10.21883/FTT.2020.12.50216.087
- [10] Марченков Н.В., Куликов А.Г., Аткин И.И. и др. // Успехи физ. Наук. 2019. Т. 189. № 2. С. 187. doi: 10.3367/UFNr.2018.06.038348
- [11] Z. Gu, D. Imbrenda, A.L. Bennett-Jackson et al. // Phys. Rev. Lett. 2017. V. 118. № 9. С. 096601. doi: 10.1103/PhysRevLett.118.096601
- [12] Mirzaee S.M.A., Nunzi J.M. // JOSAB. 2019. V. 36. P. 53-60. doi: 10.1364/JOSAB.36.000053.
- [13] Пыляк Ф.С., Куликов А.Г., Писаревский Ю.В. и др. // Кристаллография. 2022. Т. 67. № 5. С. 853-861. doi: 10.31857/S0023476122050125
- [14] Hanzig J., Zschornak M., Mehner E. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. 2016. V. 28. № 22. С. 225001. doi: 10.1088/0953-8984/28/22/225001
- [15] Bowen D.K., Tanner B.K. High resolution X-ray diffractometry and topography. London: CRC press, 1998. 252.
- [16] Fewster P.F. // Critical Reviews in Solid State and Material Sciences. 1997. V. 22. № 2. P. 69-110. doi: 10.1080/10408439708241259
- [17] Marchenkov N.V., Kulikov A.G., Petrenko A.A. et al. // Rev. Sci. Instrum. 2018. V. 89. P. 095105. doi: 10.1063/1.5036955
- [18] Annaka S., Nemoto A. // J. Appl. Cryst. 1977. V. 10. P. 354-355. doi: 10.1107/S0021889877013624.
- [19] Ковальчук М.В., Ковьев Э.К., Пинскер З.Г. // Кристаллография. 1975. Т. 20 Вып. 1. С. 42.

УДК 544.022.347.3

Потапова К.А., Баландина З.А., Зыкова М.П., Кхань Чан Конг, Аветисов И.Х.

## ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ ЖЕЛЕЗА В НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКОМ ZnS

**Потапова Ксения Алексеевна** – младший научный сотрудник лаборатории функциональных материалов и структур для фотоники и электроники (ФМСиФЭ), ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

e-mail: ksenya.potapova.92@mail.ru

**Баландина Злата Александровна** – магистр кафедры химии и технологии кристаллов, ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

**Зыкова Марина Павловна** – ассистент кафедры химии и технологии кристаллов, ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

**Кхань Чан Конг** – старший научный сотрудник, Хошимин Научный Университет, 227, Нгуен Ван Су, Хошимин, Вьетнам, 10000

**Аветисов Игорь Христофорович** – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой химии и технологии кристаллов, ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

*Сульфид цинка является одним из важных материалов для создания лазеров среднего ИК-диапазона. Совершенствование технологии CVD-ZnS, легированного d-элементами, для применения в лазерах среднего ИК-диапазона, требует достоверной информации о растворимости легирующего компонента. В ходе работы определена максимальная растворимость железа в ZnS при температуре 950К. Полученные данные о растворимости легирующего компонента могут быть использованы для дальнейшего совершенствования халькогенидных лазерных материалов, легированных переходными металлами.*

**Ключевые слова:** сульфид цинка, нестехиометрия, халькогениды, лазерные материалы, полупроводниковые материалы  $A^2B^6$

## INVESTIGATION OF IRON SOLUBILITY IN NONSTICHIOMETRIC ZnS

*Zinc sulfide is one of the materials for the production of mid-IR lasers. For use with d-doped CVD-ZnS technology for mid-IR laser applications, dopant solubility data must be available. An increased solubility of iron in ZnS at a temperature of 950K was revealed. The obtained data on the solubility of the alloying component can be used for further improvement of chalcogenide laser materials doped with transition metals.*

Potapova K.A.<sup>1</sup>, Balandina Z.A.<sup>1</sup>, Zyкова M.P.<sup>1</sup>, Khanh Tran Kong<sup>2</sup>, Avetisov I.Ch.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (MUCTR) Miusskaya square 9, Moscow, 125047, Russia

<sup>2</sup>University of Science, HCM-VNU. 227, Nguyen Van Cu, Ho Chi Minh city, Vietnam, 10000

**Keywords:** zinc sulfide, nonstoichiometry, chalcogenides, laser materials, semiconducting II–VI materials.

### Введение

Поликристаллический сульфид цинка является одним из перспективных материалов для разработки лазеров среднего ИК-диапазона [1]. Лазеры на основе халькогенидов цинка, легированные d-элементами, представляют большой научный и практический интерес из-за их высокой мощности и широкого диапазона перестройки. Востребованность таких источников излучения обусловлена их применением в различных областях науки и техники, например, в электролюминесцентных приборах, синих и ультрафиолетовых светодиодах, лазерных диодах [2]. Наилучшие результаты с точки зрения эффективности генерации были получены для лазеров на основе ZnSe [3], но интерес к ZnS развивается ввиду его уникальных характеристик. Отличительным свойством сульфида цинка является способность сочетать термомеханическую прочность с высокой прозрачностью в видимой и инфракрасной областях. Также сульфид цинка обладает высоким

порогом лазерного разрушения. По сравнению с селенидом цинка матрица из сульфида цинка имеет несколько потенциальных преимуществ, которые могут привести к высоким генерационным характеристикам [4]. Разработка и совершенствование халькогенидных лазерных материалов, легированных переходными металлами, требует более детального изучения растворения собственного и легирующего компонентов.

### Экспериментальная часть

Исходный кристаллический ZnS был предоставлен Институтом химии высокочистых веществ им. Г. Г. Десятых РАН (г. Нижний Новгород). Кристаллические слитки были получены CVD-методом. Согласно данным рентгенофазового анализа исследуемый сульфид цинка имел кубическую структуру сфалерита ( $F43m$ ). Эксперименты проводили на препаратах, измельченных в порошок. Гранулометрический

состав полученных порошков сульфида цинка определяли методом лазерной дифракции на приборе ANALYSETTE 22 NanoTec plus (Fritsch, Germany). Анализ показал, что средний размер частиц составил  $30 \pm 10$  мкм. Примесную чистоту исследуемого препарата ZnS определяли методом масс-

спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (МС-ИСП) (Nexion 300d, Perkin Elmer Inc.). Результаты анализа показали, что интегральная химическая чистота препарата была не хуже, чем 5N (Таблица 1), без учета газообразующих примесей.

Таблица 1. Результаты анализа примесной чистоты ZnS методом МС-ИСП

Эл.	Мас. %	Эл.	Мас. %	Эл.	Мас. %				
Li	$4,25 \cdot 10^{-06}$	Rb	$< 8,35 \cdot 10^{-09}$	Gd	$4,38 \cdot 10^{-05}$	Ni	$< 9,20 \cdot 10^{-07}$	Ba	$< 7,82 \cdot 10^{-07}$
Be	$< 7,43 \cdot 10^{-07}$	Sr	$< 1,45 \cdot 10^{-06}$	Tb	$< 8,35 \cdot 10^{-09}$	Cu	$2,67 \cdot 10^{-04}$	La	$3,83 \cdot 10^{-07}$
B	$7,91 \cdot 10^{-06}$	Y	$2,47 \cdot 10^{-05}$	Dy	$< 8,35 \cdot 10^{-09}$	Zn	Matrix	Ce	$3,56 \cdot 10^{-06}$
Na	$4,34 \cdot 10^{-05}$	Zr	$< 1,35 \cdot 10^{-06}$	Ho	$< 1,60 \cdot 10^{-08}$	Ga	$1,26 \cdot 10^{-05}$	Pr	$3,62 \cdot 10^{-08}$
Mg	$< 1,21 \cdot 10^{-05}$	Nb	$< 2,33 \cdot 10^{-07}$	Er	$< 8,35 \cdot 10^{-09}$	Ge	$< 4,47 \cdot 10^{-06}$	Nd	$< 8,35 \cdot 10^{-09}$
Al	$< 8,40 \cdot 10^{-05}$	Mo	$< 6,01 \cdot 10^{-05}$	Tm	$< 3,16 \cdot 10^{-08}$	As	$< 6,07 \cdot 10^{-06}$	Sm	$< 8,35 \cdot 10^{-09}$
Si	$< 5,21 \cdot 10^{-04}$	Ru	$< 8,35 \cdot 10^{-09}$	Yb	$4,32 \cdot 10^{-08}$	Se	$< 1,49 \cdot 10^{-05}$	Eu	$2,32 \cdot 10^{-07}$
K	$< 1,54 \cdot 10^{-04}$	Rh	$< 1,06 \cdot 10^{-07}$	Lu	$2,64 \cdot 10^{-08}$	Fe	$< 6,71 \cdot 10^{-06}$	Hg	$1,59 \cdot 10^{-05}$
Ca	$< 4,30 \cdot 10^{-05}$	Pd	$< 8,35 \cdot 10^{-09}$	Hf	$4,94 \cdot 10^{-06}$	Co	$< 1,16 \cdot 10^{-06}$	Tl	$4,41 \cdot 10^{-06}$
Sc	$< 3,84 \cdot 10^{-07}$	Ag	$< 5,05 \cdot 10^{-07}$	Ta	$2,92 \cdot 10^{-08}$	Te	$< 7,10 \cdot 10^{-06}$	Pb	$2,59 \cdot 10^{-06}$
Ti	$< 4,47 \cdot 10^{-06}$	Cd	$< 2,07 \cdot 10^{-06}$	W	$< 1,84 \cdot 10^{-06}$	Cs	$< 4,54 \cdot 10^{-07}$	Bi	$< 5,26 \cdot 10^{-06}$
V	$< 2,00 \cdot 10^{-07}$	In	$< 2,89 \cdot 10^{-07}$	Re	$< 8,35 \cdot 10^{-09}$	Pt	$8,92 \cdot 10^{-07}$	Th	$< 2,54 \cdot 10^{-07}$
Cr	$< 2,43 \cdot 10^{-06}$	Sn	$< 5,25 \cdot 10^{-06}$	Os	$< 8,35 \cdot 10^{-09}$	Au	$< 2,48 \cdot 10^{-07}$	U	$< 1,60 \cdot 10^{-08}$
Mn	$< 6,24 \cdot 10^{-06}$	Sb	$< 8,40 \cdot 10^{-07}$	Ir	$< 4,54 \cdot 10^{-07}$	Примесная чистота, мас.%, 99,999			

Гетерофазный синтез сульфида железа (FeS) проводили в кварцевых ампулах. Элементарные железо (Fe) и серу (S) загружали в ампулу согласно схеме приведенной на рис. 1.



Рис. 1. Вид ампулы с препаратом для синтеза FeS.

Ампула располагалась горизонтально во время отжига в муфельной печи. Данное расположение препаратов позволяло предотвратить резкую экзотермическую реакцию во время синтеза. Ампулу вакуумировали до давления остаточных газов и герметично запаивали. В процессе синтеза пары серы взаимодействовали с зернами железа с образованием FeS без образования жидкой фазы. Изучение фазового состава полученных образцов методом РФА (рентгеновский дифрактометр EQUINOX 2000, Inel Inc., France) показало наличие одной фазы (Рис. 2).

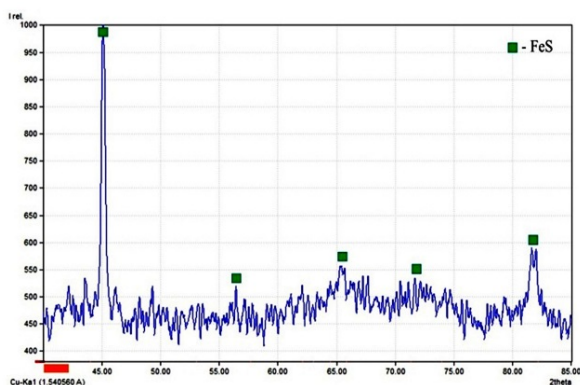


Рис. 2. Дифрактограмма синтезированного FeS.

Исследования растворимости железа в сульфиде цинка проводили в условиях моно- и бивариантных равновесий. Для проведения исследований использовали ампулы следующей конструкции (Рис. 3).

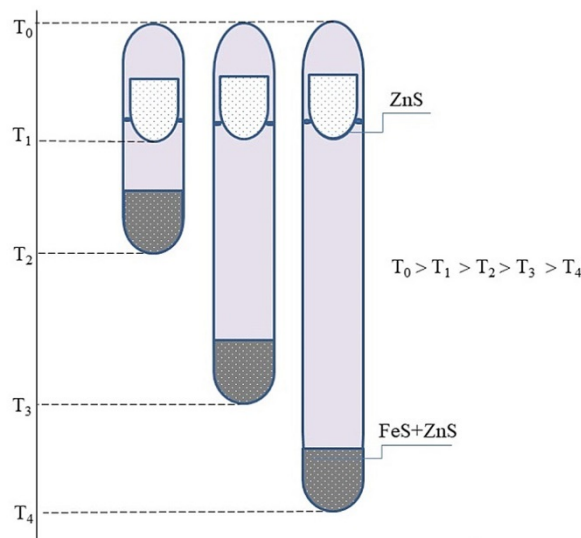


Рис. 3. Конфигурация ампул и распределение температуры при синтезе FeS.

Синтез нестехиометрических препаратов проводился при температуре 950 К. Для «замораживания» высокотемпературного равновесия после отжига проводили «закалку» путем быстрого сбрасывания ампул с препаратами в воду со льдом. Особенность метода «извлечения» [5] заключается в том, что он позволяет измерять концентрацию избыточного относительно стехиометрии компонента независимо от типа образующихся точечных дефектов. Главное условие - сохранение избыточного компонента, который растворился в кристалле при

установлении высокотемпературного равновесия, в объеме кристалла. Это условие достигалось эффективной «закалкой» при быстром охлаждении.

В ходе анализа были определены концентрации растворенного железа в препарате сульфида цинка результаты которых приведены в таблице 2.

Таблица 2. Результаты определения концентрации растворенного железа.

$T_{\text{ZnS}}$	$T_{\text{ZnS+FeS}}$	$X_{\text{Fe}}^{\text{изб}}$
К	К	мас. %
1230	1124	$2,8 \times 10^{-3}$
1230	1044	$2,3 \times 10^{-3}$
1230	1011	$1,1 \times 10^{-3}$

*Работа выполнена при финансовой поддержке  
Министерства науки и высшего образования  
Российской Федерации в рамках государственного  
задания по проекту FSSM-2020-0005.*

#### Список литературы:

1. Kurashkin S. V., Martynova O. V., Savin D. V., Ikonnikov V. B., Gavrishchuk E. M., Savikin A. P. Anisotropic ZnS: Cr<sup>2+</sup> crystal: material for compact and efficient mid-IR tunable lasers // Optics Letters. – 2021 – V. 46 – P. 5994-5997.
2. Joakim L. TEM of Chromium doped Zinc Sulfide Thin Films for Solar Cell Applications / Master of Science in Physics and Mathematics, Norwegian University of Science and Technology, Department of Physics. – June 2015 – 69 p.
3. Moskalev I., Mirov S., Mirov M., Vasilyev S., Smolski V., Zakrevskiy A., Gapontsev V., 140 W Cr:ZnSe laser system, // Opt. Express. – 2016 – V. 24 – N 18 – P. 21090–21104.
4. Ikonnikov V.B., Kotereva T.V., Savin D.V., Gavrishchuk E.M., Diffusion of chromium in zinc chalcogenides during hot isostatic pressing // Optical Materials – 2021 – V. 117 – P. 111200.
5. Avetissov I., Mozhevitina E., Khomyakov A., Tran Khanh. Universal approach for nonstoichiometry determination in binary chemical compounds // Cryst. Res. Technol. – 2015 – V. 50 – № 1 – P. 93–100.

УДК 547.1'13: 535.372

Рунина К.И., Попкова Л.В., Аветисов Р.И., Петрова О.Б., До Динь Чунг, Та Тху Чанг, Нгуен Ван Лыонг

## СТРУКТУРА И УСТОЙЧИВОСТЬ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ $\text{CaF}_2$ И 8-ОКСИХИНОЛЯТА ЛИТИЯ В УСЛОВИЯХ ТРОПИЧЕСКОГО КЛИМАТА

**Рунина Кристина Игоревна** – к.х.н., младший научный сотрудник кафедры химии и технологии кристаллов; **Попкова Лидия Владимировна** – студентка 2 курса магистратуры кафедры химии и технологии кристаллов факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов, ehco871@gmail.com;

**Аветисов Роман Игоревич** – кандидат химических наук, доцент кафедры химии и технологии кристаллов; **Петрова Ольга Борисовна** – доктор химических наук, профессор кафедры химии и технологии кристаллов; **До Динь Чунг** – кандидат технических наук, Институт тропической стойкости, Вьетнамско-российский тропический центр, Ханой, Вьетнам;

**Та Тху Чанг** – кандидат физических наук, Институт тропической стойкости, Вьетнамско-российский тропический центр, Ханой, Вьетнам;

**Нгуен Ван Лыонг** – кандидат технических наук, Вьетнамско-российский тропический центр, Ханой, Вьетнам.

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

*Люминесцентные пленки были получены капиллярным методом из гибридного органо-неорганического материала на основе (8-оксихинолята) лития и неорганической матрицы  $\text{CaF}_2$ . Пленки были нанесены на поверхности различной природы и шероховатости и экспонированы в условиях тропического климата Юго-Восточной Азии в течение года. Гибридные пленки показали высокую устойчивость, сравнимую с коммерческими неорганическими люминофорами.*

**Ключевые слова:** гибридные материалы, органические люминофоры, люминесценция, тонкие пленки, капиллярное нанесение, устойчивость, тропический климат

## STRUCTURE AND STABILITY OF LUMINESCENT HYBRID MATERIALS BASED ON $\text{CaF}_2$ AND LITHIUM 8-HYDROXYQUINOLATE UNDER TROPICAL CLIMATE

Runina K.I., Popkova L.V., Avetisov R.I., Petrova O.B., Do Dinh Trung \*, Ta Thu Trang \*, Nguyen Van Luong \*\*  
D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

\* Institute of Tropical Durability, Vietnam - Russia Tropical Centre, Hanoi, Vietnam

\*\* Vietnam - Russia Tropical Centre, Hanoi, Vietnam

*Luminescent films were obtained by the capillary method from a hybrid organic-inorganic material based on lithium (8-hydroxyquinolate) and an inorganic  $\text{CaF}_2$  matrix. The films were deposited on surfaces of various nature and roughness and exposed to the tropical climate of Southeast Asia throughout the year. The hybrid films showed high stability, comparable to commercial inorganic phosphors.*

**Keywords:** hybrid materials, organic phosphors, luminescence, thin films, capillary deposition, stability, tropical climate

### Введение

Гибридные материалы (ГМ) – материалы, образованные за счет сочетания различных компонентов (неорганических и органических), связанных между собой на молекулярном уровне. Такие материалы перспективны в качестве активных и пассивных оптических материалов, материалов интегральной оптики, фотоники, сенсоров, биосовместимых материалов. Особенностью органо-неорганических ГМ является использование большой химической и механической стабильности неорганических матриц (поли- и монокристаллов, стекол) для защиты менее устойчивых органических компонентов [1]. Гибридные материалы получают в виде объемных тел [2], аэрогелей [3], порошков [4] и пленок [5].

Одним из возможных применений люминесцентных пленок на основе гибридных материалов является

маркировка товаров и ценностей (например, культурных ценностей) для обеспечения защиты от подделки. Техника капиллярного нанесения пленок обеспечивает быстрое, простое и эффективное получение тонких пленок с максимально возможным использованием люминесцентного вещества [6].

С целью исследования устойчивости ГМ пленок к неблагоприятным факторам окружающей среды был выбран ГМ, полученный твердофазным синтезом на основе  $\text{CaF}_2$  и 8-оксихинолята лития (Liq) при термообработке при 200°C, который показал высокие значения интенсивности фотолюминесценции [4]. Порошки ГМ диспергировали в водном растворе поливинилового спирта (5 мас.%) и тщательно перемешивали с помощью УЗ-ванны. Полученную суспензию заливали в капиллярный фломастер (диаметр пор 10 мкм). Пленки были нанесены на поверхности с различной шероховатостью и

химической природой (алюминиевую фольгу, дерево, керамику  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , пластик и бумагу). Площадь всех образцов была одинаковой –  $1 \text{ см}^2$ . С целью защиты от механического повреждения пленки ГМ были покрыты тонким слоем цианоакрилатного клея. Образцы пленок на различных поверхностях набирали в палетки, которые были экспонированы во Вьетнамско-Российском тропическом центре с марта 2021 года по февраль 2022 года на двух полигонах в Ханое и Нячанге. На обоих полигонах были созданы различные условия окружающей среды: 1) открытая площадка (воздействие солнечного УФ-излучения, температуры, дождей), 2) микологическая площадка (воздействие влажности и тропической микрофлоры) и 3) продуваемый жалюзийный склад. Всего было использовано 6 площадок.

Для уточнения состава фаз порошковых ГМ после термообработки использовали рентгенофазовый анализ. Рентгенограммы снимали на дифрактометре Equinox 2000 ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение,  $\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$ ) в диапазоне углов  $2\theta$   $10$ - $100^\circ$ , при шаге сканирования  $0.01^\circ$  и экспозиции  $2 \text{ с/шаг}$ . Расшифровка дифрактограмм проводилась в программе Match! (2003-2015 CRYSTAL IMPACT, Bonn, Germany).

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) ГМ исследовали при возбуждения  $370 \text{ нм}$  в диапазоне  $400$ - $700 \text{ нм}$  на спектрофотометре Fluorolog 3D (Horiba Jobin Yvon). Спектры пленочных ГМ исследовали так же, как и порошковых. Обработка полученных спектров проводилась с помощью программного обеспечения OriginPro 8 SR4. Все измерения ФЛ проводились при комнатной температуре.

Синтезированные в ходе твердофазного синтеза ГМ в системе  $(\text{CaF}_2 + \text{Liq})$ , однофазные и соответствуют фториду кальция (рис. 1), независимо от температуры термообработки (ТО) и концентрации Liq (в пределах  $1$ - $5 \text{ мас.}\%$ )

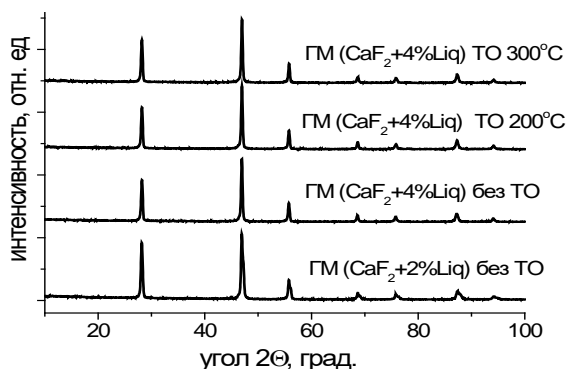


Рис. 1. Рентгенограммы гибридных порошковых препаратов  $(\text{CaF}_2 + \text{Liq})$ .

Для получения пленок был выбран состав  $(\text{CaF}_2 + 4 \text{ мас.}\% \text{ Liq})$ , как показавший наибольшую интенсивность. Пленки, как до экспонирования, так и после проявляют характерную для ГМ на основе 8-оксихинолятов интенсивную широкую полосу люминесценции в области  $400$ - $700 \text{ нм}$  (рис. 2).

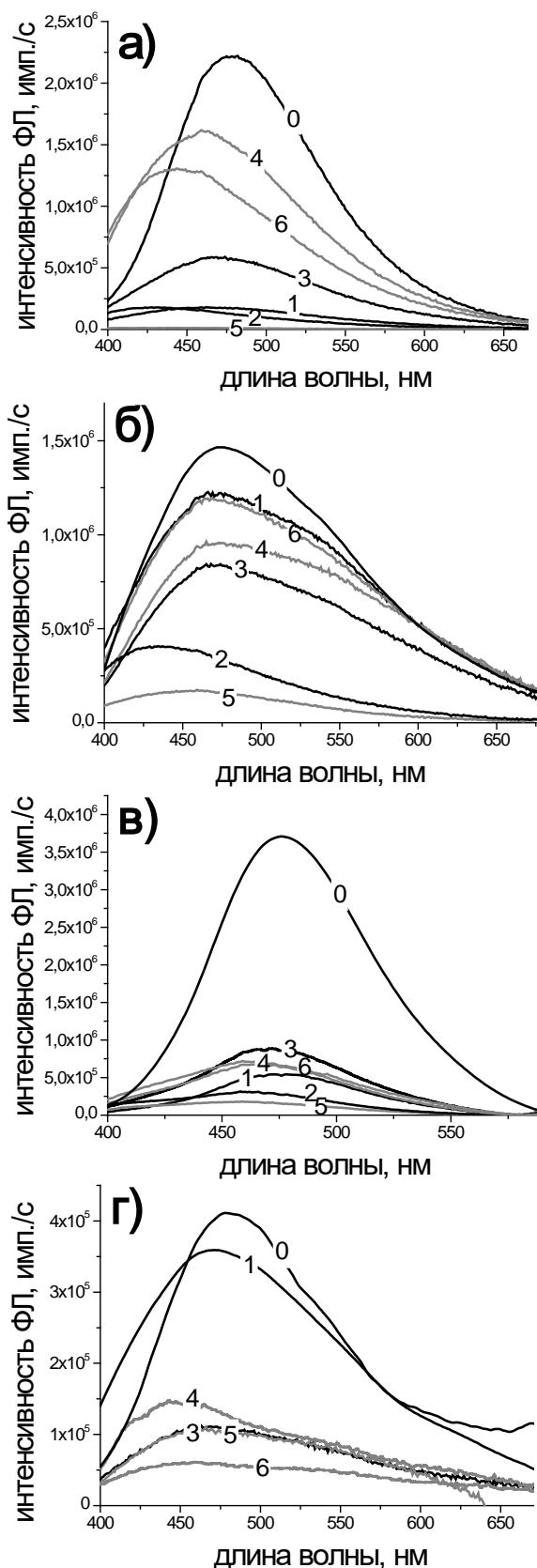


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции гибридных пленок  $(\text{CaF}_2 + \text{Liq})$ , нанесенных на а) металл, б) дерево, в) керамику, г) пластик. Обозначение площадок: 0 – контрольный образец, 1 – продуваемый склад Ханой, 2 – открытая площадка Ханой, 3 – микологическая площадка Ханой, 4 – продуваемый склад Нячанг, 5 – открытая площадка Нячанг, 6 – микологическая площадка Нячанг.

Наиболее хорошо люминесцентные свойства пленок сохранились на дереве (рис. 2 б), видимо из-за пористой поверхности и лучшей адгезии. При этом заметно, что большее падение интенсивности и смещение максимума ФЛ в коротковолновую область наблюдается после экспонирования на открытых площадках. Такая же картина и для других материалов подложки: наибольшее падение на

открытых площадках. Влияние тропической микрофлоры незначительно: падение интенсивности ФЛ на микологических и продуваемых площадках сравнимо. Интенсивность ФЛ пленок, нанесенных на пластик, изначально оказалась наименьшей (рис. 2 г), скорее всего это связано с составом самого пластика, который может оказывать отравляющее действие на люминофор (табл. 1).

Таблица 1. Интенсивность ФЛ образцов гибридных пленок, экспонированных в различных условиях

Материал подложки	Интенсивность ФЛ, $\times 10^5$ , имп./с						
	Контрольный образец	Ханой			Нячанг		
		склад	открытая площадка	микология	склад	открытая площадка	микология
Керамика	37	6	2	9	7	3	7
Дерево	14	12	2	8	10	4	12
Металл	22	2	2	6	16	0.1	13
Пластик	4	3	-	1	1	1	0.6

Для оценки эффективности маркировки на основе гибридного материала, был проведен такой же эксперимент на основе коммерческого люминофора YAG:Ce, проявляющего широкополосную люминесценцию в той же области спектра (рис. 3).

Характерно, что и для коммерческого люминофора наиболее губительными оказались факторы открытой площадки. В среднем падение интенсивности ФЛ для гибридной пленки и пленки на основе коммерческого люминофора сравнимо: устойчивость пленки, нанесенной на керамику, оказалась выше для YAG:Ce, а на металл – для ГМ (CaF<sub>2</sub>+Liq).

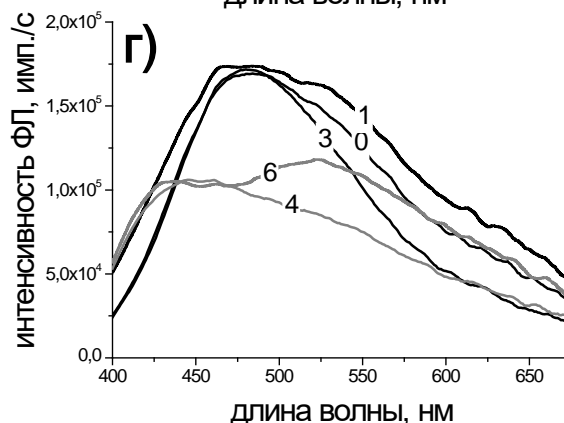
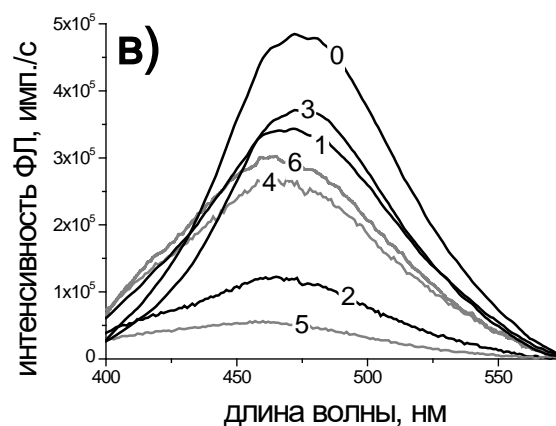
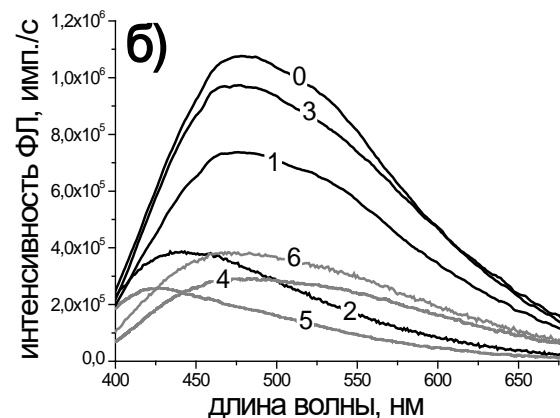
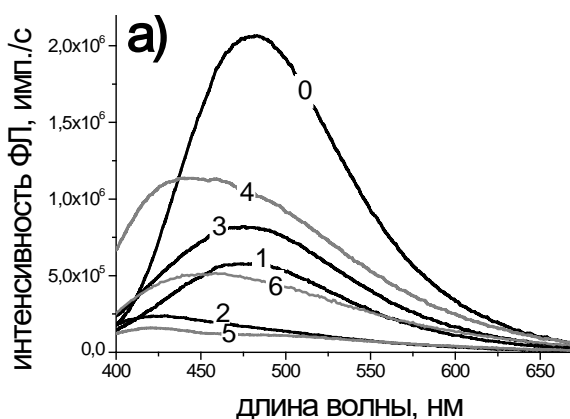


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции пленок на основе коммерческого люминофора YAG:Ce, нанесенных на а) металл, б) дерево, в) керамику, г) пластик. Обозначение площадок: 0 – контрольный образец, 1 – продуваемый склад Ханой, 2 – открытая площадка Ханой, 3 – микологическая площадка Ханой, 4 – продуваемый склад Нячанг, 5 – открытая площадка Нячанг, 6 – микологическая площадка Нячанг.

В среднем для всех образцов падение интенсивности при экспонировании на полигонах Нячанга больше, чем Ханоя, из-за большей температуры, влажности и близости моря (морского тумана).

Сравнение спектров ФЛ показало, что хуже всего маркировки переживают открытую площадку, т.е. сочетание УФ-облучения и влаги. Тропическая микрофлора практически не влияет на люминесценцию по сравнению с вентилируемым складом. А при сравнении гибридной маркировки с коммерческим люминофором можно сделать вывод, что органо-неорганический гибридный люминофор по своей устойчивости практически не уступает коммерческим неорганическим люминофорам.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования, Госзадание FSSM-2020-0005.

#### Список литературы

1. Petrova O., Avetisov R., Akkuzina A., Anurova M., Mozhevitina E., Khomyakov A., Taydakov I., Avetissov I. Luminescent stability of hybrids based on different borate glass matrix's and organic metal complexes // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering – 2017 – V.225 – P. 012083.
2. Petrova O., Taydakov I., Anurova M., et al. New fluorescent hybrid materials based on Eu-complexes in oxyfluoride glass and glass-ceramic matrix // Periodica Polytechnica: Chemical Engineering – 2016 – № 60 – P. 152-156.

3. Saifutyarov R., Petrova O., Taydakov I., Akkuzina A., Barkanov A., Zykova M., Lipatiev A., Sigaev V., Avetisov R., Korshunov V., Avetissov I. Optical properties transformation under laser treatment of hybrid organic-inorganic thin films // Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science – 2019 – P. 1800647.

4. Рунина К.И., Секачева А.Ю., Петрова О.Б. Синтез люминесцентных органо-неорганических гибридных материалов твердофазным методом // Успехи в химии и химической технологии – 2020 – Т. 34, № 4 (227) – С. 80–82.

5. Lebedev A., Suslova E., Runina K., Khomyakov A., Zykova M., Petrova O., Avetisov R., Shepel D., Astafiev A., Menshutina N., Avetissov I. New efficient lighting device. Part 1. Hybrid materials based on inorganic aerogel and metal-organic phosphor // Journal of Solid State Chemistry – 2021 – V.302 – P. 122358.

6. Zykova M., Runina K., Popkova L., Petrova O., Barkanov A., Do D.T., Ta T.T., Nguyen V.L., Khomyakov A., Avetissov I., Avetisov R. Luminescent properties of organic-inorganic hybrid films fabricated by capillary coating technique // Applied Physics A. – 2022 – V. 128, № 3 – P. 240.



УДК 532.6:544.2/7: 54-14/-16: 548.3/5

Постников В. А., Сорокин Т. А., Кулишов А. А., Лясникова М. С., Сорокина Н. И., Юрасик Г. А., Борщев О. В., Скоротецкий М. С., Свидченко Е. А., Сурин Н. М.

## НОВЫЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ДИФЕНИЛ-БЕНЗОТИАДИАЗОЛА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

Сорокин Тимофей Андреевич – младший научный сотрудник; Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук, Россия, Москва, 119333, Ленинский проспект, 59; [tim29@inbox.ru](mailto:tim29@inbox.ru)

Постников Валерий Анатольевич – кандидат химических наук, старший научный сотрудник

Кулишов Артем Андреевич - младший научный сотрудник

Лясникова Мария Сергеевна - младший научный сотрудник; Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук, Россия, Москва, 119333, Ленинский проспект, 59

Сорокина Наталья Ивановна – доктор химических наук, ведущий научный сотрудник

Юрасик Георгий Анатольевич - младший научный сотрудник

Борщев Олег Валентинович - доктор химических наук, ведущий научный сотрудник; Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук, Россия, Москва, 117393,

Профсоюзная улица, 70

Скоротецкий Максим Сергеевич - кандидат химических наук, старший научный сотрудник

Свидченко Евгения Александровна – научный сотрудник

Сурин Николай Михайлович – кандидат физико – математических наук, ведущий научный сотрудник

*В работе впервые представлены результаты исследования роста из растворов и структуры кристаллов 4,7-дифенил-бензотиадиазола и его производных с терминальными группами заместителей «-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>» и «-CH<sub>3</sub>». Методами ДСК и ТГА определены параметры фазовых переходов и исследована термическая стабильность соединений. Изучены спектрально-люминесцентные характеристики растворов.*

*Ключевые слова: органические люминофоры, бензотиадиазол, рост кристаллов, монокристаллическая рентгеновская дифракция, большой Стоксов сдвиг*

## NEW LUMINESCENT MATERIALS BASED ON DIPHENYL-BENZOTHIADIAZOLE AND ITS DERIVATIVES

Postnikov V. A., Sorokin T. A., Kulishov A. A., Lyanikova M. S., Sorokina N. I., Yurasik G. A., Borshchev O. V., Skorotetsky M. S., Svidchenko E. A., Surin N. M.

*The results of a study of the growth from solutions and the crystal structure of 4,7-diphenylbenzothiadiazole and its derivatives with terminal substituent groups “-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>” and “-CH<sub>3</sub>” are presented. The parameters of phase transitions were determined by DSC and TGA methods and the thermal stability of the compounds was studied. The spectral-luminescent characteristics of the solutions have been studied.*

*Keywords: organic luminophors, benzothiadiazole, crystal growth, single crystal X-ray diffraction, large Stokes shift*

### Введение

Среди органических люминесцентных материалов особое место занимают молекулы, содержащие в структуре сопряженного ядра центральный бензотиадиазольный фрагмент, благодаря большому сечению поглощения, малой ширине запрещенной зоны и высокому внешнему квантовому выходу люминесценции [1]. Данные соединения имеют большой потенциал для развития оптоэлектроники [2–4]. Для всестороннего анализа «структура-свойство» необходимы качественные кристаллы в масштабе 1 мм [5,6], однако их получение в некоторых случаях может быть в значительной степени затруднено в силу факторов молекулярного строения, влияние которых ещё слабо изучено.

Настоящая работа посвящена исследованию роста, структуры и спектрально-люминесцентных свойств кристаллов 4,7-дифенил-бензотиадиазола (1, рис. 1а) и его производных с терминальными группами заместителей «-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>» и «-CH<sub>3</sub>» (2-4, рис. 1а). Данные соединения характеризуются

высоким внешним выходом люминесценции в растворах (рис. 1б).

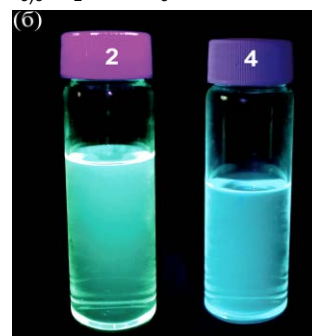
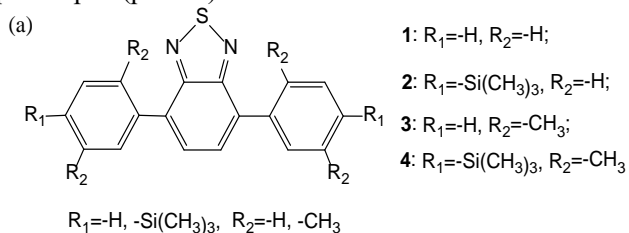


Рис. 1. а - Химическая структурная общая формула исследуемых люминофоров; б – растворы соединений в n-гексане под УФ освещением.

**Экспериментальная часть**

Синтез и наработка производных 4,7-дифенил-бензотиадиазола были выполнены впервые. Тепловые свойства кристаллов исследовались в диапазоне температур от 20 до 250°C методом синхронного термического анализа; одновременно измерялись тепловой поток (ДСК) и потеря массы (ТГА) на термоаналитическом комплексе STA Netzsch 449 F1 в потоке сухого аргона. Выполненные методами ДСК и ТГА исследования показали высокую устойчивость соединений: потеря массы в цикле нагрева и охлаждения не превышает 0.5÷3%. Определены температуры плавления соединений: 134 (1), 153 (2), 183 (3) и 205°C (4).

Рост кристаллов осуществляли из растворов в *n*-гексане методом изотермического испарения растворителя при комнатной температуре [5,7]. Морфологию поверхности и толщину кристаллов исследовали с помощью оптического микроскопа BX 61 и конфокального микроскопа LEXT OLS 3100 (Olympus, Япония).

Структура монокристаллических образцов размером до 0.3 мм исследована при температурах 293 и 85 К на рентгеновском дифрактометре XtaLABSynergy-DW, HyPix-Arc 150' (RigakuOxfordDiffraction).

Спектры поглощения молекулярных растворов в растворителях измеряли на спектрофотометре Shimadzu UV-2501PC (Япония). Спектры фотOLUMИнесценции измеряли на спектрофлуориметре АЛС-1М (разработка ИСПМ РАН) в режиме счета фотонов на последовательных интервалах времени и импульсном спектрофотометре-спектрофлуориметре ФЛУОРАН-2 (разработка ВНИИОФИ). При измерении спектров люминесценции растворов использовали стандартные кварцевые кюветы 10×10 мм. Измерения квантового выхода и спектров фотOLUMИнесценции нанесённых на кварцевые подложки кристаллических плёнок проводили в интегрирующей сфере, изготовленной из тефлона. Квантовый выход фотOLUMИнесценции растворов определяли путем сравнения с известным квантовым выходом стандартов по методу измерения флуоресценции оптически разбавленных растворов [8]. Кинетики затухания люминесценции измеряли с помощью спектрофлуориметра с время-коррелированным счётом фотонов FluoTime 300 (PicoQuant, Германия)

в растворах *n*-гексана. Концентрация растворов составляла  $5 \times 10^{-5}$  М. Измерения производились в кварцевой кювете при комнатной температуре (25°C) без предварительного удаления кислорода из растворов. Возбуждение люминесценции производилось на длинах волн  $\lambda_{ex} = 375 \pm 2$  нм (лазерный диодный источник LDH 375) и  $273 \pm 6$  нм (импульсный светодиод PLS 270-10). Регистрация сигнала производилась около максимума спектров люминесценции ( $\lambda_{em} = 465 \pm 5$  нм). Функцию отклика прибора (IRF) регистрировали на рассеивающем образце Ludox после измерения каждой кривой затухания. Полученные данные анализировались с помощью программного пакета Easytau 2.

На рис. 2 представлены изображения выращенных кристаллов соединений 1,2 и 4 (рис. 1). Кристаллы 4,7-дифенил-бензотиадиазола (1) разрастаются в форме игл длиной свыше 10 мм (рис. 2а). Для триметилсилильного производного 2 были получены объёмные монокристаллы с максимальными размерами 4 мм × 3 мм × 2.5 мм (рис. 2в). Для люминофоров с боковыми метильными группами (3, 4) на данном этапе пока удалось получить менее совершенные удлинённые кристаллы длиной до 0.5 мм (рис. 2в).

Рашифрована кристаллическая структура монокристаллов люминофоров 1 и 2. Поиск элементарных ячеек в двух исследуемых монокристаллах при температурах 293 и 85 К завершился выбором триклинной ячейки для монокристалла 1 и ромбической ячейки для монокристалла 2 с параметрами, указанными в табл. 1, что позволило проиндексировать более 75% измеренных рефлексов. Установлено отсутствие в образцах структурного фазового перехода при понижении температуры.

Оптические спектры растворов исследуемых соединений по форме похожи. В табл. 2 представлены спектрально-люминесцентные характеристики исследуемых соединений в растворах тетрагидрофурана (ТГФ). Для спектра поглощения представлен длинноволновый максимум. Как видно, исследуемые люминофоры характеризуются большим Стоксовым сдвигом, а внешний квантовый выход люминесценции в пределах погрешности близок к 100%. Времена жизни люминесценции в растворах *n*-гексана для исследуемых соединений лежат в пределах 5÷7 нс.

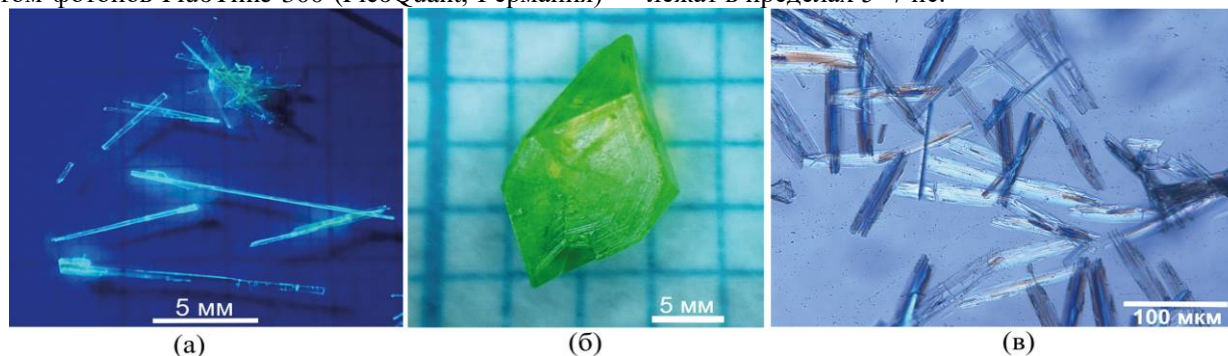


Рис. 2. Выращенные из раствора *n*-гексана кристаллы люминофоров 1 (а, под УФ освещением), 2 (б) и 4 (в).

Таблица 1. Кристаллографические характеристики для кристаллов соединений **1** и **2** при 293К и 85К.

Вещество	<b>1</b>		<b>2</b>	
Хим. формула	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> S <sub>1</sub>		C <sub>24</sub> H <sub>28</sub> S <sub>1</sub> N <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	
T (К)	293	85	293	85
Пр. гр.	P-1		P n a a	
Z	4		12	
a (Å)	9.6777(2)	9.5243(1)	11.9296(1)	11.7932(1)
b (Å)	12.0820(2)	11.9956(1)	24.1659(2)	24.0806(1)
c (Å)	14.0144(3)	13.8534(2)	26.1623(2)	25.5473(1)
α (град)	109.9831(17)	109.848(1)	90	90
β (град)	95.6078(15)	93.9034(9)	90	90
γ (град)	111.2026(17)	112.1384(10)	90	90
V <sub>o</sub> (Å <sup>3</sup> )	1389.19(10)	1343.61(8)	7542.32(11)	7255.11(7)

Таблица 2. Спектрально-люминесцентные характеристики растворов ТГФ.

Вещество	λ <sub>max</sub> /погл. (нм)	0-0 переход (см <sup>-1</sup> /нм)	Стоксов сдвиг (см <sup>-1</sup> /нм)	λ <sub>max</sub> /люм. (нм)	QE (%)
<b>1</b>	381	23090/433	5715/106	487	95
<b>2</b>	387	22780/439	5515/105	492	99
<b>3</b>	358	24390/410	6150/103	461	87
<b>4</b>	361	24210/413	6150/103	464	88

### Заключение

Таким образом, представленные новые органические люминофоры являются стабильными соединениями, обладают высокими люминесцентными свойствами и большим Стоксовым сдвигом, что делает их перспективными для применения в фотонных технологиях (сцинтилляторы, красители, люминесцентные метки и пр.). С точки зрения кристаллизации наличие тех или иных групп терминальных заместителей в составе молекулы 4,7-дифенил-бензотиадиазола существенно сказывается на характеристиках роста кристаллов как в лучшую (**2**), так и в худшую (**3,4**) стороны. Стоит отметить склонность к формированию объемных монокристаллов для триметилсилильного производного (**2**), поскольку получение качественных кристаллических элементов представляет огромный интерес как для фундаментальных, так и для прикладных исследований в силу уникальных оптических свойств данных люминофоров.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 22-13-00255.

### Список литературы

1. Skorotetsky M.S., Krivtsova E.D., Borshchev O. V., Surin N.M., Svidchenko E.A., Fedorov Y. V., Pisarev S.A., Ponomarenko S.A. Influence of the structure of electron-donating aromatic units in organosilicon luminophores based on 2,1,3-benzothiadiazole electron-withdrawing core on their absorption-luminescent properties // *Dyes and Pigments*. - 2018. - V. 155 - P. 284–291.
2. Li Q., Du C., Li F., Zhou Y., Fahlman M., Bo Z., Zhang F. Benzothiadiazole-based linear and star molecules: Design, synthesis, and their application in bulk heterojunction organic solar cells // *ACS Chemistry of Materials*. - 2009. - V. 21 - № 21 - P. 5327–5334.
3. Boehme S.C., TchambaYimiga N., Frick A., Gunst

S., Untenecker H., Kennis J.T.M., van Stokkum I.H.M., Kirsch P., von Hauff E. Correlating Ultrafast Dynamics, Liquid Crystalline Phases, and Ambipolar Transport in Fluorinated Benzothiadiazole Dyes // *Advanced Electronic Materials*. - 2021. - V. 7 - № 8 - P. 2100186.

4. Pati P.B., Senanayak S.P., Narayan K.S., Zade S.S. Solution processable benzooxadiazole and benzothiadiazole based D-A-D molecules with chalcogenophene: Field effect transistor study and structure property relationship // *ACS Applied Materials & Interfaces*. - 2013. - V. 5 - № 23 - P. 12460–12468.

5. Postnikov V.A., Sorokina N.I., Kulishov A.A., Lyasnikova M.S., Grebenev V.V., Voloshin A.E., Borshchev O.V., Skorotetsky M.S., Surin N.M., Svidchenko E.A., Ponomarenko S.A. Highly luminescent crystals of a novel linear π-conjugated thiophene-phenylene co-oligomer with a benzothiadiazole fragment // *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* - 2019. - V. 75 - P. 1076–1085.

6. Postnikov V.A., Sorokina N.I., Kulishov A.A., Lyasnikova M.S., Sorokin T.A., Freidzon A.Y., Stepko A.S., Borshchev O. V., Skorotetsky M.S., Surin N.M., Svidchenko E.A., Ponomarenko S.A. A new linear phenyloxazole-benzothiadiazole luminophore: crystal growth, structure and fluorescence properties // *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* - 2022. - V. 78 - № 2 - P. 261–269.

7. Постников В.А., Сорокина Н.И., Алексева О.А., Кулишов А.А., Сокольников Р.И., Лясникова М.С., Гребенев В.В., Борщев О.В., Скоротецкий М.С., Сурин Н.М., Свидченко Е.А., Пономаренко С.А., Волошин А.Э. Рост из растворов, структура и фотолюминесценция монокристаллических пластин п-терфенила и его триметилсилильного производного // *Кристаллография*. - 2018 - Т. 63 - № 5 - С. 801–814.

8. Demas J.N., Crosby G.A. The measurement of photoluminescence quantum yields. A review // *The Journal of Physical Chemistry*. - 1971. - V. 75 - № 8 - P. 991–1024.

УДК 548.5, 538.9

Суханов А.Е., Ильина К.Б., Конарев П.В., Писаревский Ю.В., Петерс Г.С., Смирнова Е.С., Алексеева О.А., Ковальчук М.В.

## ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ МАЛОУГЛОВОГО РАССЕЙЯНИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛИЗАЦИОННОГО РАСТВОРА ТРИГЛИЦИНСУЛЬФАТА В ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР 2-90 °С.

Суханов Андрей Евгеньевич<sup>1</sup> – инженер; [sukhanov.ae15@physics.msu.ru](mailto:sukhanov.ae15@physics.msu.ru)

Ильина Ксения Борисовна<sup>1</sup> – кандидат физико-математических наук, научный сотрудник

Конарев Пётр Валерьевич<sup>1</sup> – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Писаревский

Юрий Владимирович<sup>1</sup> – доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник

Петерс Георгий Сергеевич<sup>2</sup> – инженер-исследователь

Смирнова Екатерина Сергеевна<sup>1</sup> – кандидат физико-математических наук, научный сотрудник Алексеева Ольга

Анатольевна<sup>1</sup> – кандидат физико-математических наук, директор

Ковальчук Михаил Валентинович<sup>2</sup> – доктор физико-математических наук, член-корреспондент Российской академии наук, президент НИЦ «Курчатовский институт», научный руководитель ИК РАН

<sup>1</sup>Федеральное государственное учреждение «Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук, Россия, Москва, 119333, Ленинский проспект, д.59

<sup>2</sup>Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Россия, Москва, 123182, пл. Академика Курчатова, д.1.

*Методом малоуглового рентгеновского рассеяния рентгеновских лучей на станции «БИОМУР» Курчатовского источника синхротронного излучения экспериментально изучена структура кристаллизационного раствора триглицинсульфата (ТГС) в интервале температур 2–90°С. Обработка результатов с применением набора моделей 3D-фрагментов кристаллической структуры показали, что насыщенный раствор содержит мономеры и димеры. При температурах 2-5°С обнаружено заметное возрастание объемной доли димеров.*

*Ключевые слова:* кристаллизация, кластеры прекурсоров, малоугловое рентгеновское рассеяние.

## STUDY BY THE METHOD OF SMALL-ANGLE SCATTERING OF X-RAY RAYS OF THE STRUCTURE OF THE CRYSTALLIZATION SOLUTION OF TRIGLYCINE SULPHATE IN THE TEMPERATURE RANGE OF 2-90 °C.

Sukhanov A.E.<sup>1</sup>, Ilina K.B.<sup>1</sup>, Konarev P.V.<sup>1</sup>, Pisarevsky Yu.V.<sup>1</sup>, Peters G.S.<sup>2</sup>, Smirnova E.S.<sup>1</sup>, Alekseeva O.A.<sup>1</sup>, Kovalchuk M.V.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Federal Scientific Research Center “Crystallography and photonics” of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation.

<sup>2</sup> National Research Centre “Kurchatov Institute”, Moscow, Russian Federation.

*Small-angle X-ray scattering at the beamline “BIOMUR” of the Kurchatov Synchrotron Radiation Source was used to experimentally study the structure of a crystallization solution of triglycine sulfate (TGS) in the temperature range of 2–90°С. Processing of the results using a set of models of 3D fragments of the crystal structure showed that the saturated solution contains monomers and dimers. At temperatures of 2-5°С, a noticeable increase in the volume fraction of dimers was found.*

*Keywords:* crystallization, precursor clusters, small-angle X-ray scattering.

### Введение

Кристаллы играют важную роль в таких сферах, как электроника [1-2] и фотоника [2,3], и поэтому уделяется большое внимание изучению процессов роста кристаллов [4]. При этом если изучение процессов роста крупных кристаллов весьма хорошо изучено, то для стадии зародышеобразования нет общепринятой модели. Это обстоятельство во многом связано с трудностями исследования наноразмерной структуры кристаллизационных растворов. Одним из наиболее эффективных методов исследования наноразмерной структуры растворов и расплавов является метод малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (МУРР).

В последнее время в кристаллизационных растворах ряда белков методами МУРР и МУРН (малоугловое рассеяние нейтронов) была обнаружена промежуточная фаза, представляющая 3D фрагмент кристаллической

структуры. Устойчивость этой фазы была подтверждена методами МУРР, МУРН [5-9], а также вычислением устойчивости олигомеров лизоцима методом молекулярной динамики [10,11].

Недавно такие кластеры прекурсора были обнаружены и в неорганическом (небелковом) растворе дигидрофосфата калия [12].

В настоящей работе изучена структура водного раствора триглицинсульфата в интервале температур 2-90°С. Кристаллы TGS являются известными сегнетоэлектриками и широко используются в качестве пироэлектрических датчиков [13-14].

### Материалы и методы

Кристаллы TGS растворялись в ультрачистой воде Millipore. Концентрация образцов составляла 690 мг/мл. Растворы с кристаллами изначально нагревались в термостате до 90 °С, выдерживались до полного растворения кристаллов. Перед проведением

измерений растворы были заправлены в кварцевые капилляры с внешним диаметром 2 мм. Но поскольку заправка происходила при комнатной температуре, то далее капилляры возвращались в термостат до растворения возможных видимых кристаллов в капилляре. После растворения кристаллов капилляры закреплялись на держателе образцов, у которого регулируется температура, и нагревались до температуры 90°C.

Измерения МУРР в растворах образцов с использованием кварцевых капилляров с внешним диаметром 2 мм осуществляли на станции “БиоМУР” Курчатовского источника синхротронного излучения (НИЦ “Курчатовский институт”). Использовали монохроматическое излучение с длиной волны 0.1445 нм (энергия излучения 8.1 кэВ). Расстояние образец–детектор составляло 700 мм, что соответствовало угловому диапазону вектора рассеяния  $s=1.0\text{--}6.0\text{ нм}^{-1}$ , где  $s = 4\pi\sin(\theta)/\lambda$ ,  $2\theta$  – угол рассеяния,  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения.

Измерения проходили при температурах 90, 75, 60, 45, 20, 15, 10, 5 и 2°C, время экспозиции составляло 10 мин в каждой точке. Сигнал регистрировали с помощью двумерного пиксельного детектора PILATUS 1M (Dectris, Швейцария). Проводилась калибровка углового диапазона с помощью бегената серебра, по которому также определялось положение центра пучка с помощью программы FIT2D [15]. С использованием программы PRIMUS [16] из кривых рассеяния раствором KDP вычитали рассеяние буферным раствором. Интегральные структурные параметры частиц (радиус инерции  $R_g$ ) оценивали в приближении Гинье.

Для определения объемных долей кластеров-прекурсоров раствора TGS с помощью метода линейных наименьших квадратов применялась программа OLIGOMER [16]. Кристаллографические модели олигомерных кластеров KDP и DKDP построены в программе PyMol [17] с использованием атомной структуры TGS, полученной в рамках текущей работы. Расчет теоретических кривых олигомерных компонентов проводили с помощью программы CRY SOL [18].

### Результаты.

Структура TGS описывается моноклинной пространственной группой симметрии  $P2_1$ , параметры элементарной ячейки  $a = 9.1424(1)\text{ \AA}$ ,  $b = 12.5787(1)$ ,  $c = 5.6809(1)\text{ \AA}$ .

Для интерпретации результатов МУРР были использованы модели кластеров-прекурсоров (3D-фрагментов), из которых может происходить формирование кристалла TGS в насыщенном растворе. Модели кластеров-прекурсоров, определенные по результатам комбинаторно-топологического моделирования с использованием программы PyMol: мономеры, димеры, тетрамеры и октамеры (рис. 1, 2).

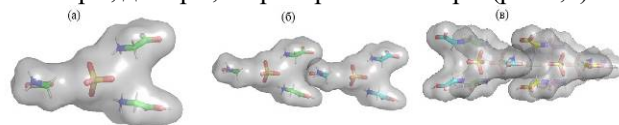


Рис. 1. Трехмерные визуализации кластеров-прекурсоров TGS с помощью программы PyMol (а) Мономер TGS. (б) Димер TGS. (в) Тетрамер TGS.

Экспериментальные и теоретические кривые МУРР, рассчитанные программой OLIGOMER (с использованием выделенных олигомерных кластеров), показаны на рис. 2, результаты анализа приведены в таблице 1 и рис. 3.

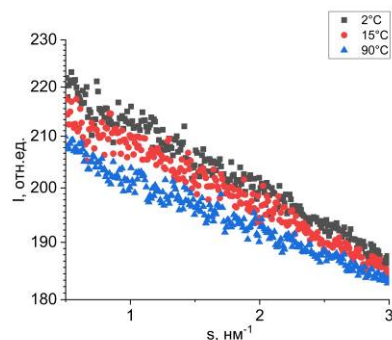


Рис. 2. Экспериментальные кривые малоуглового рассеяния для раствора TGS при температурах 2, 30 и 90°C (показан малоугловой диапазон с  $s < 3.0\text{ нм}^{-1}$ )

Таблица 1- Объемные доли олигомеров в растворе TGS.

T, °C	Доля мономеров, %	Доля димеров, %	Доля тетрамеров, %	$R_g, \text{ \AA}$
2	90.5±1.3	9.50±0.02	0	2.33±0.04
5	90.6±1.3	9.40±0.02	0	2.30±0.04
10	90.9±1.3	9.10±0.02	0	2.24±0.03
15	92.0±1.4	8.00±0.02	0	2.15±0.03
20	93.7±1.4	6.30±0.01	0	2.05±0.02
45	92.7±1.4	7.30±0.01	0	2.04±0.02
60	92.8±1.4	7.20±0.01	0	2.02±0.02
75	92.5±1.4	7.50±0.01	0	2.00±0.02
90	97.7±1.5	2.30±0.01	0	2.04±0.02

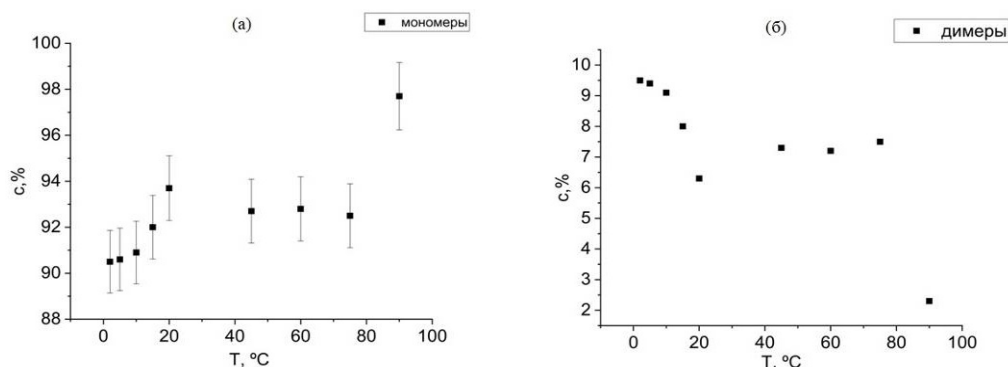


Рис. 3(а). Зависимость объемной доли мономеров TGS от температуры. 3(б). Зависимость объемной доли димеров TGS от температуры.

Исходя из данных таблицы 1 и рис.3 с понижением температуры наблюдается повышение объемной доли димеров, что подтверждает концепцию формирования кластеров-прекурсоров.

### Заключение

В рамках эксперимента МУРР для растворов TGS были проведены исследования кристаллизации в насыщенных растворах, получена структура кристалла и получены трехмерные визуализации кластеров-прекурсоров.

В данной работе на основании экспериментальных данных МУРР с использованием моделей мономеров, димеров, тетрамеров и октамеров было установлено, что кластерами-прекурсорами являются димеры, концентрация которых начинает возрастать при температурах ниже 20 °С.

*Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по гранту № 075-15-2021-1362, Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 19-29-12042 мк).*

### Список литературы

1. Jiang H., Wenping, H. The Emergence of Organic Single-Crystal Electronics.// *Angewandte Chemie International Edition*-2020-vol.59-pp.1408-1428.
2. Zhang, X.; Dong, H.; Hu, W. Organic Semiconductor Single Crystals for Electronics and Photonics. *Advanced Materials*- 2018- vol. 30-pp. 180148.
3. Jazbinsec, M.; Puc, U.; Abina, A.; Zidansec, A. Organic Crystals for THz Photonics.// *Applied Sciences*-2019- vol 9-no. 882.
4. Pina, C.M.; Becker, U.; Risthaus, P.; Bosbach, D.; Putnis, A. Molecular-scale mechanisms of crystal growth in barite. *Nat.* **1998**, 395, 483-486.
5. Kovalchuk, M.V.; Blagov, A.E.; Dyakova, Y.A.; Gruzinov, A.Yu.; Marchenkova, M.A.; Peters, G.S.; Pisarevsky, Yu.V.; Timofeev, V.I.; Volkov, V.V. Investigation of the Initial Crystallization Stage in Lysozyme Solutions by Small-Angle X-ray Scattering. *Cryst. Growth Des.* **2016**, 16, 4, 1792-1797.
6. Kovalchuk, M.V.; Blagov, A.E.; Dyakova, Y.A.; Gruzinov, A.Yu.; Marchenkova, M.A.; Peters, G.S.; Pisarevsky, Yu.V.; Timofeev, V.I.; Volkov, V.V. Investigation of the Initial Crystallization Stage in Lysozyme Solutions by Small-Angle X-ray Scattering. *Cryst. Growth Des.* **2016**, 16, 4, 1792-1797.
7. Boikova, A.S.; Dyakova, Y.A.; Ilina, K.B.; Konarev, P.V.; Kryukova, A.E.; Kuklin, A.I.; Marchenkova,

M.A.; Nabatov, B.V.; Blagov, A.E.; Pisarevsky, Y.V.; Kovalchuk, M.V. Octamer Formation in lysozyme solutions at the initial crystallization stage detected by small-angle neutron scattering. *Acta Cryst. D.* **2017**, 73, 591-599.

8. Dyakova, Y.A.; Ilina, K.B.; Konarev, P.V.; Kryukova, A.E.; Marchenkova, M.A.; Blagov, A.E.; Volkov, V.V.; Pisarevsky, Yu.V.; Kovalchuk, M.V. Small-angle X-ray scattering study of conditions for the formation of growth units of protein crystals in lysozyme solutions. *Crystallogr.Rep.* **2017**, 62, 364-369.

9. Marchenkova, M.A.; Volkov, V.V.; Blagov, A.E.; Dyakova, Yu.A.; Ilina, K.B.; Tereschenko, E.Yu.; Timofeev, V.I.; Pisarevsky, Yu.V.; Kovalchuk, M.V. In situ study of the state of lysozyme molecules at the very early stage of the crystallization process by small-angle X-ray scattering. *Crystallogr.Rep.* **2016**, 61, 5-10.

10. P. R. ten Wolde, D. Frenkel, Enhancement of protein crystal nucleation by critical density fluctuations. *Sci.* **1997**, 77, 1975-1978.

11. O. Galkin, P. G. Vekilov, Control of protein crystal nucleation around the metastable liquid-liquid phase boundary. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2000**, 97, 6277-6281.

12. Kovalchuk, M.V.; Alekseeva, O.A.; Blagov, A.E.; Ilyushin, G.D.; Il'ina, K.B.; Konarev, P.V.; Lomonov, V.A.; Pisarevsky, Yu.V.; Peters, G.S. Investigation of the Structure of Crystal-Forming Solutions of Potassium Dihydrogen Phosphate  $K(H_2PO_4)$  (KDP type) on the Basis of Modeling Precursor Clusters and According to Small-Angle X-Ray Scattering Data. *Crystallogr. Rep.* **2019**, 64, 6-10.

13. Usher T.D., Cousins K.D., Zhang R, Ducharme S. The promise of piezoelectric polymers.// *Polymer International*- **2018**-vol. 67-pp. 790-798.

14. Aggarwal M.D., Batra A.K., Guggilla P., Edwards M.E., Penn B.G., Currie J.R. Pyroelectric Materials for Uncooled Infrared Detectors: Processing, Properties, and Applications. NASA/TM-2010-216373.

15. Hammersley, A. P. FIT2D: an introduction and overview. //European synchrotron radiation facility internal report ESRF97HA02T 68 (**1997**): 58.

16. Konarev, P. V.; Volkov, V. V.; Sokolova, A. V.; Koch, M. H. J.; Svergun, D. I. A Windows PC-based system for small-angle scattering data analysis.// *Journal of Applied Crystallography*- **2003**- no. 36- pp. 1277-1282.

17. Schrodinger L.L.C. The PyMOL Molecular GraphicsSystem. v1.3r1. 2010.

18. Svergun, D.; Barberato, C.; Koch, M. H. CRY SOL - A program to evaluate X-ray solution scattering of biological macromolecules from atomic coordinates. // *Journal of Applied Crystallography*- **1995**- no. 28- pp. 768-773.

УДК 548, 538.9

Тимаков И.С., Гребенев В.В., Коморников В.А., Макарова И.П., Селезнёва Е.В.

**ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ  $K_2SO_4$ – $Rb_2SO_4$ – $H_2SO_4$ – $H_2O$** 

Тимаков Иван Сергеевич – младший научный сотрудник лаборатории процессов кристаллизации; Федеральное государственное учреждение «Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук», Россия, Москва, 119333, Ленинский проспект, д. 59; i.s.timakov@gmail.com

Гребенев Вадим Вячеславович – кандидат физико-математических наук; Федеральное государственное учреждение «Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук», Россия, Москва, 119333, Ленинский проспект, д. 59

Коморников Владимир Андреевич – кандидат химических наук; Федеральное государственное учреждение «Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук», Россия, Москва, 119333, Ленинский проспект, д. 59

Макарова Ирина Павловна – доктор физико-математических наук; Федеральное государственное учреждение «Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук», Россия, Москва, 119333, Ленинский проспект, д. 59

Селезнёва Елена Вячеславовна – кандидат физико-математических наук; Федеральное государственное учреждение «Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук», Россия, Москва, 119333, Ленинский проспект, д. 59

*В статье представлены результаты исследования фазовых равновесий в системе  $K_2SO_4$ – $Rb_2SO_4$ – $H_2SO_4$ – $H_2O$ . Определены концентрационные границы кристаллизации твердых растворов с общими формулами  $(K_xRb_{1-x})_2SO_4$ ,  $(K_xRb_{1-x})_3H(SO_4)_2$ ,  $(K_xRb_{1-x})_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ ,  $K_xRb_{1-x}HSO_4$  и фазы  $K_{0.55}Rb_{0.45}HSO_4$ . Выявлены зависимости равновесий насыщенных растворов от исходных условий приготовления. Определены условия получения крупных монокристаллов вышеуказанных сложных кислых сульфатов калия – рубидия. Построена диаграмма фазовых равновесий системы.*

*Ключевые слова:* кристаллы суперпротоны, фазовые переходы, фазовые равновесия, рост кристаллов.

**PHASE EQUILIBRIUM IN THE  $K_2SO_4$ – $Rb_2SO_4$ – $H_2SO_4$ – $H_2O$  SYSTEM**Timakov I.S.<sup>1</sup>, Grebenev V.V.<sup>1</sup>, Komornikov V.A.<sup>1</sup>, Makarova I.P.<sup>1</sup>, Selezneva E.V.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Federal Scientific Research Centre “Crystallography and Photonics” of Russian Academy of Sciences Institute of Crystallography, Russian Academy of Sciences, A.V. Shubnikova, Moscow, Russia

*The article presents the results of a study of phase equilibria in the  $K_2SO_4$ – $Rb_2SO_4$ – $H_2SO_4$ – $H_2O$  system. The concentration limits of crystallization of solid solutions with the general formulas  $(K_xRb_{1-x})_2SO_4$ ,  $(K_xRb_{1-x})_3H(SO_4)_2$ ,  $(K_xRb_{1-x})_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ ,  $K_xRb_{1-x}HSO_4$  and the  $K_{0.55}Rb_{0.45}HSO_4$  phase are determined. The dependences of the equilibria of saturated solutions on the initial conditions of preparation are revealed. The conditions for obtaining large single crystals of the above complex acid sulfates of potassium - rubidium are determined. The diagram of phase equilibria of the system is constructed.*

*Key words:* superprotonic crystals, phase transitions, phase equilibria, crystal growth.

**Введение**

Изучение кристаллов-суперпротоныков актуально как для решения фундаментальных научных проблем, так и с точки зрения их практического применения. Одной из основных задач исследования суперпротоныков семейства  $M_mH_n(AO_4)_{(m+n)/2} \cdot yH_2O$  (где  $M = K, Rb, Cs, NH_4$ ;  $AO_4 = SO_4, SeO_4, HPO_4, HAsO_4$ ) является установление связи между составом, атомной структурой и физическими свойствами кристаллов. Практическая же значимость обусловлена перспективами их применения в качестве материалов для электрохимического оборудования, включая обменные мембраны водородных топливных элементов.

С точки зрения исследований протонного транспорта представляет интерес изучение возможности модификации систем водородных связей и ее влияние на суперпротонные фазовые переходы в частности.

Ранее было показано, что для кристаллов  $K_3H(SO_4)_2$  и  $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$  частичная замена катионов калия на катионы аммония приводит к появлению дополнительных водородных связей и существенному изменению их физико-химических свойств, включая изменение кинетики и температуры формирования проводящих фаз [1, 2]. Ионный радиус катионов аммония близок по размерам с катионами калия  $r_{K^+}/r_{NH_4^+} = 0.91$ . В настоящей работе проводилось аналогичное исследование для твердых растворов  $(K_xRb_{1-x})_3H(SO_4)_2$ : в этом случае отношение радиусов катионов  $r_{K^+}/r_{Rb^+} = 0.90$ , а дополнительные водородные связи отсутствуют. Изоструктурные крайние члены данного ряда обладают принципиально различным поведением при повышенной температуре: фазовый переход в  $Rb_3H(SO_4)_2$  отсутствует (реализуется лишь при повышенном давлении ( $\approx 0.14$  ГПа)) [3, 4], а  $K_3H(SO_4)_2$

обладает аномально медленной кинетикой фазового перехода [5].

Учитывая, что в литературе отсутствует информация по существованию твердых растворов  $(K_xRb_{1-x})_3H(SO_4)_2$  и фазообразованию в системе  $K_2SO_4 - Rb_2SO_4 - H_2SO_4 - H_2O$  в целом, то целью настоящей работы является изучение фазовых равновесий в четырехкомпонентной водно-солевой системе  $K_2SO_4 - Rb_2SO_4 - H_2SO_4 - H_2O$ , определение условия роста крупных монокристаллов, пригодных для дальнейшего изучения их физико-химических свойств.

#### Экспериментальная часть

Изучение фазовых равновесий в системе  $K_2SO_4 - Rb_2SO_4 - H_2SO_4 - H_2O$  проводили методом одновременных параллельных кристаллизаций. Готовили серию маточных растворов в одинаковых герметичных кристаллизаторах с переменным соотношением исходных сухих компонентов и минимальным количеством дистиллированной воды ( $\approx 5$  мл). Затем, при температуре, незначительно превышающей комнатную ( $50^\circ C$ ), 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. Маточные растворы дополнительно выдерживались в течение двух суток при фиксированной температуре. Затем, температура кристаллизаторов снижалась несколько суток по заданной программе до требуемого значения. Образовавшиеся при таком подходе кристаллы имели размеры 2–5 мм и легко декантировались от маточного раствора. Фазовый состав полученных кристаллов определялся методом рентгенофазового анализа.

По результатам эксперимента была построена фазовая диаграмма четырехкомпонентной водно-солевой системы  $K_2SO_4 - Rb_2SO_4 - H_2SO_4 - H_2O$  (рис. 1).

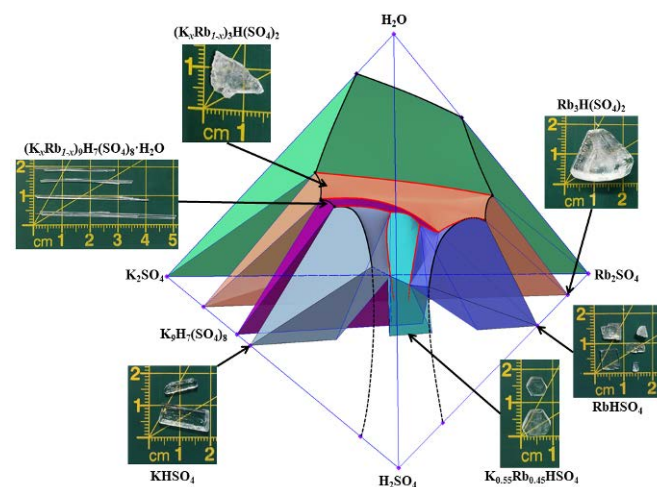


Рис. 1. Изометрическая проекция фазовой диаграммы (показаны характерные габитусы кристаллов и размерность образцов).

Данная диаграмма содержит восемь точек невариантного равновесия: три точки, обозначенные как  $e_{K_1}$ ,  $e_{K_2}$  и  $e_{K_3}$ , принадлежат образующей системе  $K_2SO_4 - H_2SO_4 - H_2O$ ; другие две точки, обозначенные как  $e_{Rb_1}$  и  $e_{Rb_2}$ , – образующей системе  $Rb_2SO_4 - H_2SO_4 - H_2O$ ; и, наконец, оставшиеся три точки невариантных равновесий, обозначенные как  $E_1$ ,  $E_2$  и  $E_3$ , принадлежат уже самой четырехкомпонентной системе  $K_2SO_4 - Rb_2SO_4 - H_2SO_4 - H_2O$ .

Перечисленные точки соединены шестнадцатью линиями моновариантных равновесий – восемь из них относятся к тройным образующим системам и являются ветвями кристаллизаций фаз  $K_2SO_4$ ,  $K_3H(SO_4)_2$ ,  $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ ,  $KHSO_4$ ,  $Rb_2SO_4$ ,  $Rb_3H(SO_4)_2$ ,  $RbHSO_4$ , а также непрерывного ряда твердых растворов  $(K_xRb_{1-x})_2SO_4$ . Еще восемь линий принадлежат уже 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 следующих фаз: твердые растворы  $(K_xRb_{1-x})_2SO_4$ ,  $(K_xRb_{1-x})_3H(SO_4)_2$ ,  $(K_xRb_{1-x})_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ ; твердые растворы  $K_xRb_{1-x}HSO_4$  со структурой  $KHSO_4$  и  $Rb_xK_{1-x}HSO_4$  со структурой  $RbHSO_4$ , разделенные областью кристаллизации твердых растворов на основе двойного кислого сульфата состава  $K_{0.55}Rb_{0.45}HSO_4$ . Более подробно перечисленные элементы диаграммы с представлением концентрационных координат и соответствующих фазовых равновесий перечислены в таблице 1.

Навеска  $K_2SO_4$  полностью растворилась при содержании  $H_2SO_4$  в 90 мол. %, а  $Rb_2SO_4$  – при 95 мол. %. Эти значения и были использованы при построении диаграммы. Определение ветви кристаллизации твердых растворов на основе фазы  $K_{0.55}Rb_{0.45}HSO_4$  также осложнено расплыванием осадков на воздухе. Поэтому координаты эвтонических точек для этой ветви кристаллизации не определялись, что отображено в таблице 1 обозначением “н.у.”.

#### Заключение

Определены концентрационные координаты ключевых точек и линий сокристаллизации соединений в системе  $K_2SO_4 - Rb_2SO_4 - H_2SO_4 - H_2O$ ; определены области кристаллизации отдельных фаз и их характер растворимости. В результате проведенных исследований впервые получены кристаллы твердых растворов  $(K_xRb_{1-x})_3H(SO_4)_2$  и  $(K_xRb_{1-x})_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ . Исследование физико-химических свойств в данных рядах твердых растворов заслуживает отдельного рассмотрения. Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.



Таблица 1. Основные элементы системы  $K_2SO_4-Rb_2SO_4-H_2SO_4-H_2O$ 

Точка	$K_2SO_4$ , мол. % (% масс.)	$Rb_2SO_4$ , мол. % (% масс.)	$H_2SO_4$ , мол. % (% масс.)	$H_2O$ , мол. % (% масс.)	Равновесие
$\omega_{K_2SO_4}$	1.99(16.4)	-	-	98.1(83.6)	$K_2SO_4 \leftrightarrow L$
$\omega_{Rb_2SO_4}$	-	3.49(34.9)	-	96.51(65.1)	$Rb_2SO_4 \leftrightarrow L$
$\omega_{KHSO_4}$	10(16)*	-	90(84)*	-	$KHSO_4 \leftrightarrow L$
$\omega_{RbHSO_4}$	-	15(32)*	85(68)*	-	$RbHSO_4 \leftrightarrow L$
$e_{K_1}$	6.41(36.77)	-	2.94(9.49)	90.66(53.74)	$K_2SO_4 + K_3H(SO_4)_2 \leftrightarrow L$
$e_{K_2}$	6.15(32.46)	-	6.722(20.0)	87.133(47.54)	$K_3H(SO_4)_2 + K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O \leftrightarrow L$
$e_{K_3}$	4.92(26.60)	-	8.16(24.84)	86.93(48.56)	$K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O + KHSO_4 \leftrightarrow L$
$e_{Rb_1}$	-	7.52(50.52)	3.77(9.3)	88.72(40.18)	$Rb_2SO_4 + Rb_3H(SO_4)_2 \leftrightarrow L$
$e_{Rb_2}$	-	7.41(46.68)	7.41(17.15)	85.18(36.17)	$Rb_3H(SO_4)_2 + RbHSO_4 \leftrightarrow L$
$E_1$	2.33(10.93)	3.51(25.3)	8.39(22.17)	85.77(41.6)	$K_{0.55}Rb_{0.45}HSO_4 + (K_{1-x}Rb_x)_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O + K_xRb_{1-x}HSO_4 \leftrightarrow L$
$E_2$	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)	5.28(33.30)	9.58(22.20)	82.89(35.24)	$(K_xRb_{1-x})_3H(SO_4)_2 + (K_{1-x}Rb_x)_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O + Rb_xK_{1-x}HSO_4 \leftrightarrow L$
Линия (ветвь) (со)кристаллизации	Наблюдаемое равновесие				
$\omega_{K_2SO_4}-e_{K_1}$	$K_2SO_4 \leftrightarrow L$				
$e_{K_1}-e_{K_2}$	$K_3H(SO_4)_2 \leftrightarrow L$				
$e_{K_2}-e_{K_3}$	$K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O \leftrightarrow L$				
$e_{K_3}-\omega_{KHSO_4}$	$KHSO_4 \leftrightarrow L$				
$\omega_{Rb_2SO_4}-e_{Rb_1}$	$Rb_2SO_4 \leftrightarrow L$				
$e_{Rb_1}-e_{Rb_2}$	$Rb_3H(SO_4)_2 \leftrightarrow L$				
$e_{Rb_2}-\omega_{RbHSO_4}$	$RbHSO_4 \leftrightarrow L$				
$\omega_{K_2SO_4}-\omega_{Rb_2SO_4}$	$(K_xRb_{1-x})_2SO_4 \leftrightarrow L$				
$e_{K_1}-e_{Rb_1}$	$(K_xRb_{1-x})_2SO_4 + (K_xRb_{1-x})_3H(SO_4)_2 \leftrightarrow L$				
$e_{K_2}-E_3$	$(K_xRb_{1-x})_3H(SO_4)_2 + (K_xRb_{1-x})_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O \leftrightarrow L$				
$E_3-e_{Rb_2}$	$(K_xRb_{1-x})_3H(SO_4)_2 + Rb_xK_{1-x}HSO_4 \leftrightarrow L$				
$e_{K_3}-E_1$	$(K_xRb_{1-x})_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O + K_xRb_{1-x}HSO_4 \leftrightarrow L$				
$E_1-E_2$	$(K_xRb_{1-x})_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O + K_{0.55}Rb_{0.45}HSO_4 \leftrightarrow L$				
$E_2-E_3$	$(K_xRb_{1-x})_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O + Rb_xK_{1-x}HSO_4 \leftrightarrow L$				
$E_1-n.y.$	$K_xRb_{1-x}HSO_4 + K_{0.55}Rb_{0.45}HSO_4 \leftrightarrow L$				
$E_2-n.y.$	$Rb_xK_{1-x}HSO_4 + K_{0.55}Rb_{0.45}HSO_4 \leftrightarrow L$				
Область (поверхность) кристаллизации	Фаза				
$\omega_{K_2SO_4}-e_{K_1}-\omega_{Rb_2SO_4}-e_{Rb_1}$	$(K_xRb_{1-x})_2SO_4$				
$e_{K_1}-e_{K_2}-E_3-e_{Rb_2}-e_{Rb_1}$	$(K_xRb_{1-x})_3H(SO_4)_2$				
$e_{K_2}-e_{K_3}-E_1-E_2-E_3$	$(K_xRb_{1-x})_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$				
$e_{K_3}-\omega_{KHSO_4}-E_1$	$K_xRb_{1-x}HSO_4$				
$E_2-E_3-e_{Rb_2}-\omega_{RbHSO_4}$	$Rb_xK_{1-x}HSO_4$				
$n.y.**-E_1-E_2-n.y.**$	$K_{0.55}Rb_{0.45}HSO_4$				

\* - значения установлены с меньшей точностью; n.y.\*\*-координаты точек определялись

## Список литературы

1. E.V. Selezneva, I.P. Makarova, I.A. Malyskhina et al. // Acta Cryst B. 2017. V. 73. P. 1105.  
2. I.P. Makarova, E.V. Selezneva, V.V. Grebenev et al. // Ferroelectrics. 2016. V. 500. P. 54.

3. L.A. Cowan, R.M. Morcos, N. Hatada, et al. // Solid State Ionics. 2008. V. 179. P. 305–313  
4. A.I. Baranov, V.V. Dolbinina, E.D. Yakushkin, et al. // Ferroelectrics. 1998. V. 217.(1). P. 285-295  
5. И.П. Макарова, Т.С. Черная, И.А. Верин и др. // ФТТ. 2009. Т.51(7). с.1353-135

УДК 544.72:539.23:577.322:539.26

Фоломешкин М.С., Благов А.Е., Волковский Ю.А., Дьякова Ю.А., Ильина К.Б.,  
Марченкова М.А., Писаревский Ю.В., Просеков П.А., Рогачев А.В., Серегин А.Ю.,  
Ковальчук М.В.

## РАЗВИТИЕ РЕНТГЕНОВСКИХ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ ПЛАНАРНЫХ БЕЛКОВЫХ СИСТЕМ НА ПОВЕРХНОСТИ ЖИДКОСТИ

Фоломешкин Максим Сергеевич \*, младший научный сотрудник, folmaxim@gmail.com

Благов Александр Евгеньевич \*, д.ф.-м.н., ведущий научный сотрудник.

Волковский Юрий Андреевич \*, младший научный сотрудник.

Дьякова Юлия Алексеевна \*\*, д.ф.-м.н., первый заместитель директора по науке.

Ильина Ксения Борисовна \*, к.ф.-м.н., научный сотрудник.

Марченкова Маргарита Александровна \*, к.ф.-м.н., старший научный сотрудник.

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

Просеков Павел Андреевич \*, к.ф.-м.н., старший научный сотрудник.

Рогачев Александр Владимирович \*\*, к.ф.-м.н., инженер-исследователь.

Серегин Алексей Юрьевич \*, к.ф.-м.н., научный сотрудник.

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

\* Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, 119333, Москва, Ленинский проспект, д. 59, с. 1.

\*\* НИЦ «Курчатовский институт», 123182, Москва, площадь Академика Курчатова, д. 1.

*Представлены результаты исследования структуры ленгмюровских пленок лизоцима на поверхности жидкости, сформированных из кристаллизационных растворов с добавлением в качестве осадителя ряда хлоридов металлов. Развита методика анализа и обработки экспериментальных данных, получаемых методами рентгеновской рефлектометрии и стоячих рентгеновских волн при исследовании подобных систем.*

*Ключевые слова: рентгеновские методы исследования, ленгмюровские пленки, кристаллизация белков.*

## DEVELOPMENT OF X-RAY METHODS FOR STUDYING PROTEIN PLANAR SYSTEMS ON LIQUID SURFACE

Folomeshkin M.S., Blagov A.E., Volkovsky Yu.A., Dyakova Yu.A., Ilina K.B., Marchenkova M.A., Pisarevsky Yu.V.,  
Prosekov P.A., Rogachev A.V., Seregin A.Yu., Kovalchuk M.V.

Shubnikov Institute of Crystallography FSRC «Crystallography and photonics» RAS, Moscow, Russian Federation.

National Research Centre «Kurchatov Institute», Moscow, 123182, Russian Federation.

*Article presents the results of studies of Langmuir lysozyme thin films on liquid, formed from crystallization solutions with addition of metal chlorides as precipitants. Methods are developed for analyzing and processing experimental data obtained by X-ray reflectometry and standing X-ray waves techniques in the study of such systems.*

*Keywords: X-ray methods of analysis, Langmuir films, protein crystallization.*

### Введение

В последние годы все больший интерес вызывает исследование ленгмюровских планарных систем на основе белковых молекул как с точки зрения возможности их применения в качестве функциональных элементов различных биоэлектронных гибридных устройств, так и с точки зрения исследования процессов взаимодействия молекул белков, в частности процессов кристаллизации.

Хорошо известно, что добавление различных осадителей в кристаллизационные растворы глобулярных белков способствует перераспределению поверхностного заряда молекул белка и изменению межмолекулярного взаимодействия от отталкивания к притяжению. Кроме того, как было показано в серии предыдущих работ [1-5], добавление осадителей приводит к образованию в растворе промежуточной предкристаллизационной фазы – определенных олигомеров белка, служащих кластерами-прекурсорами в процессе дальнейшей кристаллизации. Использование

подобных кристаллизационных растворов при формировании ленгмюровских белковых пленок приводит к изменению их структуры, что открывает новые возможности для исследования особенностей взаимодействия белковых молекул с ионами осадителя и специфики кристаллизации белков [6, 7]. При этом исследование белковых ленгмюровских пленок непосредственно на поверхности жидкости представляют особый интерес, так как позволяют получать информацию о механизмах образования предкристаллизационной фазы в белковых растворах и участии образующихся олигомеров как в процессе кристаллизации, так и при формировании пленки [6].

В настоящей работе представлены результаты исследования структуры ленгмюровских пленок модельного белка лизоцима на поверхности жидкости с одновременным применением методов рентгеновской рефлектометрии (РР) и стоячих рентгеновских волн (СРВ). Исследовали пленки, сформированные из различных кристаллизационных растворов как без

осадителя, так и с добавлением в качестве осадителя ряда хлоридов металлов.

### Материалы и методы

Использовали белок лизоцим из куриного яйца производства Sigma-Aldrich (CAS № 12650-88-3), KCl (CAS № 7447-40-7, abcr GmbH), LiCl (ТУ 6-09-3751-83, Лаверна Стройинжиниринг), NiCl<sub>2</sub> (CAS № 7791-20-0, Alta Aesar) и CuCl<sub>2</sub> (CAS № 7447-39-4, Acros Organics). Растворы веществ были приготовлены с использованием ультрачистой воды Millipore (сопротивление воды 18 МОМ·см). Белок и соли осадителя растворяли в натрий-ацетатном буфере с концентрацией 0.2 М. Растворы солей фильтровали с помощью мембранных шприцевых фильтров Millex с размером пор 0.22 мкм, раствор белка центрифугировали в течение 10 мин с частотой 10000 об./мин.

Пленки белка лизоцима формировали в одноканальной лангмюровской ванне размером 36×11.5×0.5 см, поверхностное давление измеряли с использованием весов Вильгельми (использовали фильтрованную бумагу). При формировании пленки скорость сжатия монослоя составляла 23 см<sup>2</sup>/мин, конечное поверхностное давление сформированных монослоев составляло 10–20 мН/м.

Измерения методами РР и СРВ проводили на станции Р08 источника синхротронного излучения (СИ) PETRA III (DESY, Германия) с использованием жидкостного дифрактометра LISA. В эксперименте размер пучка СИ с энергией 18 кэВ составлял около 400 мкм на позиции расположения образцов. Угловые зависимости зеркального отражения регистрировали в диапазоне 0–10 нм<sup>-1</sup> с помощью двумерного детектора LAMBDA. При измерениях методом СРВ диапазон измерения зеркального отражения составлял 0–0.3 нм<sup>-1</sup>, а регистрацию флуоресцентного сигнала осуществляли с помощью энергодисперсионного детектора Amptek PX5.

Для обработки экспериментальных данных применяли модельный подход, основанный на использовании рекуррентных соотношений, схожих с соотношением Парратта [8]. При обработке данных РР использовали модель пленки, в которой плавное распределение электронной плотности по толщине задавали в виде набора функций ошибок, описывающих переходные слои пленка-вакуум, пленка-субфаза. Для модельного профиля распределения электронной плотности вычисляли кривую зеркального отражения. При обработке данных СРВ задавали распределение концентрации иона осадителя по толщине структуры в виде экспоненциально-модифицированной функции Гаусса и в дипольном приближении вычисляли угловые зависимости выхода рентгеновской флуоресценции. Модельные профили распределения электронной плотности и концентрации осадителя уточняли путем минимизации расхождения экспериментальных и расчетных кривых зеркального отражения и выхода рентгеновской флуоресценции. Для реализации нелинейного метода наименьших квадратов применяли алгоритм Левенберга-Марквардта [9].

### Результаты и их обсуждение

Были исследованы четыре серии образцов: пленки, сформированные из раствора белка без добавления осадителя и из растворов с добавлением осадителей KCl, NiCl<sub>2</sub>, CuCl<sub>2</sub>. В ходе экспериментов была обнаружена слабая чувствительность образцов к изменениям поверхностного давления и высокая воспроизводимость измеряемых кривых, что позволило произвести их усреднение для каждой серии образцов. Также наблюдалась временная стабильность структуры пленок в течение более 1 ч.

На рис. 1 приведены полученные по данным РР профили распределения электронной плотности, а также профили распределения атомов серы по данным, полученным методом СРВ. Кривые выхода флуоресценции атомов серы для всех исследованных образцов были практически идентичны. Атомы серы равномерно распределены внутри молекулы белка лизоцима, поэтому по их распределению можно с высокой точностью определить расположение пленки в окрестности поверхности субфазы. Полученные профили распределения серы во всех образцах показывают, что пиковая электронная плотность пленки приходится именно на молекулы белка, пленка остается стабильной, и белок не тонет в воде. В то же время, точное определение толщины по распределению серы затруднено, так как кривая выхода флуоресценции слабо чувствительна к толщине слоя серы в пределах монослоя.

По приведенным данным РР видно, что при формировании пленки из растворов с добавлением осадителей наблюдается изменение распределения электронной плотности и заметное увеличение толщины пленки. При этом установлена следующая зависимость: толщина пленок, сформированных из растворов с наибольшей концентрацией октамеров [5], также максимальна. Так, толщина пленок с осадителями NiCl<sub>2</sub>, KCl и CuCl<sub>2</sub> оказалась увеличена приблизительно на 75, 56 и 45% соответственно по сравнению с толщиной пленки, сформированной из раствора без осадителя. Такое увеличение толщины при добавлении осадителя может быть объяснено участием в формировании пленки октамеров лизоцима, которые образуются в кристаллизационных растворах. Отметим, что увеличенная приблизительно на 3% электронная плотность и более резкая межфазная граница пленки с осадителем CuCl<sub>2</sub> может быть объяснена тем, что тяжелые атомы меди встраиваются в структуру молекулы лизоцима [10].

На рис. 2 представлены полученные по данным метода СРВ профили распределения концентрации ионов осадителей для соответствующих образцов пленок. Видно, что характер распределения осадителей принципиально отличается от распределения атомов серы (рис. 1). Такой характер кривых свидетельствует о том, что ионы осадителя диффундируют в приповерхностную область субфазы. При этом глубина проникновения более тяжелых ионов также оказывается больше. Однако распределение концентрации всех ионов имеет максимум в непосредственной близости от поверхности субфазы, что свидетельствует о том, что пленка белка «удерживает» ионы осадителя.

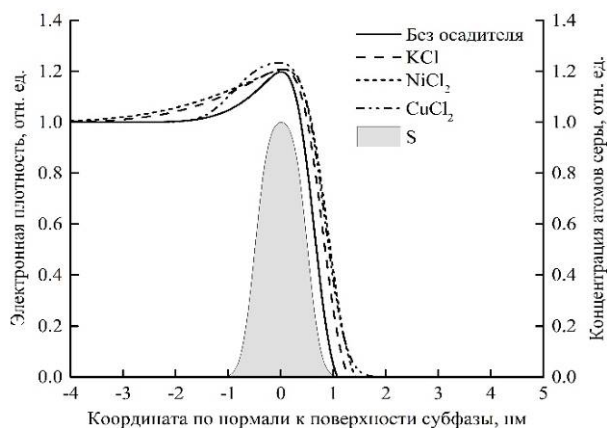


Рисунок 1. Профили распределения электронной плотности по данным метода РР и профиль распределения концентрации атомов серы по данным метода СРВ.

В результате по различию глубины проникновения ионов с близкой атомной массой можно судить о специфике взаимодействия этих ионов с молекулами белка. Например, более затянутый профиль распределения ионов меди говорит о более слабом взаимодействии по сравнению с ионами никеля, что согласуется с данными о концентрации олигомеров, образующихся в растворах с осадителями  $\text{CuCl}_2$  и  $\text{NiCl}_2$ .

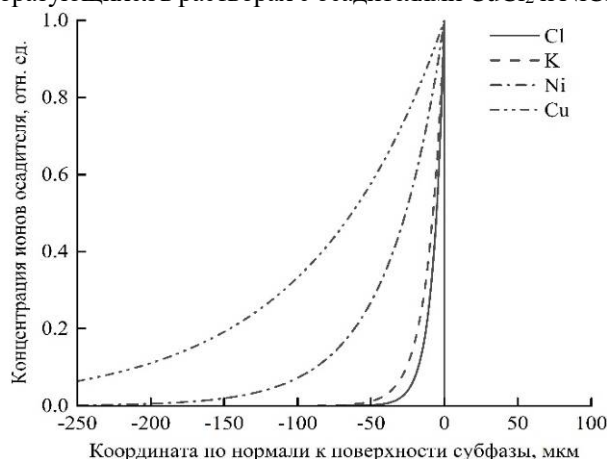


Рисунок 2. Профили распределения ионов осадителя для пленок, сформированных из растворов с осадителями  $\text{KCl}$ ,  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{CuCl}_2$ .

### Заключение

В работе развиты методы анализа и обработки данных, получаемых методами РР и СРВ при исследовании ленгмюровских белковых пленок на поверхности жидкости. С применением развитого подхода на примере модельного белка лизоцима подтверждена гипотеза об участии олигомеров, возникающих в кристаллизационных растворах белков, в качестве структурных элементов формируемых из данных растворов ленгмюровских пленок. Обнаружено, что увеличение толщины пленки пропорционально концентрации олигомеров белка в кристаллизационных растворах по данным проведенных ранее исследований.

Экспериментально показано, что белковая пленка «удерживает» ионы осадителя в приповерхностном слое субфазы, толщина которого зависит от атомной массы иона. По разнице глубин проникновения ионов меди и никеля с приблизительно равной атомной массой

установлено, что осадитель  $\text{NiCl}_2$  в большей степени влияет на межмолекулярное взаимодействие мономеров лизоцима при формировании ленгмюровской пленки, что согласуется с результатами проведенных ранее исследований кристаллизационных растворов лизоцима.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН в части подготовки образцов и проведения экспериментов и в рамках выполнения работ по гранту № 075-15-2021-1362 в части обработки и анализа результатов.

### Список литературы

- [1] Kovalchuk M.V. et al. Investigation of the Initial Crystallization Stage in Lysozyme Solutions by Small-Angle X-ray Scattering // *Cryst. Growth Design*. 2016. V. 16. No. 4. P. 1792. DOI: 10.1021/acs.cgd.5b01662
- [2] Boikova A.S. et al. Octamer formation in lysozyme solutions at the initial crystallization stage detected by small-angle neutron scattering // *Acta Cryst. D*. 2017. 73. P. 591. DOI: 10.1107/S2059798317007422
- [3] Kovalchuk M.V. et al. Pre-crystallization phase formation of thermolysin hexamers in solution close to crystallization conditions // *J. Biomol. Struct. Dynamics*. 2019. V. 37. No. 12. P. 3058. DOI: 10.1080/07391102.2018.1507839
- [4] Marchenkova M.A. et al. Dodecamers derived from the crystal structure were found in the pre-crystallization solution of the transaminase from the thermophilic bacterium *Thermobaculum terrenum* by small-angle X-ray scattering // *J. Biomol. Struct. Dynamics*. 2020. V. 38. No. 10. P. 2939. DOI: 10.1080/07391102.2019.1649195
- [5] Kordonskaya Y.V. et al. Precipitant ions influence on lysozyme oligomers stability investigated by molecular dynamics simulation at different temperatures // *J. Biomol. Struct. Dynamics*. 2020. V. 39. No. 18. P. 7223. DOI: 10.1080/07391102.2020.1803138
- [6] Kovalchuk M.V. et al. Structural characteristics of lysozyme Langmuir layers grown on a liquid surface from an oligomeric mixture formed during the early stages of lysozyme crystallization // *Thin Solid Films*. 2019. V. 677. P. 13. DOI: 10.1016/j.tsf.2019.02.051
- [7] Folomeshkin M.S. et al. Octamers participation in the formation of lysozyme ordered layers from crystallization solutions // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2020. V. 1560. P. 012033. DOI: 10.1088/1742-6596/1560/1/012033
- [8] Parratt L.G. *Surface Studies of Solids by Total Reflection of X-Rays* // *Phys. Rev.* 1954. V. 95. No. 2. P. 359. DOI: 10.1103/PhysRev.95.359
- [9] Press W. et al. *Numerical Recipes, The Art of Scientific Computing*. Cambridge: Cambridge University Press, 2007. 1256 p.
- [10] Marchenkova M.A., Kuranova I.P., Timofeev V.I. The binding of precipitant ions in the tetragonal crystals of hen egg white lysozyme // *J. Biomol. Struct. Dynamics*. 2020. V. 38. No. 17. P. 5159. DOI: 10.1080/07391102.2019.1696706

УДК 546.73:546.74:546.56:546.47:547.461.2:620.3

Якушин В.И., Кумсков А.С., Закалюкин Р.М., Левкевич Е.А.

## ПОЛУЧЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ЦИНКА ТЕРМОЛИЗОМ $ZnC_2O_4 \cdot 2H_2O$

Якушин Виктор Ильич, студент, Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, 119991, Москва, Ленинские горы, 1, строение 3. E-mail: jakushinvicktor@yandex.ru.

Кумсков Андрей Сергеевич, к.ф.-м.н., с.н.с.\*

Закалюкин Руслан Михайлович, к.х.н., с.н.с.\*

Левкевич Екатерина Александровна, аспирант\*

\*Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук, 119333, Москва, Ленинский проспект, 59.

*Методами рентгенофазового анализа и электронной микроскопии изучены продукты термического разложения оксалата цинка на воздухе, в вакууме и в атмосфере азота. При термоллизе  $ZnC_2O_4 \cdot 2H_2O$  образуется ZnO вне зависимости от среды. Полученные наночастицы имеют формфактор, близкий к единице. Диапазоны размеров частиц в зависимости от атмосферы проведения термоллиза: воздух 15,2–55,0 нм, вакуум 7,1–15,5 нм, азот 12,3–30,8 нм. При разложении в атмосфере азота на поверхности частиц ZnO обнаружен металлический цинк.*

*Ключевые слова: термоллиз оксалатов, наноматериалы, морфология наночастиц, электронная микроскопия, оксид цинка.*

## SYNTHESIS OF ZINC OXIDE NANOPARTICLES BY THE THERMOLYSIS OF $ZnC_2O_4 \cdot 2H_2O$

Yakushin V.I.<sup>1</sup>, Kumskov A.S.<sup>2</sup>, Zakalyukin R.M.<sup>2</sup>, Levkevich E.A.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Lomonosov Moscow State University, Chemistry Department, Moscow, Russia

<sup>2</sup>Federal Scientific Research Centre «Crystallography and Photonics», Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

*Zinc oxalate's thermal decomposition products were examined by X-ray diffraction and electron microscopy methods. Thermolysis of  $ZnC_2O_4 \cdot 2H_2O$  in air, in vacuum and in nitrogen results in the formation of ZnO regardless of the medium. Synthesized nanoparticles have a form factor close to 1. Particle size ranges depending on the thermolysis atmosphere: air 15.2–55.0 nm, vacuum 7.1–15.5 nm, nitrogen 12.3–30.8 nm. Metallic zinc is discovered on the surface of ZnO particles, obtained in nitrogen.*

*Keywords: thermolysis of oxalates, nanomaterials, morphology of nanoparticles, electron microscopy, zinc oxide.*

### Введение

Оксид цинка – многофункциональный кристаллический материал, являющийся объектом интенсивных научных исследований вследствие его уникальных характеристик, обеспечивающих использование в различных областях современной техники. Круг потенциального использования оксида цинка включает пьезоэлектрические устройства [1], газовые сенсоры [2], фотокатализаторы [3], электроды для солнечных ячеек [4], варисторы [5]. Наночастицы ZnO в перспективе могут использоваться как порошковые лазеры [6], а также в качестве препарата с высокой антибактериальной активностью [7]. Синтез и исследования нанопорошков оксида цинка в настоящее время являются актуальными задачами.

Эффективный способ получения наночастиц оксидов 3d-металлов – термоллиз органических солей. В работе в качестве доступного прекурсора для синтеза наночастиц ZnO рассматривается оксалат цинка. В опубликованных ранее исследованиях термического разложения оксалата цинка основное внимание уделяется кинетике и термодинамике процессов [8, 9]. Для получения материала с заданными свойствами необходимо подобрать оптимальные условия проведения термоллиза: атмосферу, температуру, давление и т.д. В данной работе изучается влияние среды проведения реакции

на свойства оксида цинка, полученного разложением оксалата.

### Экспериментальная часть

Оксалат цинка получали осаждением из водного раствора  $ZnSO_4$ . Готовили 0,5 М раствор  $Na_2C_2O_4$  растворением стехиометрического количества твердой  $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$  в водном 1,0 М растворе NaOH. Полученный раствор добавляли по каплям при интенсивном перемешивании к эквимольному количеству 0,5 М раствора  $ZnSO_4$ . Осадок выдерживали под маточным раствором в течение 60 мин, фильтровали, промывали дистиллированной водой и сушили 24 ч при комнатной температуре. Выход продукта – 83%.

Порошок синтезированной соли прессовали в таблетки при давлении 166 МПа. Разложение в статической воздушной атмосфере проводили при нагревании до 500°C со скоростью 20°C/мин, при 500°C образец выдерживали 10 мин. Термоллиз в атмосфере азота проводили при нагревании со скоростью 5°C/мин и выдерживании при 500°C в течение 10 мин. При подготовке к термическому разложению в вакууме из ампулы с образцом откачивали воздух до 5 Па, затем ступенчато нагревали с шагом 5°C в диапазоне давлений 5–14 Па. Выделение газообразных продуктов термоллиза в вакууме завершилось при 400°C.

*РФА.* Анализ синтезированного оксалата цинка и продуктов его разложения цинка выполняли на

дифрактометре Shimadzu XRD 6000. Излучение Cu K $\alpha$ , диапазон углов  $2\theta$  10,00°–60,00°, шаговый режим, шаг 0,02°, экспозиция в точке 1с. Положение пиков на дифрактограммах определяли полнопрофильным анализом с помощью программы PROFIT.

**Электронная микроскопия.** Образцы продуктов термического разложения изучили различными методами электронной микроскопии: ПЭМ (просвечивающая электронная микроскопия), ВРЭМ (высокоразрешающая электронная микроскопия), ПРЭМ (просвечивающая-растровая электронная микроскопия), EDX (энергодисперсионный микроанализ) и электронная дифракция. Образцы предварительно диспергировали в ацетоне в течение 15 мин, затем наносили на медные сетки с аморфной микродырчатой углеродной пленкой (SPI Supplies). Исследования проводились с помощью просвечивающего электронного микроскопа FEI Osiris, разрешение 2 Å при ускоряющем напряжении 200 кВ.

### Результаты и их обсуждение

Получен однофазный образец дигидрата оксалата цинка ( $\alpha$ -ZnC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O). Результаты РФА согласуются с данными порошковой базы PCPDFWIN (карточка № 25-1029). Дифрактограмма представлена на рис. 1, пики посторонних фаз отсутствуют. Соль кристаллизуется в моноклинной сингонии. Методом наименьших квадратов ( $\Delta Q \leq 4,0$ ) рассчитали параметры элементарной ячейки:  $a = 11,823(7)$  Å;  $b = 5,400(2)$  Å;  $c = 9,863(4)$  Å;  $\beta = 127,2(8)^\circ$ .

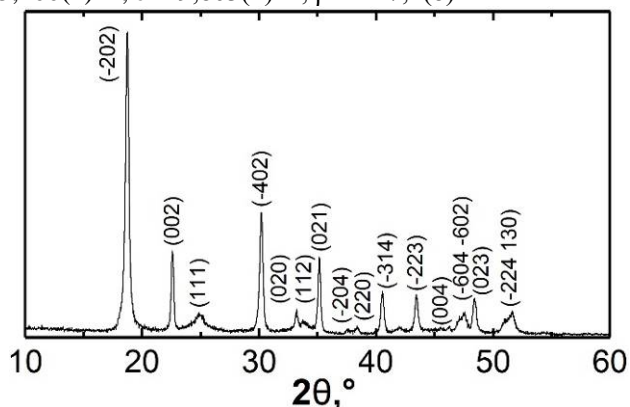


Рис. 1. Порошковая дифрактограмма образца  $\alpha$ -ZnC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O

Фазовый анализ продуктов термолиты ZnC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O на воздухе, в атмосфере азота и в вакууме показал, что все образцы содержат одну фазу – оксид цинка (карточка PCPDFWIN № 36-1451). Реакция разложения описывается суммарным уравнением  $ZnC_2O_4 \cdot 2H_2O \rightarrow ZnO + CO + CO_2 + 2H_2O$ . В процессе исследования морфологии и размеров частиц ZnO были сняты серии микрофотографий, выбраны наиболее характерные, проанализированы и представлены в данной статье. На рис. 2 представлено применение различных методов электронной микроскопии при изучении продукта термолиты ZnC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O в атмосфере азота. С помощью ПРЭМ (рис. 2а) получено изображение агломерата частиц. С данной области также получена карта распределения элементов (рис. 2б).

На порошковой дифрактограмме образца присутствуют пики одной фазы – ZnO. С другой стороны, согласно результатам EDX-анализа, атомы цинка и кислорода содержатся в соотношении  $n(Zn) : n(O) \approx 3 : 2$ , что говорит о наличии в образце металлического цинка. Отсутствие рефлексов соответствующей фазы на дифрактограмме объясняется тем, что восстановление до металла ( $ZnO + CO \rightarrow Zn + CO_2$ ) – побочный процесс, не оказывающий существенного влияния на количественный состав продуктов. Металлический цинк образуется на поверхности частиц ZnO, что приводит к завышению оценки содержания цинка методом EDX.

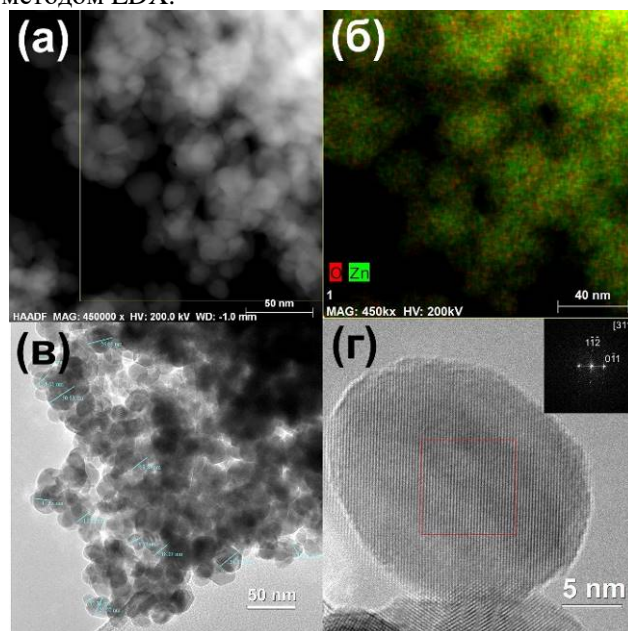


Рис. 2. Наночастицы оксида цинка ZnO: (а) ПРЭМ изображение агломерата частиц, место проведения элементного анализа; (б) карта распределения элементов; (в) ПРЭМ изображение агломерата частиц, общий вид; (г) ВРЭМ изображение монокристаллической наночастицы

При термолиты оксалата цинка во всех трех атмосферах ZnO образуется в форме частиц нанодисперсных фракций. Их форма близка к сферической, то есть соответствует формфактору (отношение длины к ширине) приблизительно равному единице. При проведении реакции в атмосфере азота частицы ZnO имеют размер от 12,3 до 30,8 нм (рис. 2в), при термолиты на воздухе – от 15,2 до 55,0 нм, в вакууме – от 7,1 до 15,5 нм. Измерялись 30 случайно выбранных частиц с разных микрофотографий, снятых для каждого образца. На рис. 2г показана монокристаллическая наночастица. Проанализировано двумерное преобразование Фурье с выделенной области данной частицы. Идентифицирована пространственная группа кристалла  $R\bar{6}3mc$  [10]. Частица лежит в кристаллографическом направлении [311], параллельном пучку электронов.

### Заключение

Термолиты оксалата цинка – удобный способ синтеза наночастиц ZnO для различных применений.

Процесс протекает при достаточно мягких условиях. Атмосфера проведения реакции не оказывает существенного влияния на химический состав образующихся продуктов. В вакууме и инертной атмосфере в незначительной степени протекает процесс восстановления ZnO до металлического цинка угарным газом. Разложение  $ZnC_2O_4 \cdot 2H_2O$  в условиях вакуума – наиболее оптимальный способ получения нанопорошка оксида цинка с точки зрения наименьшего размера кристаллических частиц.

#### Список литературы

1. Kong X.Y., Wang Z.L. Spontaneous Polarization-Induced Nanohelices, Nanosprings, and Nanorings of Piezoelectric Nanobelts // *Nano Letters*. – 2003. – V. 3, № 12. – P. 1625-1631.
2. Пронин И.А., Якушова Н.Д., Димитров Д.Ц. и др. Новый тип газовых сенсоров на основе термовольтаического эффекта в оксиде цинка, неоднородно легированном примесями переменной валентности // *Письма в ЖТФ*. – 2017. – Т. 43, № 18. – С. 11-16.
3. Muruganandham M., Chen I.S., Wu J.J. Effect of Temperature on the Formation of Macroporous ZnO Bundles and its Application in Photocatalysis // *Journal of Hazardous Materials*. – 2009. – V. 172, № 2. – P. 700-706.
4. Введение в химию полупроводников. / Угай Я. А. – М.: Высшая школа, 1975. – 302 с.
5. Mahmud S., Johar Abdullah M., Putrus G.A. et al. Nanostructure of ZnO Fabricated via French Process and its Correlation to Electrical Properties of Semiconducting Varistors // *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*. – 2006. – V. 36, № 2. – P. 155-159.
6. Ли Л.Е., Демьянец Л.Н., Никитин С.В., Лавриков А.С. Стимулированное излучение разупорядоченных сред на основе кристаллических порошков ZnO // *Квантовая электроника*. – 2006. – Т. 36, № 3. – С. 233-234.
7. Siddiqi K.S., ur Rahman A., Tajuddin et al. Properties of Zinc Oxide Nanoparticles and Their Activity Against Microbes // *Nanoscale Research Letters*. – 2018. – V. 13, № 1. – P. 141-154.
8. Sabira K., Muraleedharan K. Exploration of the Thermal Decomposition of Zinc Oxalate by Experimental and Computational Methods // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2020. – V. 142, № 3. – P. 1315-1327.
9. Прибылов К.П., Фазлуллина Д.Ш. Исследование процессов термического разложения оксалатов цинка, меди и кадмия // *Журнал неорганической химии*. – 1969. – Т. 14, № 3. – С. 660-663.
10. Sawada H., Wang R., Sleight A.W. An Electron Density Residual Study of Zinc Oxide // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1996. – V. 122, № 1. – P. 148-150.

УДК 546.73:546.74:546.56:546.47:547.461.2:620.3

Якушин В.И., Кумсков А.С., Закалюкин Р.М., Левкевич Е.А.

**ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СРЕДЫ НА СОСТАВ ПРОДУКТОВ ТЕРМОЛИЗА ОКСАЛАТОВ КОБАЛЬТА, НИКЕЛЯ И МЕДИ**

Якушин Виктор Ильич, студент, Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, 119991, Москва, Ленинские горы, 1, строение 3. E-mail: jakushinvictor@yandex.ru.

Кумсков Андрей Сергеевич, к.ф.-м.н., с.н.с.\*

Закалюкин Руслан Михайлович, к.х.н., с.н.с.\*

Левкевич Екатерина Александровна, аспирант\*

\*Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук, 119333, Москва, Ленинский проспект, 59.

*Методами электронной микроскопии и рентгенофазового анализа изучены продукты термического разложения ряда оксалатов 3-d металлов. Разложение  $\text{CuC}_2\text{O}_4$  позволяет получить частицы размеров субмикронного диапазона: Cu (азот), CuO (воздух, примеси –  $\text{Cu}_2\text{O}$ , Cu), Cu (вакуум, примесь  $\text{Cu}_2\text{O}$ ). Термолиз  $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в безвоздушной среде приводит к металл-оксидным наночастицам Co/CoO и Ni/NiO; их размер лежит в пределах от  $<10$  нм до  $>100$  нм. Некоторые частицы обладают огранкой. Восстановление до металлов протекает более полно в инертном газе, менее полно – в вакууме.*

*Ключевые слова: термолиз оксалатов, нанопорошки, металл-оксидные частицы, морфология наночастиц, электронная микроскопия.*

**INFLUENCE OF THE TECHNOLOGICAL ENVIRONMENT ON THE COMPOSITION OF THE THERMOLYSIS PRODUCTS OF COBALT, NICKEL AND COPPER OXALATES**Yakushin V.I.<sup>1</sup>, Kumskov A.S.<sup>2</sup>, Zakalyukin R.M.<sup>2</sup>, Levkevich E.A.<sup>2</sup><sup>1</sup>Lomonosov Moscow State University, Chemistry Department, Moscow, Russia<sup>2</sup>Federal Scientific Research Centre «Crystallography and Photonics», Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

*The thermal decomposition products of a number of 3-d metal oxalates were examined by electron microscopy and X-ray powder diffraction analysis. The decomposition of  $\text{CuC}_2\text{O}_4$  makes it possible to obtain particles of sizes of the submicron range: Cu (nitrogen), CuO (air, impurities –  $\text{Cu}_2\text{O}$ , Cu), Cu (vacuum,  $\text{Cu}_2\text{O}$  impurity). Thermolysis of  $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in an airless environment leads to metal-oxide nanoparticles Co/CoO and Ni/NiO; their size is in a range from  $<10$  nm to  $>100$  nm. Some particles have the faceting. Reduction to metals proceeds more fully in an inert gas, less fully in vacuum.*

*Keywords thermolysis of oxalates, nanopowders, metal-oxide particles, morphology of nanoparticles, electron microscopy.*

**Введение**

Вещества в нанодисперсном состоянии могут проявлять физико-химические свойства, не характерные для объемных образцов, что позволяет существенно расширить области их применения. В частности, практическую значимость имеют наноматериалы на основе 3d-металлов: в катализе [1, 2] (в том числе совместно с благородными металлами [3]), при производстве аккумуляторов [4], газовых сенсоров [5] и т.д. Оптимальный метод получения наночастиц металлов или их оксидов – термолиз солей карбоновых кислот, например, оксалатов, как одних из наиболее доступных. В работе мы исследовали влияние среды проведения термолиза на параметры нанопорошков, полученных при разложении оксалатов кобальта, никеля и меди.

**Экспериментальная часть**

Синтез оксалатов  $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  осуществляли путем осаждения при комнатной температуре из 0,5 М растворов нитратов Co(II) и Ni(II) стехиометрическим количеством 0,5 М раствора  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Для получения оксалата Cu(II) к 0,15 М раствору  $\text{CuCl}_2$ , нагретому до 95°C, медленно

добавляли по каплям 0,15 М раствор  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , при этом следили, чтобы температура раствора оставалась постоянной. Полученные осадки отделяли от маточного раствора фильтрованием, промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе при комнатной температуре.

Порошки синтезированных оксалатов прессовали в таблетки при давлении 166 МПа. Разложение в статической воздушной атмосфере проводили при нагревании до 500°C со скоростью 20°C/мин, при 500°C образцы выдерживали 10 мин. Термолиз в атмосфере азота проводили при нагревании со скоростью 5°C/мин и выдерживании при 500°C в течение 10 мин. При подготовке к термическому разложению в вакууме из ампулы с образцом откачивали воздух до 5 Па, затем ступенчато нагревали с шагом 5°C в диапазоне давлений 5–14 Па. Разложение  $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в вакууме завершилось при 320°C,  $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  – при 360°C,  $\text{CuC}_2\text{O}_4$  – при 315°C.

*РФА.* Анализ синтезированных солей выполняли на дифрактометре Shimadzu XRD 6000. Излучение Cu K $\alpha$ , диапазон углов  $2\theta$  10,00°–60,00°, шаговый режим,



шаг  $0,02^\circ$ , экспозиция в точке 1с. Исследование продуктов термолита оксалатов выполняли на дифрактометре Rigaku RINT 2000. Излучение Cu K $\alpha$ , диапазон углов  $2\theta$   $10,00^\circ$ – $60,00^\circ$ , режим непрерывного сканирования, шаг  $0,02^\circ$ , скорость сканирования  $4^\circ/\text{мин}$ . Положение пиков на дифрактограммах определяли полнопрофильным анализом с помощью программы PROFIT.

**Электронная микроскопия.** Образцы продуктов термического разложения изучили различными методами электронной микроскопии: ПЭМ (просвечивающая электронная микроскопия), ВРЭМ (высокоразрешающая электронная микроскопия), ПРЭМ (просвечивающая-растровая электронная

микроскопия). Исследования проводились с помощью просвечивающего электронного микроскопа FEI Osiris, разрешение  $2 \text{ \AA}$  при ускоряющем напряжении  $200 \text{ кВ}$ .

#### Результаты и их обсуждение

Получены образцы безводного оксалата Cu и дигидратов оксалатов Co и Ni. Результаты РФА согласуются с данным базы PCPDFWIN ( $\alpha$ - $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  – № 25-0251,  $\alpha$ - $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  – № 25-0581). Анализ дифрактограммы образца  $\text{CuC}_2\text{O}_4$  проводили по опубликованным структурным данным [6]. Подтверждена однофазность образцов и отсутствие посторонних примесей.

Таблица 1. Состав продуктов термолита оксалатов Co, Ni и Cu

Соединение	Атмосфера	Размер частиц продуктов, нм	Количественный состав, массовые доли
$\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	воздух	10–35	$\text{Co}_3\text{O}_4$
	$\text{N}_2$	~5–7; >70	$\alpha$ -Co (24%); $\beta$ -Co (68%); CoO (8%)
	вакуум	5–12	$\alpha$ -Co (68%); $\beta$ -Co (7%); CoO (25%)
$\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	воздух	35–60; >100	$\beta$ -Ni (<1%); NiO (>99%)
	$\text{N}_2$	7–12; >70	$\beta$ -Ni (91%); NiO (9%)
	вакуум	5–10	$\beta$ -Ni (34%); NiO (66%)
$\text{CuC}_2\text{O}_4$	воздух	46–100; >300	CuO (89%); $\text{Cu}_2\text{O}$ (5%); Cu (6%)
	$\text{N}_2$	10–30; 60–90	Cu
	вакуум	13–25; 60	$\text{Cu}_2\text{O}$ (4%); Cu (96%)

Примечание. Оценка количественного состава выполнена по порошковым дифрактограммам с помощью пакета программ GSAS-II [7].

Фазовый состав продуктов термического разложения оксалатов приведен в табл. 1. При разложении  $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в вакууме и в атмосфере азота металлический кобальт кристаллизуется в двух модификациях:  $\alpha$ -Co (низкотемпературная, пространственная группа  $R\bar{6}_3/mmc$  [8]) и  $\beta$ -Co (высокотемпературная, пространственная группа  $Fm\bar{3}m$  [8]).  $\beta$ -Co существует при комнатной температуре, т.к. фазовый переход  $\beta$ -Co  $\rightarrow$   $\alpha$ -Co кинетически затруднен.

Продукт разложения  $\text{CuC}_2\text{O}_4$  на воздухе содержит  $\text{Cu}_2\text{O}$  и металлическую медь. Образующийся на промежуточной стадии  $\text{Cu}_2\text{O}$  [6] частично восстанавливается и не претерпевает окисление до CuO, т.к. в объеме образца может скапливаться CO. Аналогичная ситуация наблюдается при термолите  $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , продукт разложения на воздухе содержит примесь металлического никеля.

При термолите оксалатов Co и Ni в вакууме продукты содержат значительно больше оксидов CoO и NiO, чем при разложении в азоте.  $\text{CuC}_2\text{O}_4$  в вакууме разлагается до металлической меди с примесью  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Это обусловлено тем, что, во-первых, остаточная атмосфера в вакуумной системе может частично окислять металлическую фазу. Во-вторых, так как разложение протекает через стадию образования оксидов [6, 9], то быстрое удаление CO из объема реакционной смеси форвакуумным насосом мешает восстановлению до металлов.

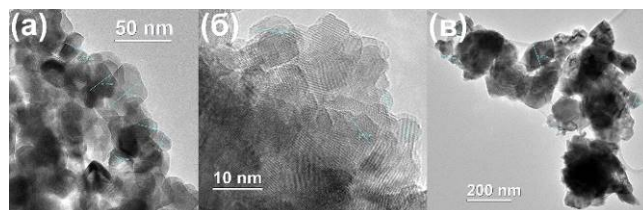


Рис. 1. ПЭМ изображения продуктов термического разложения  $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : (а) на воздухе, (б) в вакууме, (в) в атмосфере азота

Характерная особенность продуктов термолита  $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  заключается в том, что некоторые частицы обладают огранкой, хотя форма большинства из них анизотропна. Размер частиц находится в широком диапазоне. На ПЭМ изображении наночастиц, полученных в результате разложения  $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  на воздухе (рис. 1а) частицы слипаются в агломераты, размер частиц лежит в пределах  $8,41$ – $35,38$  нм. На изображении с высоким разрешением (рис. 1б) наблюдались наночастицы, наименьшие среди которых имели размер  $4,5$  нм. На рис. 1в присутствуют частицы размером  $13$ – $118$  нм.

Частицы образуют агломераты (на ПЭМ изображениях хорошо видно наложение кристаллических решеток), в связи с чем возникает трудность установления размеров и форм отдельных частиц. Для решения этой задачи проводилась регистрация изображений в режиме ПРЭМ-НАADF

(рис. 2а). Этот метод очень чувствителен к изменениям атомного числа (изображения с Z-контрастом). Установлен диапазон размеров частиц продуктов термолитиза  $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  на воздухе: 34–132 нм.

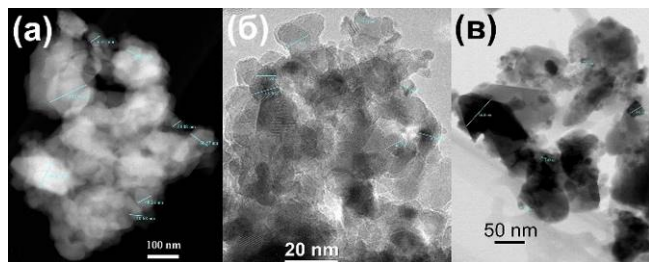


Рис. 2. ПЭМ изображения продуктов термического разложения  $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : (а) на воздухе, (б) в вакууме, (в) в атмосфере азота

Металл-оксидные частицы, полученные в результате разложения оксалата Ni в атмосфере азота (рис. 2в), имеют широкий диапазон размеров: наименьшие – 5 нм, крупные – более 100 нм, крупных частиц присутствует визуально меньше, чем маленьких. Наиболее мелкие и однородные фракции наночастиц образуются при вакуумном разложении  $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (рис. 1б, рис. 2б). Форма таких частиц наиболее приближена к сферической.

Продукты термолитиза  $\text{CuC}_2\text{O}_4$  исследовались аналогичным образом. Частицы склонны к стойкому агрегированию и принадлежат, в основном, к субмикронному диапазону. Также присутствуют частицы более мелкой фракции, которых визуально меньше. Частицы  $\text{CuO}$  (продукт разложения на воздухе) являются самыми крупными по сравнению с остальными образцами (табл. 1). Такое существенное отличие по свойствам от продуктов термолитиза оксалатов Co и Ni может быть обусловлено структурными особенностями  $\text{CuC}_2\text{O}_4$  и отсутствием кристаллизационной воды.

#### Заключение

На основании проведенных экспериментов показано влияние среды проведения термолитиза и гидратного состава исходного вещества на характеристики продуктов разложения оксалатов Co, Ni и Cu. Влияние среды проявляется в различиях качественного и количественного состава продуктов. Образующиеся на промежуточной стадии термолитиза оксиды эффективнее восстанавливаются CO в

атмосфере азота, менее эффективно – в вакууме. На воздухе состав образующихся порошков определяется глубиной протекания процессов окисления кислородом. Наличие кристаллизационной воды позволяет получить более мелкие оксидные и металл-оксидные частицы за счет дробления кристалла оксалата при термической дегидратации.

#### Список литературы

1. Комова О.В., Симаков А.В., Коваленко Г.А. и др. Формирование никелевого катализатора на поверхности алюмосиликатных носителей для синтеза каталитического волокнистого углерода // Кинетика и катализ. – 2007. – Т. 48, № 6. – С. 860-869.
2. Ojha N.K., Zyryanov G.V., Majee A. et al. Copper Nanoparticles as Inexpensive and Efficient catalyst: A Valuable Contribution in Organic Synthesis // Coordination Chemistry Reviews. – 2017. – V. 353. – P. 1-57.
3. Glyzdova D.V., Afonassenko T.N., Khramov E.V. et al. Zinc Addition Influence on the Properties of Pd/Sibunit Catalyst in Selective Acetylene Hydrogenation // Topics in Catalysis. – 2020. – V. 63, № 1. – P. 139-151.
4. Du N., Zhang H., Chen B.D. et al. Porous  $\text{Co}_3\text{O}_4$  Nanotubes Derived From  $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$  Clusters on Carbon Nanotube Templates: A Highly Efficient Material For Li-Battery Applications // Advanced Materials. – 2007. – V. 19, № 24. – P. 4505-4509.
5. Zeng W., Miao B., Lin L.-y. et al. Facile Synthesis of NiO Nanowires and their Gas Sensing Performance // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2012. – V. 22. – P. s100-s104.
6. Christensen A.N., Lebech B., Andersen N.H. et al. The Crystal Structure of Paramagnetic Copper(II) Oxalate ( $\text{CuC}_2\text{O}_4$ ): Formation and Thermal Decomposition of Randomly Stacked Anisotropic Nano-sized Crystallites // Dalton Transactions. – 2014. – V. 43, № 44. – P. 16754-16768.
7. Toby B., Dreele R. GSAS-II: The Genesis of a Modern Open-Source All-Purpose Crystallography Software Package // Journal of Applied Crystallography. – 2013. – V. 46. – P. 544-549.
8. Owen E.A., Jones D.M. Effect of Grain Size on the Crystal Structure of Cobalt // Proceedings of the Physical Society. Section B. – 1954. – V. 67, № 6. – P. 456-466.
9. Chenakin S., Kruse N. Thermal Decomposition of Nickel Oxalate Dihydrate: A Detailed XPS Insight // The Journal of Physical Chemistry C. – 2019. – V. 123, № 51. – P. 30926-30936.

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



**При поддержке**

**Совета молодых ученых, специалистов и студентов (СМУСС)  
РХТУ им. Д.И. Менделеева**

**ООО «БИНАКОР-ХТ»**



Научное издание

**УСПЕХИ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ**

**Том XXXVI**

**№ 7 (256)**

Компьютерная верстка: Зверева О.В.  
Текст репродуцирован с оригиналов авторов

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

Совет молодых ученых, специалистов и студентов (СМУСС)

Адрес университета: 125047, г. Москва,

Миусская пл., д. 9