

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

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

**Том XXXVII**

**№ 7**

Москва  
2023

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 XXXVII,  
У78 № 7 (269). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2023. – 81 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

Александров А.В., Фоломешкин М.С., Просеков П.А., Писаревский Ю.В., Благов А.Е. Анализ влияния нарушений топологии планарных составных преломляющих линз на формирование сфокусированных пучков синхротронного излучения.....	5
Баскакова С.С., Руднева Е.Б., Маноменова В.Л., Волошин А.Э. Влияние пересыщения, гидродинамики и примеси Fe <sup>3+</sup> на морфологию граней пирамиды и реальную структуру кристаллов KDP.....	9
Григорьев А.Ю., Рошин Б.С., Асадчиков В.Е., Бузмаков А.В. Исследования оптических свойств монокристаллов иттрий-алюминиевых гранатов для высокоразрешающих рентгеновских детекторов.....	13
Данилов В.П., Маякова М.Н., Шукшин В.Е., Петрова О.Б. Получение кристаллических порошков различных фаз в системе ZrO <sub>2</sub> -Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	15
Ибрагимов Э.С., Пиляк Ф.С., Куликов А.Г., Марченков Н.В., Писаревский Ю.В. Рентгенодифракционный анализ и визуализация деформаций в пьезоэлектрических кристаллах и элементах на их основе .....	19
Каурова И.А., Кузьмичева Г.М., Храмов Е.В., Ивлева Л.И. Метод рентгеновской абсорбционной спектроскопии — комплементарный метод структурного анализа (на примере легированных кристаллов ортованадата кальция Са <sub>3</sub> (VO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ).....	23
Козлова Н.Н., Маноменова В.Л., Коморников В.А., Сорокина Н.И., Синько А.С., Волошин А.Э. Нелинейно оптический кристалл гидрофосфитгуанилмочевины для терагерцовых применений .....	26
Коморников В.А., Васильева Н.А., Сорокина Н.И., Волошин А.Э. Особенности фазообразования в системе NiSO <sub>4</sub> – CoSO <sub>4</sub> – H <sub>2</sub> O и структура смешанных монокристаллов Co <sub>x</sub> Ni <sub>(2-x)</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O .....	30
Кравченко Г.В., Кузьмичева Г.М., Пирютко Л.Г., Чернышев В.В., Храмов Е.В., Чумаков Р.Г., Доморощина Е.Н. Твердые растворы цеолитов со структурой MFI в системе H <sub>x</sub> (Al <sup>3+</sup> <sub>x</sub> Si <sub>12-x</sub> )O <sub>24</sub> ·wA - (Ti <sup>3+</sup> <sub>y</sub> Si <sub>12-y</sub> )O <sub>24</sub> ·wA.....	33
Краснова В.В., Асваров А.Ш. Получение пористых слоев ZnO для сенсорных применений .....	38
Куваева О.Н., Люкин С.А., Соломатина В.А., Зыкова С.С., Барканов А.Д., Аветисов И.Х. Исследование фазовых равновесий в системе Zn-Te-O .....	43
Кулишов А.А., Лясникова М.С., Юрасик Г.А., Постников В.А., Каракаш А.И., Волошин А.Э. Оптические и сцинтилляционные свойства кристалла транс-стильбена.....	46

Лясникова М.С., Свисткова И.И., Сорокина Н.И., Борщев О.В., Постников В.А. <b>Рост из растворов и структура кристаллов бифенила и его производных с триметилсилильным и третбутильным концевыми заместителями.....</b>	<b>49</b>
Матвеева Д.С., Коморников В.А., Сорокина Н.И., Смирнова Е.С., Волошин А.Э. <b>Рост, структура и спектральные характеристики монокристалла <math>CoCl_2 \cdot 6H_2O</math> .....</b>	<b>52</b>
Мишукова О.В., Свечникова В.Ю., Миронова А.Н., Марченкова М.А., Яковенко С.А. <b>Взаимодействие криопротекторов, холестерина и ионов кальция с липидным ленгмюровским монослоем яичного желтка - моделью биологической мембраны.....</b>	<b>55</b>
Нуждин А.Д., Волков Ю.О., Тихонов А.М. <b>О конденсации мицелл органических ПАВ при фазовых переходах на границе раздела масло-вода .....</b>	<b>58</b>
Петров И.И., Элиович Я.А., Аккуратов В.И., Благов А.Е., Писаревский Ю.В., Ковальчук М.В. <b>Быстрые измерения карт обратного пространства с помощью адаптивных элементов рентгеновской оптики на основе <math>LiNbO_3</math> в режиме резонансных колебаний.....</b>	<b>61</b>
Постников В.А., Юрасик Г.А., Кулишов А.А., Лясникова М.С., Сорокина Н.И., Сорокин Т.А., Скоротецкий М.С., Попова В.В., Борщев О.В. <b>Новые люминесцентные материалы на основе битиофен-бензотиадиазола и его производных.....</b>	<b>64</b>
Рунина К.И., Стрекалов П.В., Зыкова С.С., Попкова Л.В., Петрова О.Б., До Динь Чунг, Та Тху Чанг <b>Новый сцинтилляционный и рентгенолюминесцентный пленочный материал на основе 8-оксихинолята лития .....</b>	<b>67</b>
Рыков И.В., Марченкова М.А., Казак А.В., Набатов Б.В. <b>Морфология и оптические свойства ленгмюровских пленок тетрапорфина <math>H_2TPP</math>.....</b>	<b>70</b>
Тихонова К.В., Марченкова М.А. <b>Влияние температуры и осадителей на рост кристаллов белков лизоцима и глюкозоизомеразы .....</b>	<b>74</b>
Туренко Б.А., Павлюк М.Д. <b>Структурно-чувствительные свойства электромодуляторов на основе <math>CdTe</math>.....</b>	<b>77</b>

УДК 548.73

Александров А.В., Фоломешкин М.С., Просеков П.А., Писаревский Ю.В., Благов А.Е.

## Анализ влияния нарушений топологии планарных составных преломляющих линз на формирование сфокусированных пучков синхротронного излучения

Александров Александр Витальевич, лаборант, alexsandrov.av19@physics.msu.ru

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

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

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

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

*Представлен анализ влияния нарушения топологии планарных составных преломляющих линз на их фокусирующие свойства с применением численного моделирования. В качестве нарушения топологии рассматривается шероховатость преломляющей поверхности отдельных фокусирующих элементов. Шероховатость описывается с помощью фрактальной функции Вейерштрасса-Мандельброта. В основе модели лежит теория фазово-контрастной визуализации. Полученные результаты позволят лучше идентифицировать и устранять возможные проблемы, связанные с фокусировкой синхротронного излучения с использованием планарных составных преломляющих линз.*

*Ключевые слова: фокусировка рентгеновского излучения, планарная составная преломляющая линза, шероховатость поверхности.*

## Analysis of topology distortion effect in planar composite refractive lenses on formation of focused synchrotron radiation beams

Aleksandrov A.V., Folomeshkin M.S., Prosekov P.A., Pisarevsky Yu.V., Blagov A.E.

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

*An analysis of the effect of topology distortion of planar compound refractive lenses on their focusing properties using numerical simulation is presented. The topology distortion is considered to be the roughness of the refractive surface of the individual focusing elements. Roughness is described with the Weierstrass-Mandelbrot fractal function. The model is based on the phase contrast imaging theory. The obtained results will allow to better identify and eliminate possible problems associated with focusing synchrotron radiation using planar composite refractive lenses.*

*Keywords: X-ray focusing, planar compound refractive lens, surface roughness.*

### Введение

Фокусировка пучков синхротронного излучения (СИ) в нанометровый поперечный размер – одно из актуальных направлений современной рентгеновской оптики. Одним из эффективных и перспективных способов реализации нанофокусировки пучков СИ является использование планарных составных преломляющих линз (СПЛ), представляющих собой набор последовательно расположенных рентгеновских преломляющих элементов.

Постепенное преломление рентгеновских лучей происходит по мере прохождения через последовательность элементов, расположенных вдоль оптической оси. Усиление преломляющего эффекта обусловлено использованием большого количества преломляющих элементов, близко расположенных друг к другу. Такая концепция была первоначально реализована в работе [1] для одномерно-фокусирующей линзы, изготовленной в виде набора цилиндрических отверстий в алюминии. СПЛ получили широкое распространение на современных источниках СИ, и в настоящее время продолжается активное развитие технологий их изготовления. С целью нанофокусировки пучков СИ используются планарные СПЛ, изготавливаемые с применением технологий микроструктурирования поверхности кремния. Современный уровень

развития технологии позволяет изготавливать СПЛ с апертурой порядка 50 мкм и менее [2]. При этом для таких СПЛ характерно наличие шероховатости поверхности, что потенциально может приводить к ухудшению их фокусирующих свойств.

В настоящее время в теоретических и численных расчетах фокусировки используются идеальные параметры СПЛ и рассмотрение учета влияния нарушения топологии СПЛ на их фокусирующие свойства в литературе широко не освещено. В частности, открытым остается вопрос о влиянии случайных шероховатостей преломляющих поверхностей СПЛ на распределение интенсивности пучка СИ в окрестности фокуса.

### Моделирование нарушения топологии

В настоящей работе для описания распространения ВФ в оптической схеме с СПЛ используется проекционное приближение [3], в рамках которого отдельный элемент СПЛ описывается с помощью широко известной теории фазово-контрастной визуализации [4]. Для анализа фокусирующих свойств СПЛ необходимо рассчитать трансмиссионную функцию (ТФ) элемента СПЛ. ТФ является фазовым множителем для волновой функции излучения и определяется материалом и топологией элемента, в частности толщиной элемента вдоль оптической оси, которая определяется

профилем элемента СПЛ. Также для оценки параметров фокуса использовалась широко развитая аналитическая теория фокусировки с помощью СПЛ [5, 6]. Для учета нарушения топологии на фокусирующие свойства СПЛ был разработан алгоритм [8] расчета комплексной ТФ для произвольно заданной функции высот шероховатости относительно преломляющей поверхности элементов СПЛ.

Широкое использование для моделирования профилей шероховатых поверхностей (ШП) получила фрактальная геометрия. Для описания профиля ШП элементов СПЛ была выбрана фрактальная функция Вейерштрасса-Мандельброта (ВМ) [7]. Применимость функции ВМ для описания ШП подтверждается в ряде работ [9-11].

$$f(t^*) = G^{D-1} \sum_{n=n_{min}}^{n_{max}} \frac{\cos(2\pi\gamma^n t^* + \phi)}{\gamma^{(2-D)n}}; \gamma = 1.5 \quad (1)$$

Параметр  $G$  может быть аналитически выражен через среднеквадратичное отклонение высот шероховатости (амплитуда)  $\sigma$  профиля ШП [11]. Таким образом, для описания ШП используются два независимых параметра – фрактальная размерность  $D$  и амплитуда ШП  $\sigma$ .

Для описания шероховатости вдоль поверхности параболической формы был использован подход с преобразованием координат, в результате которого, шероховатый профиль поверхности элемента СПЛ (в декартовых координатах), рассчитывается с помощью параметрически заданной кривой:

$$\begin{cases} x(t) = t - \frac{2atf(t^*)}{\sqrt{1+(2at)^2}} \\ z(t) = at^2 + \frac{f(t^*)}{\sqrt{1+(2at)^2}} \end{cases}, \quad t^* = \frac{t}{2} + t\sqrt{a^2t^2 + \frac{1}{4}}, \quad (2)$$

где  $f(t^*)$  - функция ВМ, в криволинейных координатах  $(\vec{\tau}, \vec{n})$ , где  $\vec{\tau}$  и  $\vec{n}$  касательная и нормаль к параболе  $z = ax^2$  (рис. 1).

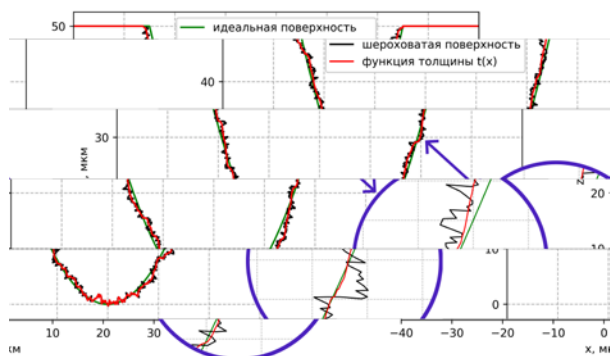


Рис. 1. Профиль поверхности элемента СПЛ

### Анализ влияния ШП

Для исследования влияния ШП были проведены расчеты для оптической схемы, в которой источник СИ рассматривается как бесконечно удаленный точечный источник. В расчетах излучение с энергией 10 кэВ ( $\lambda = 0.12$  нм) фокусируется с помощью СПЛ, состоящей из  $N = 100$  элементов с апертурой 50 мкм, радиусом кривизны 6.25 мкм и длиной  $p = 100$  мкм (рис. 2).

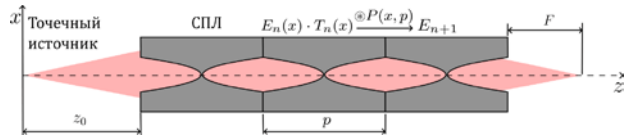


Рис. 2. Оптическая схема фокусировки с помощью СПЛ

Расчеты были проведены для двух моделей нарушения топологии: систематическая и случайная ШП. В случайной модели каждый элемент СПЛ имеет случайно заданный профиль ШП (за счет случайной фазы  $\phi$ ), т.е. ТФ каждого элемента является уникальной.

$$T_1(x) \neq T_2(x) \neq \dots \neq T_N(x). \quad (3)$$

На рисунках 3-6 представлены зависимости параметров сфокусированного пучка в окрестности фокуса от амплитуды и фрактальной размерности для случайного варианта ШП. Зависимости получены при усреднении 11 измерений на равномерной сетке параметров  $(40 \times 40)$  в диапазоне  $\sigma \in [0.01; 0.30]$  мкм,  $D \in [1.05; 1.95]$ . Из представленных зависимостей (рис. 3-6) видно, что на пучок в окрестности фокуса оказывают влияния оба параметра: с увеличением  $\sigma$  и  $D$  наблюдается отклонение координат фокуса СПЛ от теоретического значения, уменьшение пиковой интенсивности и увеличение полуширины. Показано, что при амплитуде  $\sigma < 0.1$  мкм или при  $D < 1.3$  влияние ШП на фокусирующие свойства практически не наблюдается. При значениях параметров  $\sigma > 0.25$  мкм и  $D > 1.65$  наблюдается полная деградация фокусного пятна.

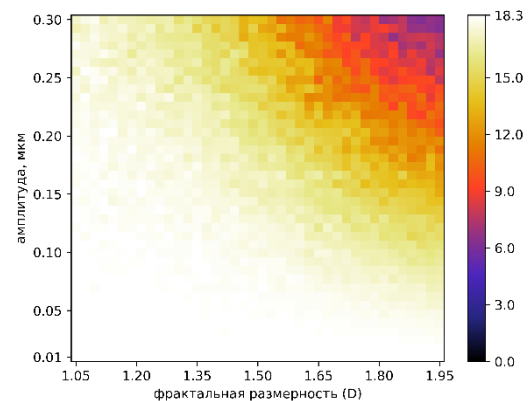


Рис. 3. Пик интенсивности в фокусе (отн. ед.)

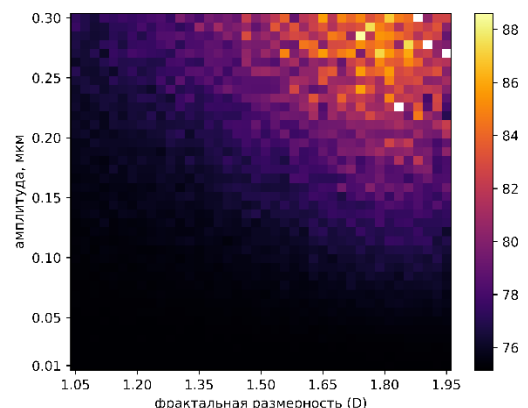


Рис. 4. Полуширина пучка в фокусе (нм)

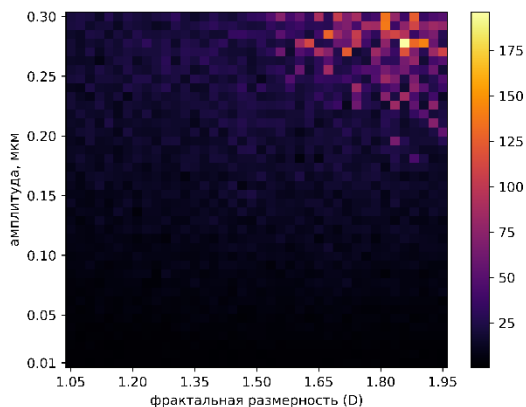


Рис. 5. Фокусное расстояние (мм)

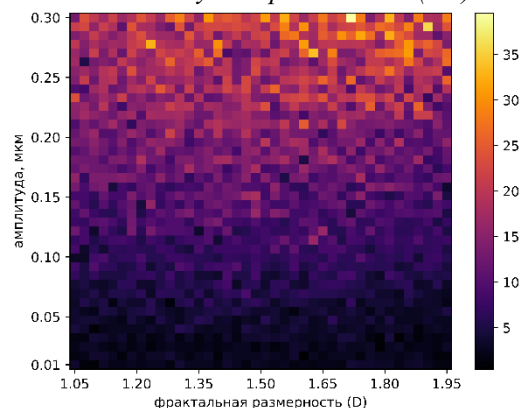


Рис. 6. Поперечное отклонение фокуса (нм)

В модели систематического нарушения топологии элементы СПЛ имеют идентичные профили ШП, то есть каждый элемент является копией другого.

ТФ каждого элемента равны:

$$T_1(x) = T_2(x) = \dots = T_N(x). \quad (4)$$

Для визуализации были построены распределения излучения в окрестности фокуса для  $\sigma = 0.1$  мкм и  $D = 1.8$  при случайном и систематическом вариантах ШП (рис. 7-10). В модели случайных ШП распределение интенсивности при указанных параметрах практически не изменяет форму и не теряет интенсивность, однако в систематическом варианте ШП с некоторой вероятностью может произойти расщепление основного пика на несколько пиков в окрестности фокуса (рис. 9); с меньшей вероятностью основной пик подвергается незначительным изменениям (рис. 10).

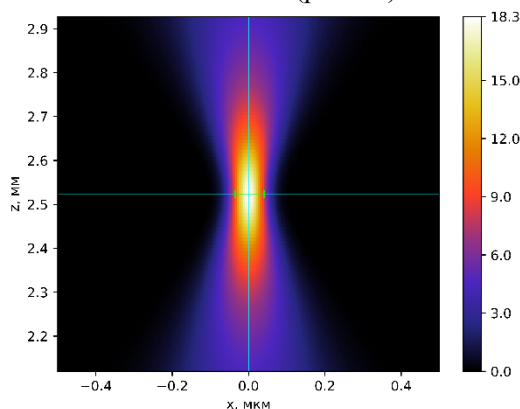


Рисунок 7. Вариант с идеальным профилем

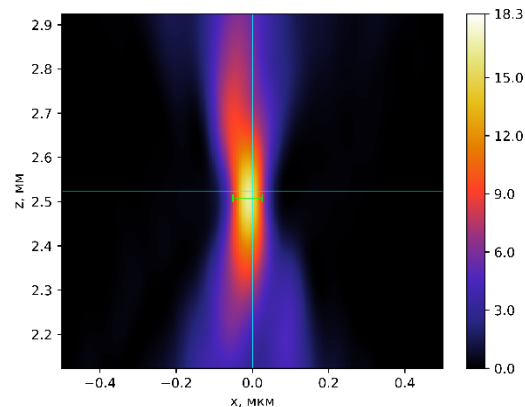


Рисунок 8. Модель случайных ШП

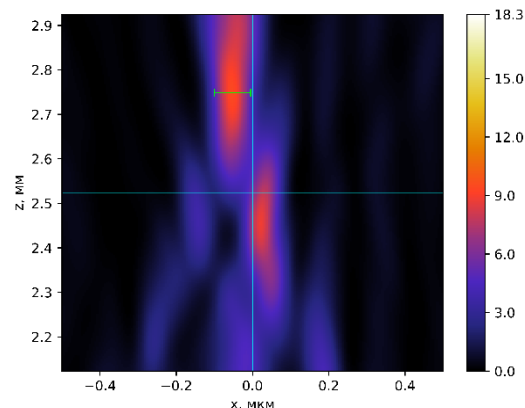


Рисунок 9. Модель систематического нарушения топологии поверхности (I)

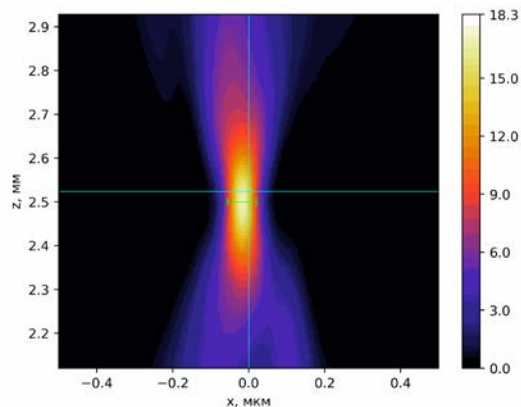


Рисунок 10. Модель систематического нарушения топологии поверхности (II)

Для количественного сравнения случайной и систематической моделей ШП были проведены 100 независимых испытаний при  $\sigma = 0.1$  и  $D = 1.8$ . По результатам расчетов оценивались параметры фокуса для каждой модели (табл. 1).

Таблица 1. Параметры фокуса для каждой модели

Параметр фокуса	Идеальный профиль	Модель случайных ШП	Модель систематических нарушений топологии
Пик интенсивности (отн. ед)	18.3	16.8 ± 0.6	10.9 ± 4.3
Фокусное расстояние (мм)	2.524	2.522 ± 0.011	2.52 ± 0.18
Поперечное смещение фокуса (нм)	0	5.7 ± 3.8	30 ± 24
Полуширина (нм)	75.2	76.4 ± 0.6	82 ± 8

Из представленных в табл. 1 данных видно, что для модели систематического нарушения топологии параметры сфокусированного пучка заметно отличаются от теоретических значений, в отличие от модели случайных ШП.

### Заключение

Разработан алгоритм расчета ТФ элементов СПЛ, позволяющий учитывать влияние нарушений их топологии на формирование сфокусированных пучков СИ. Алгоритм заключается в независимой модификации комплексной трансмиссионной функции отдельных элементов СПЛ с учетом отклонения их параметров топологии от теоретических значений.

С применением фрактальной модели описания поверхности рассмотрены две модели нарушения топологии – случайная и систематическая ШП. На основании полученных результатов расчета сделан вывод о том, что при одних и тех же параметрах расчета систематические дефекты топологии приводят к более значительной деградации пятна фокуса в отличие от случайных нарушений.

Определены параметры ШП, при которых происходит незначительное изменение параметров фокуса ( $\sigma < 0.1$  мкм или при  $D < 1.3$ ) или наблюдается полная деградация фокусного пятна (при одновременном выполнении условий:  $\sigma > 0.25$  мкм и  $D > 1.65$ ).

Полученные данные позволят лучше идентифицировать и устранять возможные проблемы, связанные с фокусировкой синхротронного излучения с использованием планарных СПЛ.

### Список литературы

1. Snigirev A. et al. A compound refractive lens for focusing high-energy X-rays //Nature. – 1996. – vol. 384. – №. 6604. – p. 49-51.

2. Snigirev A. A. et al. Silicon planar lenses for high-energy x-ray nanofocusing //Advances in X-Ray/EUV Optics and Components II. – SPIE, 2007. – Т. 6705. – С. 39-49.

3. Kohn V. G., Folomeshkin M. S. Feasibility of X-ray beam nanofocusing with compound refractive lenses //Journal of Synchrotron Radiation. – 2021. – Т. 28. – №. 2. – С. 419-428.

4. Snigirev A. et al. On the possibilities of x-ray phase contrast microimaging by coherent high-energy synchrotron radiation //Review of scientific instruments. – 1995. – Т. 66. – №. 12. – С. 5486-5492

5. Kohn V. G. On the theory of X-ray refractive optics: Exact solution for a parabolic medium // Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters. – 2002. – Т. 76. – С. 600-603.

6. Kohn V. G. An exact theory of imaging with a parabolic continuously refractive x-ray lens // Journal of experimental and theoretical Physics. – 2003. – Т. 97. – С. 204-215.

7. Majumdar A., Tien C. L. Fractal characterization and simulation of rough surfaces //Wear. – 1990. – Т. 136. – №. 2. – С. 313-327.

8. Python library for modeling and analyzing optical circuits with optical device [Электронный ресурс]. [https://github.com/mamichberdey/Optical\\_device](https://github.com/mamichberdey/Optical_device) (дата обращения 11.07.2023).

9. Mitchell M. W., Bonnell D. A. Quantitative topographic analysis of fractal surfaces by scanning tunneling microscopy //Journal of Materials Research. – 1990. – Т. 5. – №. 10. – С. 2244-2254.

10. Chen Y. et al. Role of surface roughness characterized by fractal geometry on laminar flow in microchannels //Physical Review E. – 2009. – Т. 80. – №. 2. – С. 026301.

11. Zhang B., Zhou L. Feature Analysis of Fractal Surface Roughness Based on Three-dimensional WM Function //Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2021. – Т. 1906. – №. 1. – С. 012020.



УДК 548.55: 548.4+54.062+532.785

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

## Влияние пересыщения, гидродинамики и примеси $Fe^{3+}$ на морфологию граней пирамиды и реальную структуру кристаллов KDP

Баскакова Светлана Сергеевна, младший научный сотрудник; SvetlBaskakova@yandex.ru  
Руднева Елена Борисовна, кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник  
Маноменова Вера Львовна, кандидат химических наук, старший 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,  
Россия, 119333, Москва, Ленинский пр-т, 59

*Получены серии кристаллов KDP на затравки с ориентациями (001) и (101) в интервале пересыщений  $\sigma = 0.25 - 0.5$ . В результате наблюдения за изменением морфологии грани пирамиды (101) установлено, что рост на затравку (101) способствует улучшению гидродинамических условий, и, как следствие, морфологической стабильности грани. Методом рентгеновской топографии показано, что в секторе пирамиды, расположенном параллельно диску кристаллоносца, уменьшается число включений и полос зональной неоднородности в сравнении с секторами пирамиды кристаллов, выращенных на затравку (001). Выявлено, что присутствие 20 ppm примеси  $Fe^{3+}$  при росте на затравку (001), не оказывает влияния на динамику изменения морфологии грани пирамиды с ростом  $\sigma$ , но при 50 ppm  $Fe^{3+}$  островковый рост начинается при большем пересыщении.*

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

## Effect of supersaturation, hydrodynamics and the presence of $Fe^{3+}$ impurity on the morphology of pyramid faces and the real structure of KDP crystals

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

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

*Series of seeded KDP crystals with (001) and (101) orientations in the supersaturation range  $\sigma = 0.25 - 0.5$  have been obtained. As a result of observing the change in the morphology of the face of the pyramid (101), it was found that growth on the seed (101) contributes to the improvement of hydrodynamic conditions, and, as a result, the morphological stability of the face. Using X-ray topography, it is shown that in the sector of the pyramid located parallel to the disk of the platform, the number of inclusions and bands of zonal inhomogeneity decreases in comparison with the sectors of the pyramid of crystals grown on (001) seed. It was found that the presence of 20 ppm  $Fe^{3+}$  impurity during growth on a seed (001) does not affect the dynamics of changes in the morphology of the pyramid face with increasing  $\sigma$ , but at 50 ppm  $Fe^{3+}$  island growth begins at a higher supersaturation.*

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

### Введение

Кристалл KDP обладает не только целым рядом физических свойств, нашедших широкое применение, такими как сегнетоэлектрические и нелинейно-оптические, но и является наиболее изучаемым материалом при фундаментальных исследованиях процессов образования дефектов в зависимости от условий роста [1-3]. С появлением методики выращивания кристаллов при высоких пересыщениях [4-5] существенно увеличилась скорость роста кристалла, что позволило значительно сократить длительность процесса. Однако увеличение пересыщения привело к возрастанию скорости движения ступеней, потере устойчивости фронтом кристаллизации и образованию макроступеней. В одной из относительно недавних работ было обнаружено, что рост кристаллов KDP при сверхвысоких пересыщениях ( $\sigma > 0.3$ ) позволяет получать кристаллы, обладающие более высоким структурным совершенством, в условиях, когда на гранях растущего кристалла двумерное зарождение

происходит одновременно с дислокационно-спиральным ростом [3]. Кроме того рост при сверхвысоких пересыщениях открывает новые возможности для получения высоколегированных кристаллов KDP:Me<sup>3+</sup> [6]. При сверхвысоких значениях пересыщения в объеме раствора наиболее важной задачей становится создание гидродинамических условий, обеспечивающих максимально однородное распределение концентрации растворенного вещества у поверхностей растущих граней кристалла. Одним из возможных решений этой задачи может стать изменение пространственной ориентацией растущего кристалла относительно платформы - кристаллоносца.

Известен ряд работ, в которых кристаллы KDP выращивали на затравке, ориентированной параллельно грани пирамиды. В подавляющем большинстве случаев это было связано не с особыми гидродинамическими условиями, возникающими при этом для верхней грани кристалла, а с

необходимостью вырезать из кристалла как можно большее число элементов [7-9]. В работе [10] такая ориентация затравки была выбрана чтобы благодаря выгодной гидродинамике раствора для верхней грани кристалла, уменьшить число дефектов при невысокой скорости перемешивания, при этом кристаллы KDP росли при невысоком пересыщении 0.37-8.09% (что соответствует  $\sigma = 0.0037-0.0809$ ).

Нашей задачей было изучить влияние гидродинамических условий и введения в раствор контролируемой примеси  $\text{Fe}^{3+}$  на морфологическую устойчивость граней пирамиды кристалла KDP при сверхвысоких – до 0.5 – пересыщениях.

### Методика эксперимента

*Выращивание кристаллов.* Кристаллы KDP и KDP:Fe выращивали из низкотемпературных растворов. Для синтеза растворов использовали дигидрофосфат калия ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) квалификации ОСЧ и трижды дистиллированную воду. Кристаллы KDP:Fe выращивали из растворов, содержащих 20 и 50 ppm  $\text{Fe}^{3+}$ . Железо в раствор добавляли в виде  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , концентрацию железа рассчитывали относительно массы  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  в растворе. Среднее значение водородного показателя растворов составляло  $\text{pH}=4.0 \pm 0.1$ , температура насыщения кристаллизационных растворов была 58-60.5 °С.

Перед каждым экспериментом растворы в течение суток перегревали на 10-15 °С выше температуры насыщения и с помощью перистальтического насоса фильтровали через фильтр с диаметром пор 0.2 мкм для удаления из раствора механических примесей. Отфильтрованный раствор помещали в ростовой кристаллизатор объемом 5 л, где его перегревали в течение суток при температуре 80-85 °С для повышения устойчивости к спонтанному зародышеобразованию.

Кристаллы KDP и KDP:Fe выращивали при постоянной температуре на точечной затравке размером  $\sim 4 \times 4 \times 3$  мм, закрепленной на реверсивно вращающейся платформе. Мы использовали традиционно ориентированные затравочные кристаллы с верхней гранью (001), а также затравки ориентации (101), что обеспечивало параллельность верхней растущей грани пирамиды платформе и, соответственно, особые гидродинамические условия. Скорость вращения платформы составляла 120 об./мин. С учетом размеров кристаллов и скорости вращения платформы, максимальная скорость движения раствора относительно растущих граней кристалла составляла  $\sim 10$  см/с, т.е. рост проходил в условиях смешанного диффузионно-кинетического режима. Температуру роста рассчитывали в зависимости от необходимого пересыщения и поддерживали постоянной в течение каждого эксперимента.

Поскольку в работе исследовали рост кристаллов при высоких значениях пересыщения  $\sigma$  (0.25-0.5), то пересыщение считали по формуле:

$$\sigma = \ln(c/c_0), \quad (1)$$

где  $c$  и  $c_0$  – соответственно действительная и равновесная концентрации  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  в растворе.

*Морфологию поверхности граней* выращенных кристаллов изучали с помощью конфокального микроскопа LEXT.

*Реальную структуру кристаллов* исследовали методом проекционной рентгеновской топографии по Лангу. Для этого из выращенных кристаллов вырезали пластины X-срезов толщиной 1-1.5 мм, которые полировали в смеси глицерина с водой. Съемку топограмм по методу Ланга проводили 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.

### Результаты и их обсуждение

*Влияние гидродинамики раствора на морфологию грани пирамиды*

Выращены две серии кристаллов KDP на затравках (001) и (101) в интервале пересыщений от 0.25 до 0.50. Ранее для кристаллов KDP были получены зависимости нормальной скорости роста грани пирамиды {101} от пересыщения и было показано, что для нелегированных кристаллов в диапазоне пересыщений 0.31-0.33 происходит переход от преобладания дислокационного механизма роста к двумерному зарождению [6], что определило условия текущих экспериментов.

Ниже представлены снимки грани пирамиды кристаллов KDP, выращенных на затравки (001) (Рис.1 А) и (101) (Рис.1 Б). Видно, что дефектность сектора роста пирамиды (101) усиливается по мере роста пересыщения. Отметим, что сектор призмы (100) не претерпевает таких драматичных изменений, по-видимому, преобладание двумерного зарождения начинается при более высоких значениях пересыщения.

Рассмотрим изменение морфологии грани пирамиды более детально для каждой серии. Рост кристалла на затравку (001) (Рис.1 А) при пересыщении 0.25 происходит по дислокационному механизму: на поверхности пирамиды наблюдаются вицинальные холмики, но отсутствуют видимые глазом макроступени. При пересыщении 0.33 образуются крупные макроступени, особенно выраженные в одном из секторов вицинального холмика, и зонарно расположенные включения. При  $\sigma = 0.38$  сектор роста пирамиды практически полностью состоит из включений, при этом грани (101) становятся морфологически нестабильными, на некоторых участках формируются ограниченные островки роста. Ориентация ребер островков не соответствует ориентации ребер вицинального холмика, но совпадает с ориентацией ребер кристалла. Однако в целом сингулярность граней пирамиды практически сохраняется. При пересыщении 0.4 часть граней из-за островкового роста теряет сингулярность и вместо плоской грани можно наблюдать некоторое количество отдельно стоящих или сросшихся пирамид, одна из граней

которых имеет ориентацию сингулярной грани. При  $\sigma = 0.46$  все грани пирамиды утрачивают сингулярность и состоят из отдельных кристаллов, ориентированных в соответствии с ориентацией основного кристалла.

При изменении ориентации верхней плоскости затравочного кристалла с (001) на (101), дефектность сектора роста пирамиды тоже увеличивается по мере роста пересыщения, однако верхняя грань (101) теряет устойчивость при более высоком пересыщении (рис. 1 Б). Надо отметить, что

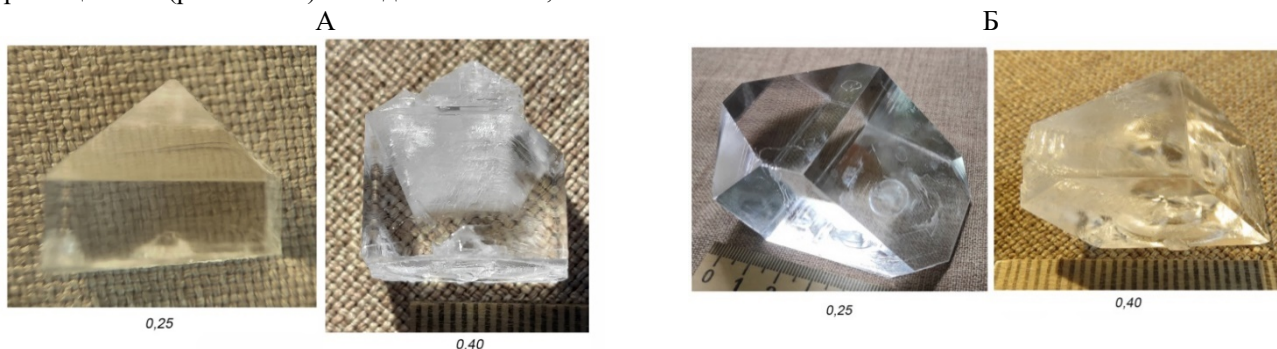


Рис. 1. Влияние пересыщения на морфологию кристалла KDP при выращивании на затравке А - (001), Б - (101)

*Влияние гидродинамики раствора на реальную структуру кристалла KDP*

Посредством рентгеновской топографии показано, что гидродинамика обтекания раствором растущей грани, существенно влияющая на ее морфологию, приводит и к изменениям в реальной структуре кристаллов. Сравнение топограмм кристаллов KDP, выращенных на затравках с ориентациями (001) и (101) показало, что уже при  $\sigma = 0.38$  заметна разница в количестве дефектов в секторе пирамиды, развернутом параллельно диску платформы (Рис. 2).

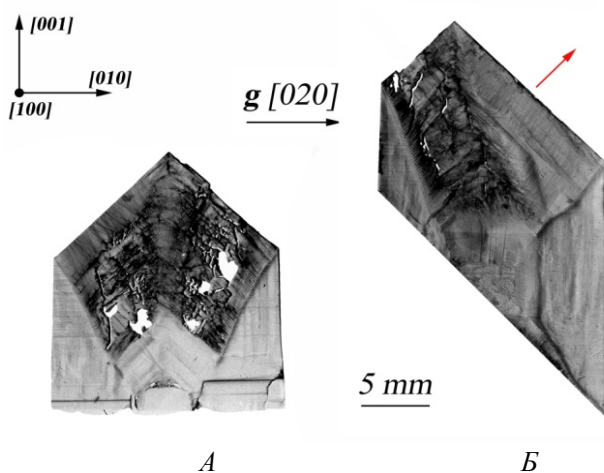


Рис. 2. Реальная структура кристаллов KDP выращенных при пересыщении 0,38 на затравки А - (001) и Б - (101). Красной стрелкой показано направление роста верхней грани (011)

Отсутствуют включения, заметно ниже число полос зонарной неоднородности. Дальнейшее увеличение пересыщения в случае роста на затравку (001) приводит к образованию большого числа

увеличение пересыщения, при котором грань становится несингулярной, характерно только для верхней грани пирамиды, которая параллельна платформе. На рис. 1 Б можно проследить изменение морфологии верхней грани (101) более детально. Вплоть до  $\sigma = 0.40$  верхняя грань сохраняет сингулярность. Треугольные островки роста имеют место при  $\sigma = 0.46$ , а при пересыщении 0.51 грани пирамиды полностью утрачивают сингулярность.

хаотично образующихся включений, что, вероятно, является причиной потери устойчивости граней пирамиды. Картина при росте на затравку (101) отличается. Вплоть до пересыщения 0.40 в секторе верхней грани пирамиды имеются дислокации и вицинально-секториальные границы, а включения не наблюдаются. В то же время в нижнем секторе пирамиды уже при  $\sigma = 0.34$  заметно формирование отдельных островков, а при больших пересыщениях этот сектор имеет катастрофически большое число включений. При 0.46 и 0.51 верхняя грань пирамиды растет отдельными островками. В секторе роста призмы не наблюдается признаков двумерного зарождения вплоть до пересыщения 0.51.

*Влияние примеси Fe<sup>3+</sup> на морфологию грани пирамиды*

В [6] было показано, что добавление трехвалентной примеси увеличивает ширину метастабильной зоны и, как следствие, при одинаковом пересыщении растворы KН<sub>2</sub>РO<sub>4</sub> с примесью Fe<sup>3+</sup> будут более устойчивы, чем растворы без специально введенной примеси. Там же было показано, что добавление в раствор Fe<sup>3+</sup> концентрации 50 ppm приводит к смещению точки равновесности дислокационного и двумерного роста в сторону более высокого пересыщения приблизительно на 0.05 относительно «чистого» раствора.

Для определения влияния Fe<sup>3+</sup> на изменение морфологии грани пирамиды с ростом пересыщения были проведены ростовые эксперименты: на затравочных кристаллах (001) (рис.3). Добавление в раствор 20 ppm Fe<sup>3+</sup> практически не сказывается на влиянии пересыщения на динамику изменения морфологии поверхности грани пирамиды. Однако при добавлении в раствор 52 ppm Fe<sup>3+</sup> картина

меняется: признаки островкового роста появляются при  $\sigma=0.40$ .

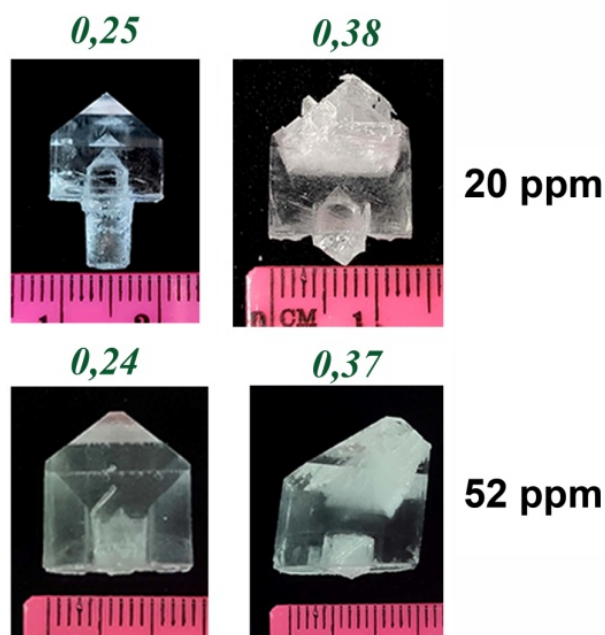


Рис. 3. Кристаллы KDP:Fe, выращенные на затравке (001) при разных пересыщениях

#### Заключение

Были выращены серии кристаллов KDP на затравки (001) и (101) в интервале пересыщений от 0.25 до 0.50. Дефектность сектора пирамиды растет с ростом пересыщения. При изменении ориентации верхней плоскости затравочного кристалла с (001) на (101) верхняя грань (101) теряет устойчивость при более высоком пересыщении. Исследование реальной структуры данных кристаллов показало сокращение числа включений и полос зонарной неоднородности при изменении ориентации грани пирамиды

относительно платформы. Рост кристаллов KDP с добавлением в раствор 20 ppm  $Fe^{3+}$  не оказывает существенного влияния на морфологию граней пирамиды в интервале пересыщений от 0.25 до 0.50. Увеличение концентрации до 50 ppm приводит к более позднему островковому росту.

*Работа выполнена в рамках Государственного задания ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.*

#### Список литературы

1. Rashkovich L.N. KDP-family single crystals. N.Y., Bristol: Adam Hilger. 1991.
2. Smolsky I.L., Voloshin A.E., Zaitseva N.P., Rudneva E.B., Clapper H. // R. Soc. Lond. 1999. N 357. P. 2631.
3. Voloshin A.E., Baskakova S.S., Rudneva E.B. // J. Cryst. Growth. 2017. N 457. P. 337.
4. Беспалов В.И., Бредихин В.И., Ершов В.П., Кацман В.И., Лавров Л.А. // Изв. АН СССР, серия физическая. 1987. Т.51. С.1354.
5. Рашкович Л.Н. // Вестн. АН СССР. 1984. Т. 9. С. 15.
6. Manomenova V., Rudneva E., Baskakova S., Voloshin A. // Crystals. 2019. V. 9. N. 12. P. 646.
7. Bepalov V.I., Bredikhin V.I., Ershov V.P., Katsman V.I. // Jemna Mehanika a Optika. 1995. N 5 - 6/95. P. 156.
8. He Y., Zeng J., Wu D., Su G., Yan M. // J. Cryst. Growth. 1996. V 169. P. 196.
9. Salo V.I., Voronov A.P., Tkachenko V.F., Babenko G.N., Makoveev A.V. // J. Cryst. Growth. 2011. V 337. P. 13.
10. Qin M., Xu X., Yu G., Wang B., Cheng W. // Crystals. 2020. N 10. P 108.

УДК 535.341.08

Григорьев А.Ю., Рошин Б.С., Асадчиков В.Е., Бузмаков А.В.

## Исследования оптических свойств монокристаллов иттрий-алюминиевых гранатов для высокоразрешающих рентгеновских детекторов

Григорьев Артем Юрьевич – аспирант, [grigoriev.a@crys.ras.ru](mailto:grigoriev.a@crys.ras.ru)

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

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

Бузмаков Алексей Владимирович – с.н.с., к.ф.-м.н.,

ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Россия, Москва, Ленинский пр-т, 59.

*В статье представлены результаты исследований спектральных и световых характеристики монокристаллов иттрий-алюминиевых гранатов, допированных церием (YAG:Ce) на специально сконструированных и собранных установках. Все монокристаллы выращены во ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН. По результатам исследований приведен сравнительный анализ выращенных образцов с зарубежным аналогом и сделаны выводы об их применимости в приборах, принцип работы которых базируется на излучении таких материалов.*

*Ключевые слова: кристаллография, рентгеновское излучение*

## Studies of yttrium-aluminum garnets single crystals optical properties for high-resolution X-ray detectors

Grigorev A.U.<sup>1</sup>, Roshchin B.S.<sup>1</sup>, Asadchikov V.E.<sup>1</sup>, Buzmakov A.V.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>FSRC “Crystallography and Photonics” RAS

*The article presents the spectral and light characteristics research results of single crystals of yttrium-aluminum garnets doped with cerium (YAG:Ce) on specially designed and assembled installations. All single crystals grown at the FSRC “Crystallography and Photonics” RAS. According to the results of the research, a comparative analysis of the grown samples with foreign analogues was carried out and conclusions were drawn about their applicability in devices whose operating principle is based on the radiation of such materials.*

*Keywords: crystallography, X-ray.*

### Введение

Регистрация изображений быстрых процессов в рентгеновском диапазоне, с временным разрешением ~1 мс и меньше, - задача, которая набирает актуальность в исследованиях биологических объектов. Если решение данной задачи для синхротронного излучения в силу его высокой интенсивности уже существует и применяется [1-3], то для лабораторных источников такого решения нет. Одно из возможных направлений решающих такую проблему – сцинтилляционные детекторы, использующие в качестве люминофора иттрий-алюминиевые гранаты, допированные церием (YAG:Ce). Данный материал, согласно теории [4-6], обладает малым временем высвечивания, позволяющим фиксировать быстрые процессы, высоким световыходом и спектром излучения, хорошо согласующимся со спектром поглощения кремния, основного материала матриц детекторов.

### Экспериментальная установка

Помимо выбора материала необходимо также определить его структуру: монокристалл, порошок или керамика. Для этого были проведены исследования монокристаллов и керамики YAG:Ce. Спектры высвечивания при их облучении рентгеновским излучением были получены на специально сконструированной установке во ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН. Она состоит из рентгеновской трубки, защитного кожуха,

регулируемого столика для образцов, апертуры диаметром 4 мм и конденсора, расположенного на световоде оптического спектрометра. При облучении рентгеновским излучением керамика YAG:Ce в начале наблюдался рост интенсивности переизлучения керамики во всем диапазоне видимого спектра. Однако в дальнейшем интенсивность начала спадать, что не фиксировалось в ранее изучаемых образцах.

Спектры высвечивания кристаллов сцинтилляторов при их облучении рентгеновским излучением были получены на специально сконструированной установке. Она состоит из рентгеновской трубки, защитного кожуха, регулируемого столика для образцов, апертуры диаметром 4 мм и конденсора, расположенного на световоде оптического спектрометра (рис.1.).

В качестве источника излучения использована рентгеновская трубка с вольфрамовым анодом с характеристической энергией 69,5 кВ, которая не возбуждалась и измерения проводились на тормозном излучении.

Исследования соотношения сигнал/шум проводились на лабораторном микротомографе ТОМАС (рис.2), разработанном в лаборатории рефлектометрии и малоуглового рассеяния ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН [7]. Источником излучения служила рентгеновская трубка с молибденовым анодом с характеристической энергией 20 кВ. Ускоряющее напряжение – 40 кВ, ток – 40 мА.

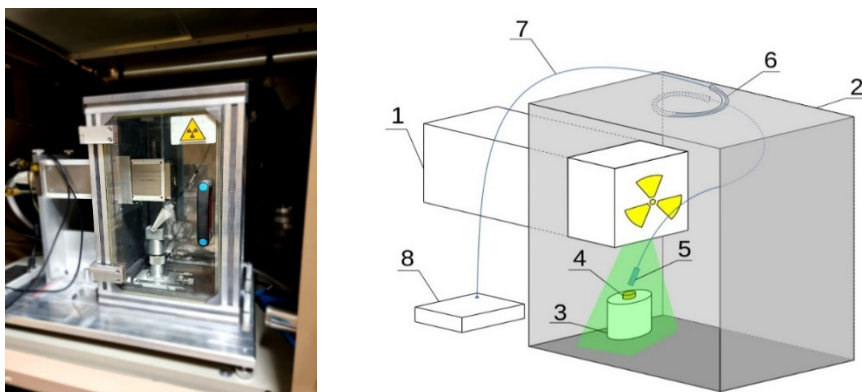


Рис.1. Рентгеновский спектрограф (слева) и его схема (справа): 1 – рентгеновская трубка; 2 – рентгенозащитная камера; 3 – столик для образца; 4 – образец; 5 – конденсор; 6 – свинцовые каналы; 7 – световод.

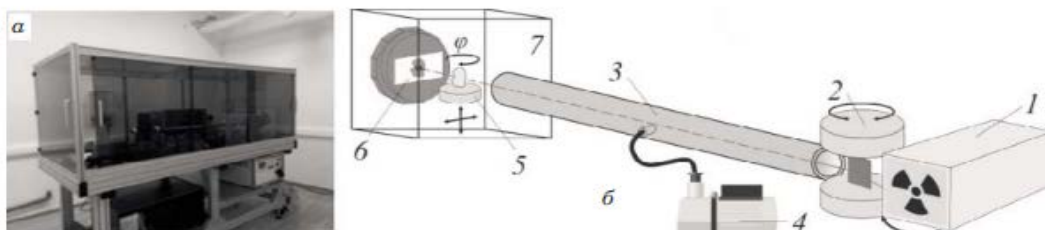


Рис.2. Рентгеновский микротомограф (а) и его схема (б): 1 – рентгеновская трубка; 2 – кристалл-монохроматор; 3 – вакуумный объем; 4 – форвакуумный насос; 5 – координатный стол с гониометрическим устройством для вращения образца; 6 – рентгеновский детектор XIMEA xiRAY11; 7 – биоащита [8]

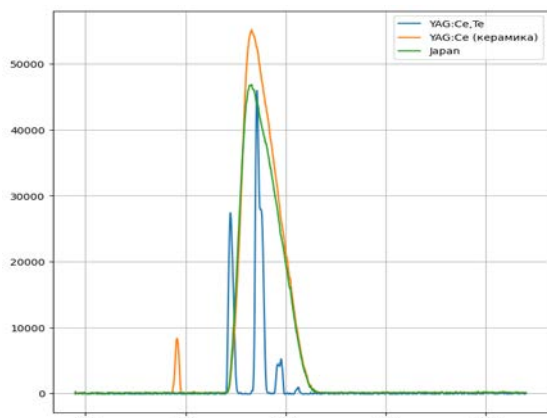


Рис.3. Спектры переизлучения монокристалла, керамики, произведенной в России и керамики произведенной в Японии YAG:Ce.

### Заключение

В работе представлено сравнительное исследование интенсивностей и спектров монокристаллов и керамик YAG:Ce. В ходе исследований на данном этапе удалось добиться интенсивности в максимуме спектра сравнимой с интенсивностью зарубежных аналогов (Рис.3.). Однако полученные образцы сцинтилляторов обладают большей толщиной, что увеличивает интенсивность, но существенно уменьшает пространственное разрешение.

Отдельно исследован эффект флуктуации интенсивности при длительном облучении рентгеновским излучением рентгеновской трубки с вольфрамовым анодом в режиме 45 кВ, 30 мА, его возможные причины и границы применимости керамик и кристаллов с таким поведением спектра для использования в приборах, принцип работы которых базируется на излучении таких материалов.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН в части проведения рентгеновских томографических исследований.

### Список литературы

- Xie H. et al. High-efficiency fast X-ray imaging detector development at SSRF // Journal of synchrotron radiation. – 2019. – V. 26, №. 5. – P. 1631-1637.
- Riedel M. et al. High-resolution quantitative phase-contrast x-ray imaging for biomedical samples at PETRA III // Developments in X-Ray Tomography XIII. – SPIE, 2021. – V. 11840. – P. 123-131.
- Tous J. et al. Resolution limits of a single crystal scintillator based X-ray micro-radiography camera // Journal of Instrumentation. – 2020. – V. 15, №. 02. – P. C02014.
- Weber M. J. Inorganic scintillators: today and tomorrow // Journal of Luminescence. – 2002. – V. 100, №. 1-4. – P. 35-45.
- Van Eijk C. W. E. Inorganic scintillators in medical imaging // Physics in medicine & biology. – 2002. – Т. 47, №. 8. – P. R85.
- Nikl M. Scintillation detectors for x-rays // Measurement Science and Technology. – 2006. – Т. 17. – №. 4. – С. R37.
- Бузмаков А.В., Асадчиков В.Е., Золотов Д.А. и др. Лабораторные микротомографы: конструкция и алгоритмы обработки данных // Кристаллография. – 2018. – Т. 63, № 6. – С. 1007 – 1011.
- Кривонос Ю.С., Чукалина М.В., Бузмаков А.В., Асадчиков В.Е., Русаков А.А., Мариянац А.О., Попов В.К., Занин И.О., Кулик В.Л. Исследование полилактидных матриц методом рентгеновской микротомографии // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2020. – Т. 86, №1. – С. 26–31.

УДК 548.33:544.022.4

Данилов В.П., Маякова М.Н., Шукшин В.Е., Петрова О.Б.

**Получение кристаллических порошков различных фаз в системе  $ZrO_2$ - $Sc_2O_3$** 

Данилов Владислав Павлович – студент магистратуры кафедры ХТК, danilov2299@yandex.ru;

Петрова Ольга Борисовна – д.х.н., профессор кафедры ХТК;

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

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

Шукшин Владислав Евгеньевич – к.ф.-м.н., заведующий Лабораторией спектроскопии кристаллов и стекол;

Маякова Мария Николаевна – к.х.н., н.с. Лаборатории спектроскопии кристаллов и стекол;

Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН,

Россия, Москва, 119991 ГСП-1, ул. Вавилова, д. 38.

*В работе проведено сравнение фазового состава порошков в системе  $ZrO_2 - Sc_2O_3$ , полученных термообработкой при 300, 750 и 1200 °С аморфного продукта соосаждения из нитратов циркония и скандия. Исследованы пять концентраций сесквиоксидов – 1, 2, 5, 12 и 15 мол.%  $Sc_2O_3$ . Показано, что в большинстве случаев кристаллизуются фазы кубической и тетрагональной структуры, которые имеют очень близкие положения больших пиков на рентгенограммах, что затрудняет идентификацию фаз. Поэтому в работе кроме обычного рентгенофазового анализа проведено исследование рентгеновской дифракции на больших углах, спектров комбинационного рассеяния и люминесценции ионов  $Eu^{3+}$  в полученных порошках.*

*Ключевые слова — диоксид циркония, оксид скандия, стабилизация фаз, европий, соосаждение.*

**Preparation of crystalline powders of various phases in the  $ZrO_2$ - $Sc_2O_3$  system**Danilov V.P.<sup>1</sup>, Mayakova M.N.<sup>2</sup>, Shukshin V.E.<sup>2</sup>, Petrova O.B.<sup>2</sup><sup>1</sup> D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation<sup>2</sup> Prokhorov General Physics Institute RAS, Moscow, Russia

*The paper compares the phase composition of powders in the  $ZrO_2 - Sc_2O_3$  system obtained by heat treatment at 300, 750, and 1200°C of an amorphous coprecipitation product from zirconium and scandium nitrates. Five concentrations of sesquioxides were studied: 1, 2, 5, 12, and 15 mol.%  $Sc_2O_3$ . It is shown that, in most cases, phases of cubic and tetragonal structures crystallize, which have very similar positions of large peaks on X-ray patterns, which makes it difficult to identify the phases. Therefore, in addition to conventional X-ray phase analysis, we studied X-ray diffraction at large angles, Raman scattering spectra, and luminescence spectra of  $Eu^{3+}$  ions in the obtained powders.*

*Keywords — zirconium dioxide, scandium oxide, phase stabilization, europium, co-precipitation*

**Введение**

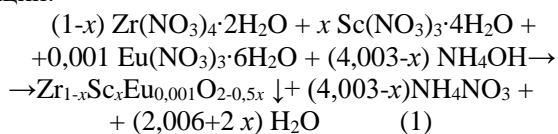
Отличительной особенностью перспективных материалов на основе диоксида циркония является стабилизация высокотемпературных фаз (тетрагональной и кубической) за счет легирования оксидами металлов II и III групп таблицы Менделеева (Ca, Mg, Y, Sc, PЗЭ). При образовании гетеровалентных твердых растворов  $ZrO_2$ - $MeO_x$  образуются анионные вакансии, что приводит к общему искажению решетки и понижению ее энергии, вследствие чего увеличивается устойчивость твердых растворов. Выбирая концентрации стабилизаторов, можно получить диоксид циркония с тетрагональной фазой (частично стабилизированный диоксид циркония – ЧСЦ) и кубической фазой (полностью стабилизированный – фианит). Обычно стабилизированный диоксид циркония выращивают в виде монокристаллов методом прямого высокочастотного нагрева в холодном контейнере [1-2], однако этот метод весьма энергоемок. В случаях, когда для применения материалов не требуется монокристалл, можно получать керамику из мелких зерен стабилизированных фаз диоксида циркония. Известно, что твердые растворы  $ZrO_2 - Sc_2O_3$  обладают высокой ионной проводимостью. Такое свойство значимо для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) [3-4]. Небольшие концентрации Eu

могут играть роль спектрального зонда для уточнения кристаллической структуры [5]. С целью отработки метода получения порошков соосаждением были получены и исследованы составы:  $ZrO_2 - Sc_2O_3 - Eu_2O_3$ , в которых содержание оксида скандия равно 1, 2, 5, 12 и 15 мол.%, а оксида европия – 0,1 мол.%.

**Экспериментальная часть**

Синтез образцов проводился методом соосаждения из водного раствора. Исходными реактивами были кристаллогидраты нитратов  $Zr(NO_3)_4 \cdot 2H_2O$ ,  $Sc(NO_3)_3 \cdot 4H_2O$ , и  $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  (с чистотой не хуже О.С.Ч. или 99,99 мас.%); осадителем выступал раствор аммиака (25 мас.%). Перед осаждением навески нитратов отдельно тщательно растворяли в бидистиллированной воде, получая концентрации растворов равные 0,1 М. Растворы смешивали в общей емкости. К раствору аммиака приливали бидистиллированную воду для получения 1 М раствора. Осаждение вели с постоянным контролем pH и перемешиванием магнитной мешалкой. В результате образовалась белая взвесь, которая свидетельствует об успешном проведении реакции. Далее, следует декантирование и множественные промывки продукта бидистиллированной водой до отрицательной реакции на дифениламин. Заключительным этапом следует сушка при 50 °С [6].

Выпадение осадка происходило по следующей реакции:



В результате всех синтезов были получены рентгеноаморфные порошки [7]. Затем была проведена термообработка порошков при температурах 300, 750 и 1200 °С в течении 5 часов. После остывания в печах образцы сразу были исследованы РФА (рис. 1). Рентгенограммы снимали на дифрактометре Equinox 2000 (CuK $\alpha$ -излучение,  $\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$ ) в диапазоне углов  $2\theta$  от 5 до 110°. Расшифровка дифрактограмм проводилась в программе Match! (2003-2015 CRYSTAL IMPAC T, Bonn, Germany). Однако, было установлено, что в исследуемом диапазоне углов пики кубической ( $Fm\bar{3}m$ ) и тетрагональной ( $P4_2/nmc$ ) фазы близки и плохо различимы (рис. 1 а), поэтому порошки были дополнительно исследованы на больших углах на дифрактометре D2 PHAZER, Bruker (CuK $\alpha$ -излучение,  $\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$ ) в диапазоне углов  $2\theta$  от 100° до 150° при шаге сканирования 0,01° и экспозиции 2 с/шаг (рис.1 б). Данные накапливались и обрабатывались с помощью программ EVA и TOPAS (версия 2.4).

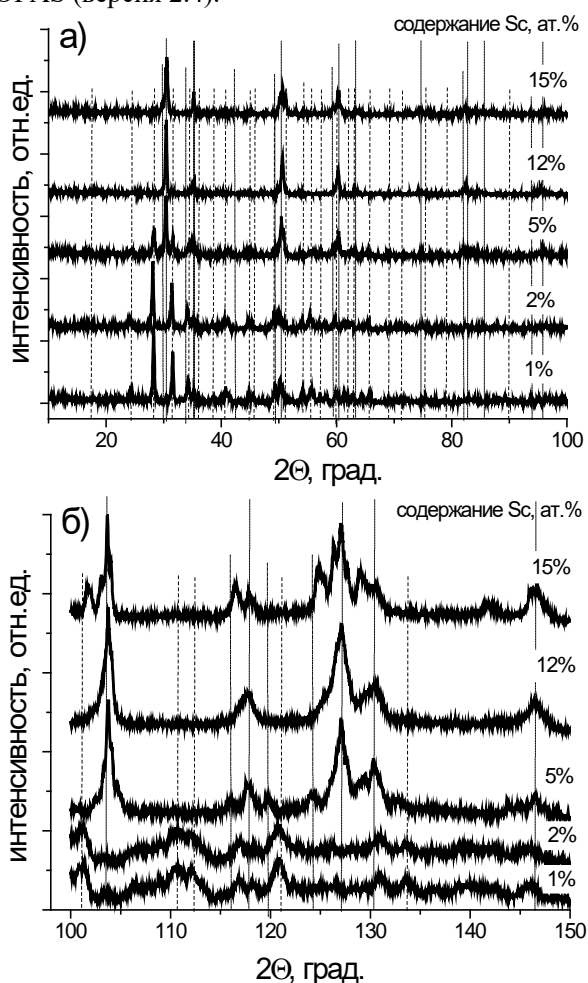


Рис. 1. Рентгенограммы на средних (а) и больших (б) углах образцов номинального состава  $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3$  после термической обработки при 1200 °С. Пунктиром показаны рефлексы моноклинной фазы

$P2_1/c$ , штрих-пунктиром – тетрагональной  $P4_2/nmc$ , точками – кубической  $Fm\bar{3}m$ .

В образцах состава  $\text{Zr}_{0,989}\text{Sc}_{0,01}\text{Eu}_{0,001}\text{O}_{1,995}$  и  $\text{Zr}_{0,979}\text{Sc}_{0,02}\text{Eu}_{0,001}\text{O}_{1,99}$  наблюдается моноклинная структура, но с малой долей тетрагональной. Иная картина наблюдается у образца с 5 ат.%  $\text{Sc}^{3+}$ : у данного образца появилось сразу 4 пика свойственные тетрагональной структуре.  $\text{Zr}_{0,879}\text{Sc}_{0,12}\text{Eu}_{0,001}\text{O}_{1,94}$  и  $\text{Zr}_{0,849}\text{Sc}_{0,15}\text{Eu}_{0,001}\text{O}_{1,925}$  демонстрируют аналогичные дифрактограммы, которые могут быть описаны тетрагональной или кубической структурами. В области больших углов (рис.1 б) у образцов  $\text{Zr}_{0,989}\text{Sc}_{0,01}\text{Eu}_{0,001}\text{O}_{1,995}$  и  $\text{Zr}_{0,979}\text{Sc}_{0,02}\text{Eu}_{0,001}\text{O}_{1,99}$  наблюдается моноклинная структура из-за наличия 2 пиков в области углов  $2\theta$  120,99° и 146,2°. Также, косвенно говорит о наличии только моноклинной структуры тот факт, что пики с 3-х верхних спектров не повторяются на нижних двух. А у образца с 5 мол.% уже повторяются пики свойственные тетрагональной фазе, которые известны из работы [8], что говорит о наличии смеси фаз у данного образца. Образец с 12 ат.%  $\text{Sc}^{3+}$  демонстрирует тетрагональную структуру. В образце состава  $\text{Zr}_{0,849}\text{Sc}_{0,15}\text{Eu}_{0,001}\text{O}_{1,925}$  явно присутствует смесь двух фаз. Об этом говорит наличие пиков от тетрагональной фазы, однако данные пики раздаиваются, что указывает на появление второй структуры. Также, отличительной чертой будет появление пика в области угла  $2\theta$  143°, так как он не встречается на всех остальных рентгенограммах. Из анализа фазовой диаграммы [6], можно предположить, что это ромбоэдрическая фаза.

Спектры комбинационного рассеяния возбуждались излучением непрерывного лазера с длиной волны 532 нм и средней мощностью излучения 50 мВт. Применялась 180°-геометрия рассеяния ("back-scattering"). Рассеянное излучение подавалось на двойной монохроматор SPEX-Ramallog 1403 с голографическими дифракционными решётками 1200 штр/мм и разрешающей способностью 0,25  $\text{см}^{-1}$ . Аппаратное разрешение составляло 2  $\text{см}^{-1}$ . Регистрация осуществлялась с помощью охлаждаемого элементами Пельтье ФЭУ. Проводилась пятикратная регистрация спектров от каждого образца с целью улучшения вида спектра, устранения случайных шумов и повышения уровня соотношения "сигнал/шум". Порошковые образцы спрессовывались в форме цилиндра, навеска порошка составляла 0,5 г. Для лучшего прессования в состав добавлялся пластификатор KBr, в количестве 30 мас.%. Образец с 1 ат.% Sc демонстрирует колебания мод свойственные моноклинной фазе (рис.2). Однако, у образца с 2 ат.% стабилизатора  $\text{Sc}^{3+}$  пики 334 и 338; 615 и 637  $\text{см}^{-1}$ , свойственные для моноклинной структуры, начинают схлопываться в один пик, что свидетельствует о переходе к тетрагональной фазе и малом ее наличии. Процесс перехода полностью завершается в образце с 5 ат.% Sc, где все моды представляют исключительно тетрагональную фазу. Образец с 12 ат.% Sc демонстрирует фазовый переход



от тетрагональной фазы к кубической. Пики тетрагональной фазы полностью пропадают у образца с 15 ат.% Sc, что свидетельствует о завершённом фазовом переходе к кубической структуре [8].

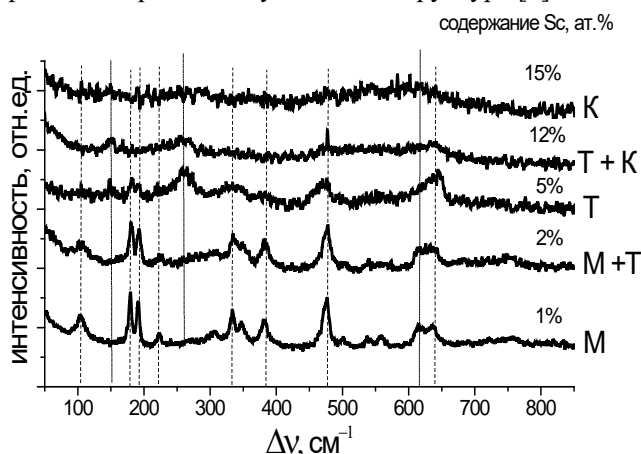


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния в образцах номинального состава  $ZrO_2-Sc_2O_3-Eu_2O_3$  после термической обработки при 1200 °С.

Пунктиром показаны моды моноклинной фазы  $P2_1/c$ , штрих-пунктиром – тетрагональной  $P4/nmm$ , точками – кубической  $Fm3m$

Спектрально-люминесцентный анализ выполнялся с помощью прибора Fluorolog 3D (Horiba, Jobin Yvon) в спектральном диапазоне 400-700 нм, для возбуждения была использована ксеноновая лампа Xenon 450W Ushio UXL-450S/O. Длина волны возбуждения  $\lambda^{возб} = 377$  нм получена с помощью монохроматора. Обработка полученных спектров проводилась с помощью программного обеспечения OriginPro 8 SR4. Все измерения фотolumинесценции (ФЛ) проводились при комнатной температуре.

По спектрам люминесценции видно, что с ростом температуры прокаливания порошков уменьшается широкая неструктурированная полоса в диапазоне 400 - 600 нм приписываемая полосе с переносом заряда (ППЗ)  $O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$  либо двухзарядным ионам европия, возникающим при фотовосстановлении  $Eu^{3+}$  [10]. Большая интенсивность ППЗ характерна для очень мелких, аморфных порошков. Интенсивность ППЗ уменьшается и с увеличением концентрации  $Sc^{3+}$  в порошках. Для подробного рассмотрения  $f-f$  переходов  $Eu^{3+}$  спектры порошков, прокаленных при

1200 °С были построены в более узком диапазоне (рис. 3). При увеличении содержания  $Sc^{3+}$  от 1-2 ат.% к 12-15 ат.% полосы  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  и  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  смещаются в коротковолновую область почти на 10 нм.

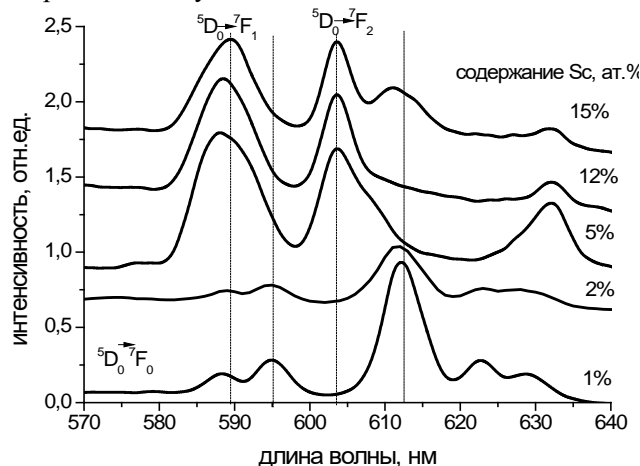


Рис. 3. Спектры люминесценции образцов номинального состава  $ZrO_2-Sc_2O_3-Eu_2O_3$  после термической обработки при 1200 °С.

В монокристаллах  $(ZrO_2)_{1-x-y}(Y_2O_3)_x(Eu_2O_3)_y$  [5] как с тетрагональной ( $x = 2.3-3.6$ ), так и с кубической ( $x = 8-14$ ) структурой, положение пиков полос близко к нашим образцам с концентрацией  $Sc^{3+}$  12 и 15 мол.%, что подтверждает образование данных фаз.

Центросимметричность окружения иона  $Eu^{3+}$  была оценена через коэффициент асимметрии [11]. Симметрия кристаллического поля иона  $Eu^{3+}$  определяет отношение интенсивностей переходов  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  и  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ . Переход  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  магнитный дипольный (MD) слабо зависит от симметрии окружения и кристаллического поля среды, в то время как переход  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  электронный дипольный (ED), и сверхчувствителен к симметрии кристаллического поля. При наличии центра симметрии переход  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  является более интенсивным, в противном случае  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  переход является доминирующим.

Снижение относительной интенсивности электронного дипольного перехода свидетельствует об увлечении степени запрещенности этого перехода и, соответственно, увеличении симметрии окружения  $Eu^{3+}$ . Таким образом, локальная симметрия растет с увеличением содержания  $Sc^{3+}$ .

Таблица 1. Отношение интенсивностей ED и MD переходов в ионе  $Eu^{3+}$

Материал (номинальный состав)	$I_{ED}(^5D_0 \rightarrow ^7F_2) / I_{MD}(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)$	
	Прокалка 750 °С	Прокалка 1200 °С
$(ZrO_2)_{0,989}(Sc_2O_3)_{0,01}(Eu_2O_3)_{0,001}$	3,85	2,93
$(ZrO_2)_{0,979}(Sc_2O_3)_{0,02}(Eu_2O_3)_{0,001}$	2,00	2,38
$(ZrO_2)_{0,949}(Sc_2O_3)_{0,05}(Eu_2O_3)_{0,001}$	1,28	0,89
$(ZrO_2)_{0,879}(Sc_2O_3)_{0,12}(Eu_2O_3)_{0,001}$	1,00	0,92
$(ZrO_2)_{0,849}(Sc_2O_3)_{0,15}(Eu_2O_3)_{0,001}$	0,94	1,04

**Заключение**

Исследован фазовый состав порошковых образцов  $ZrO_2\text{-}Sc_2O_3\text{-}Eu_2O_3$ , которые прошли термическую обработку при 300, 750 и 1200 °С и с концентрацией  $Sc^{3+}$  = 1, 2, 5, 12 и 15 ат.%, методами: РФА на средних и больших углах и спектроскопии КР.

Установлено, что при термической обработке 300 °С порошки всех составов аморфны. При термической обработке 750 °С и 1200 °С фазовый состав близок: образцы с концентрацией  $Sc^{3+}$  = 1 ат.% обладают моноклинной структурой по данным всех анализов. В образцах с концентрацией  $Sc^{3+}$  = 2 ат.% на фоне моноклинной начинает появляться тетрагональная фаза. В образцах с концентрацией  $Sc^{3+}$  = 5 ат.% по данным РФА на средних углах основная фаза тетрагональная, с примесью кубической, по данным РФА на больших углах – тетрагональная с примесью моноклинной, а по данным спектроскопии КР только тетрагональная. В образцах с концентрацией  $Sc^{3+}$  = 12 ат.% присутствует смесь фаз тетрагональной и кубической, а с концентрацией  $Sc^{3+}$  = 15 ат.% по данным РФА на больших углах при 1200 °С возможно образование еще и ромбоэдрической фазы.

*Работа выполнена при финансовой поддержке  
Министерства науки и высшего образования РФ  
в рамках Госзадания FSSM-2020-0005*

**Список литературы**

1. Борик М.А. Теплопроводность монокристаллов твердых растворов на основе  $ZrO_2$ , стабилизированных оксидами скандия и иттрия, в интервале температур 50–300 К / Борик М.А., Кулебякин А.В., Ломонова Е.Е., Мызина В.А., Попов П.А., Милович Ф.О., Табачкова Н.Ю. // Физика твердого тела. 2018. Т. 60, вып. 12. С. 2478-2482.
2. Borik M.A. Melt growth, structure and properties of  $(ZrO_2)_{1-x}(Sc_2O_3)_x$  solid solution crystals ( $x=0.035\text{-}0.11$ ) / Borik M.A., Bredikhin S.I., Kulebyakin A.V., Kuritsyna I.E., Lomonova E.E., Milovich F.O., Myzina V.A., Osiko V.V., Panov V.A., Ryabochkina P.A., Seryakov S.V., Tabachkova N.Yu. // Journal of Crystal Growth. 2016. V. 443. P. 54-61.
3. Агаркова Е.А. Структура, механические и транспортные свойства кристаллов диоксида циркония, частично стабилизированного оксидами скандия и иттрия / Агаркова Е.А., Борик М.А., Кулебякин А.В., Курицына И.Е., Ломонова Е.Е., Милович Ф.О., Мызина В.А., Осико В.В., Табачкова Н.Ю. // Неорганические материалы. 2019. Т. 55, № 7. С. 793–798.
4. Белоус А.Г. Ионная и электронная проводимость оксида циркония, стабилизированного оксидами иттрия и скандия / Белоус А.Г., Вьюнов О. И., Gunes V., Bohnke O. // Неорганические материалы. 2014. Т. 50, № 12. С. 1333–1340.
5. Борик М.А. Спектроскопия оптических центров ионов Eu в кристаллах частично стабилизированного и стабилизированного диоксида циркония / Борик М.А., Волкова Т.В., Ломонова Е.Е., Мызина В.А., Рябочкина П.А., Табачкова Н.Ю., Чабушкин А.Н. // Оптика и спектроскопия. 2017. Т. 122. № 4. С. 599–606.
6. Mamivand M. Phase field modeling of the tetragonal to monoclinic phase transformation in zirconia / Mamivand M., Zaeem M. A., El Kadiri H., Chen L.-Q. // Acta Materialia. 2013. V. 61. P. 5225–5226.
7. Данилов В.П. Синтез и исследования фазового состава поликристаллических порошков в системе  $ZrO_2\text{-}Sc_2O_3$  / В. П. Данилов, П. В. Стрекалов, М. Н. Маякова, О. Б. Петрова // Успехи в химии и химической технологии. 2022. Т. 36, № 4 (253). С. 22–25.
8. Abdala P.M. Metastable Phase Diagram of Nanocrystalline  $ZrO_2\text{-}Sc_2O_3$  Solid Solutions / Abdala P.M., Craievich A.F., Fantini M.C.A., Temperini M.L.A., Lamas D.G. // J. Phys. Chem. 2009. V. 113. P. 18661–18666.
9. Борик М.А. Структура, фазовый состав и механические свойства кристаллов  $ZrO_2$ , частично стабилизированных  $Y_2O_3$  / Борик М.А., Бублик В.Т., Вилкова М.Ю., Кулебякин А.В., Ломонова Е.Е., Милович Ф.О., Мызина В.А., Рябочкина П.А., Табачкова Н.Ю., Ушаков С.Н. // Материалы Электронной Техники. 2014. № 1(65). С. 58-64.
10. Вильегас-Брито Х.К. Люминесценция ионов  $Eu^{3+}$  в пленках алюмоиттриевых композитов на подложках из кварцевого стекла / Вильегас-Брито Х.К., Гапоненко Н.В., Сукалин К.С., Райченко Т.Ф., Тихомиров С.А., Янковская В.А., Каргин Н.И. // Прикладная Спектроскопия. 2017. Т. 84, № 4. С. 655-659.
11. Севостьянова Т.С. Люминесцентные свойства твердых растворов в системе  $PbF_2\text{-}EuF_3$  и свинцовых фтороборатных стеклокристаллических материалов, активированных ионами  $Eu^{3+}$  / Севостьянова Т.С., Хомяков А.В., Маякова М.Н., Воронов В.В., Петрова О.Б. // Оптика и спектроскопия. 2017. Т. 123. С. 734–744.

УДК 539.26+548.73+538.913

Ибрагимов Э.С., Пиляк Ф.С., Куликов А.Г., Марченков Н.В., Писаревский Ю.В.

**Рентгенодифракционный анализ и визуализация деформаций в пьезоэлектрических кристаллах и элементах на их основе**Ибрагимов Эдуард Сергеевич<sup>1,2,3</sup> – студент, инженер;Пиляк Федор Сергеевич<sup>1,2</sup> – аспирант, младший научный сотрудник;Куликов Антон Геннадьевич<sup>1,2</sup> – кандидат физико-математических наук, научный сотрудник;Марченков Никита Владимирович<sup>1,2</sup> – кандидат физико-математических наук, и.о. руководителя подразделения;Писаревский Юрий Владимирович<sup>1,2</sup> – доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник;<sup>1</sup> ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Россия, г. Москва, 119333, Ленинский проспект д.59<sup>2</sup> НИЦ «Курчатовский институт», Россия, г. Москва, 123182, пл. Академика Курчатова д.1<sup>3</sup> Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Россия, г. Москва, 119992, Ленинские горы д.1

*В работе представлены результаты рентгенодифракционных исследований деформационного поведения и функциональных свойств кристаллических пьезоэлементов бифталата рубидия и кварца, широко применяемых в коммерческих высокочастотных устройствах, которые демонстрируют высокий потенциал методов рентгеновской дифрактометрии для решения прикладных задач.*

*Ключевые слова: распределение деформаций кристаллической решетки, ультразвуковая нагрузка, рентгеновская дифракция, пьезоэлектрический эффект.*

**X-ray diffraction analysis and visualization of strains in piezoelectric crystals and elements based on them**Ibragimov E.S.<sup>1,2,3</sup>, Pilyak F.S.<sup>1,2</sup>, Kulikov A.G.<sup>1,2</sup>, Marchenkov N.V.<sup>1,2</sup>, Pisarevsky Yu.V.<sup>1,2</sup><sup>1</sup> Shubnikov Institute of Crystallography FSRC "Crystallography and photonics" RAS, Moscow, Russia.<sup>2</sup> NRC "Kurchatov Institute", Moscow, Russia.<sup>3</sup> Physics Faculty, M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia.

*This paper presents the results of X-ray diffraction studies of the crystalline piezoelements of rubidium biphthalate and quartz deformation behavior and functional properties, which are widely used in commercial high-frequency devices, which demonstrate high potential of X-ray diffraction methods for solving applied problems.*

*Keywords: lattice strain distribution, ultrasonic load, x-ray diffraction, piezoelectric effect.*

**Введение**

Методы рентгеновской дифрактометрии благодаря высокой проникающей способности и чувствительности к относительным атомным смещениям зарекомендовали себя в качестве высокочувствительного инструмента для реализации бесконтактных исследований упорядоченных структур, позволяющего получать информацию со всего объема образца, не ограничиваясь его поверхностью. Ранее рентгенодифракционные методы широко применялись для определения степени структурного совершенства выращиваемых кристаллов, а в настоящее время активно используются в исследованиях по изучению динамики реальной структуры кристаллических материалов при воздействии внешних электрических [1,2] и магнитных полей [3], а также лазерного излучения [4].

Методы рентгеновской дифрактометрии обладают большим потенциалом в рамках решения прикладных (технологических) задач и могут быть использованы для исследования деформационного поведения кристаллов, применяемых в качестве элементов коммерчески-доступных пьезоэлектрических устройств (резонаторов, частотных фильтров, акустических приемников и т.д.), тем самым позволяя определять их физические свойства, а также осуществлять контроль технологических процессов изготовления и оптимизации конструкций электронных компонентов.

Настоящая работа демонстрирует возможности прикладного применения методов рентгеновской дифрактометрии и топографии на примере диагностики функциональных характеристик пьезоэлектрических элементов на основе кристаллов бифталата рубидия и кварца, широко применяемых в устройствах регистрации и стабилизации высокочастотного сигнала.

**Исследуемые образцы**

*Пьезоэлементы на основе монокристаллов бифталата рубидия*

Монокристаллы бифталата рубидия (БФР) активно применяются в широкополосных акустических приемниках. Кристаллы для исследований были выращены из водного раствора в ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН. Параметры решетки орторомбического кристалла БФР составляют:  $a = 10,064 \text{ \AA}$ ,  $b = 13,068 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,561 \text{ \AA}$  [5]. Подготовленные для исследований образцы имели форму параллелепипедов с поперечными размерами  $10 \times 12 \times 1,9 \text{ мм}$  и ориентацией граней (100), (010) и (001) соответственно и были предварительно протравлены для удаления нарушенного слоя. После травления на лицевые стороны пластин был нанесен токопроводящий слой серебра толщиной 100 нм, к которому припаивались тонкие (50 мкм) медные контакты.

*Пьезоэлементы на основе  $\alpha$ -кварца AT-среза*

Пьезоэлементы резонаторов представляют собой монокристаллические пластины  $\alpha$ -кварца прямоугольной формы термостабильного АТ-среза. Данный срез соответствует повороту системы координат вокруг оси X (кристаллографическое направление [110]) на  $35,25^\circ$ . Ориентация поверхности XZ' близка к кристаллографической плоскости (1-11). В работе исследовались пьезоэлементы двух типов резонаторов, отличающихся конфигурацией и рабочими частотами. В пьезоэлементах 1-го типа (PK563) ось X направлена вдоль более длинной стороны пластины (его длины), а ось Z' – вдоль более короткой (ширины). В пьезоэлементах 2-го типа (PK319), наоборот, направлению X соответствует ширина пластины, а Z' – ее длина.

## Методы

### *Метод времяразрешающей трехкристальной рентгеновской дифрактометрии*

Рентгенодифракционный метод определения пьезоэлектрических модулей основан на регистрации изменения межплоскостного расстояния в кристаллах по смещению положения пика кривой дифракционного отражения (КДО). Из условия Вульфа-Брэгга следует взаимосвязь между относительным изменением межплоскостного расстояния  $d$  и изменением угла Брэгга  $\theta$ :

$$\frac{\Delta d}{d} = -\operatorname{ctg} \theta \Delta \theta. \quad (1)$$

С другой стороны, относительная деформация  $S_i$  пропорциональна напряженности приложенного электрического поля  $E_i$  с коэффициентом пропорциональности равным соответствующему пьезоэлектрическому модулю  $d_{ij}$ :

$$S_i = d_{ij} E_j. \quad (2)$$

Для предотвращения влияния эффекта экранирования внешнего поля за счет миграции в объеме образца носителей заряда и заряженных дефектов, наблюдаемых при воздействии электрических полей высокой напряженности, в работе применяется времяразрешающая методика рентгеновской дифрактометрии [6].

Эксперимент был проведен с помощью трехкристального рентгеновского спектрометра (ТРС-К), принципиальная схема которого описана в [7]. Измерения проводились в трехкристальной рентгенодифракционной схеме в геометрии Брэгга (на отражение), в которой наряду с высокосовременным кристаллом-монохроматором и кристаллом-образцом используется третий кристалл – анализатор. Анализатор устанавливается перед детектором на двойном угле Брэгга образца относительно исходного пучка и выполняет роль узкой щели. Такая схема позволяет выделить из комплексной деформационной картины вклад компоненты растяжения/сжатия в направлении вектора рассеяния, ответственной за изменение межплоскостного расстояния исследуемого кристалла.

В процессе эксперимента регистрировались КДО отражений 400, 070 и 004 в трех взаимно перпендикулярных направлениях от соответствующих торцов кристалла. Углы Брэгга данных отражений составляют  $\theta_{400} = 8,104^\circ$ ,  $\theta_{070} = 10,951^\circ$ ,  $\theta_{004} = 12,487^\circ$ .

### *Метод рентгеновской топографии*

Для исследования пространственного распределения деформаций, возникающих в кварцевых пьезоэлементах в процессе их работы, использовался метод рентгеновской топографии. Данный метод основан на регистрации картины пространственного распределения интенсивности отраженного излучения от определенного семейства кристаллических плоскостей рентгеновского излучения и является уникальным высокочувствительным инструментом визуализации динамических деформаций в кристаллах, возникающих, в частности, при активации пьезоэлектрического эффекта и ультразвуковых воздействиях. Рентгеновская топограмма также несет в себе информацию о дефектной структуре кристалла.

Метод рентгеновской топографии был реализован в геометрии Лауэ. Образец, выставленный под углом Брэгга, соответствующим системе исследуемых кристаллических плоскостей (220), и целиком засвечивался широким равномерным рентгеновским/синхротронным пучком. За кристаллом устанавливался двумерный детектор с широкой апертурой. Дифрагированное излучение, попадающее в приемное окно детектора, установленного на двойном угле Брэгга образца, формирует на нем изображение засвеченной области исследуемого образца. Деформированные области кристалла фокусируют слабосходящийся пучок, за счет чего достигается контраст дифракционных топограмм.

## Результаты и обсуждение

### *Определение значений пьезоэлектрических констант кристаллов БФР в условиях воздействия внешних электрических полей высокой напряженности*

Методом времяразрешающей трехкристальной рентгеновской дифрактометрии были получены временные зависимости параметров КДО. При воздействии электрического импульса наблюдается скачкообразное смещение КДО, соответствующее пьезоэлектрическому отклику кристаллической структуры. Исходя из экспериментальных данных в соответствии с (1) и (2) для трех взаимноперпендикулярных рефлексов 400, 070 и 004 кристалла БФР были получены зависимости величины пьезоэлектрических деформаций от напряженности и полярности прикладываемого электрического поля (рис. 1). Угол наклона графиков соответствует пьезоэлектрическим коэффициентам  $d_{31}$ ,  $d_{32}$  и  $d_{33}$ . Наблюдаемая зависимость коэффициентов от полярности может быть связана со структурными особенностями кристалла.

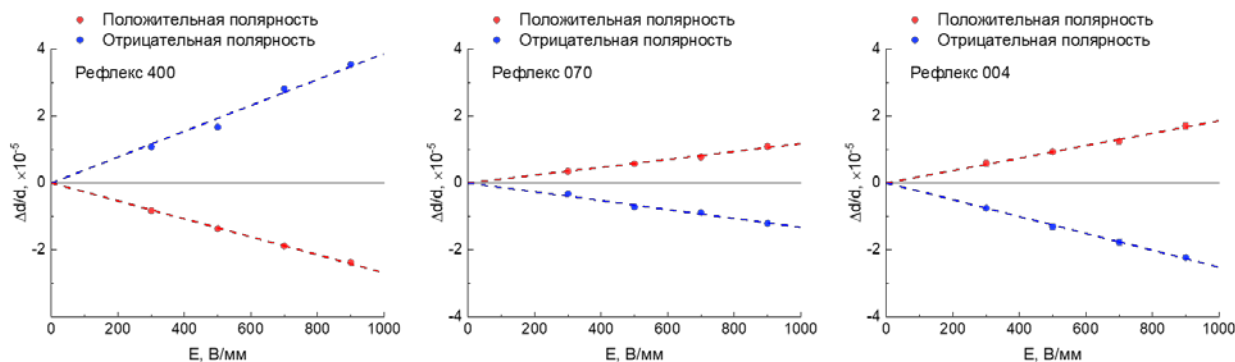


Рис. 1. Зависимости пьезоэлектрических деформаций растяжения/сжатия, вызванных активацией пьезоэлектрических модулей  $d_{31}$ ,  $d_{32}$  и  $d_{33}$  в кристалле БФР, от напряженности внешнего электрического поля обеих полярностей, полученные по данным смещения пиков КДО трех рефлексов 400, 070 и 004.

Вследствие близкой к линейной зависимости пьезоэлектрической деформации от напряженности внешнего поля, было проведено усреднение пьезоэлектрических модулей по значениям напряженностей и полярности прикладываемого электрического поля. Значения составили  $d_{31} = -32,8 \pm 0,6 \times 10^{-12}$  пКл/Н,  $d_{32} = 12,8 \pm 0,3 \times 10^{-12}$  пКл/Н,  $d_{33} = 21,8 \pm 1,2 \times 10^{-12}$  пКл/Н. Величины пьезомодулей, полученные в данной работе, отличаются от полученных ранее квазистатическим [8] и резонансным [9] методами, что может быть вызвано различиями в частоте и амплитуде внешнего воздействия для данных методов.

*Визуализация деформационных полей в пьезоэлементах на основе  $\alpha$ -кварца АТ-среза*

На рис. 2 представлены топограммы и графики распределения амплитуды деформаций пьезоэлементов двух типов резонаторов с номинальной частотой 10,0 МГц и 12,9 МГц.

В направлении вдоль оси  $Z'$  пьезоэлемента резонатора с номинальной частотой 10,0 МГц расположено 7 пучностей колебаний, имеющих форму

полос (рис. 2а,б). Подобная картина деформаций соответствует возникновению стоячей волны деформаций сдвига по толщине, возбуждаемой в области электродов и распространяющейся за ее пределы по всему объему кристалла.

Распределения амплитуды колебаний пьезоэлемента с номинальной частотой 12,9 МГц в направлении ширины похожи на представленные для пьезоэлемента с номинальной частотой 10,0 МГц. Количество пучностей вдоль оси X остается равным 7. Так же, как у пьезоэлементов 1-го типа, возбуждаемые в области электродов колебания распространяются за ее пределы и, при небольших размерах пластины, происходит их отражение от краев. В результате наблюдается ярко выраженная интерференционная картина.

Рентгено топографические исследования резонаторов в невозбужденном состоянии выявили наличие ряда дефектов и связанных с ними полей деформаций, которые, однако, не оказывают существенного влияния на картину распределения деформаций в условиях резонанса.

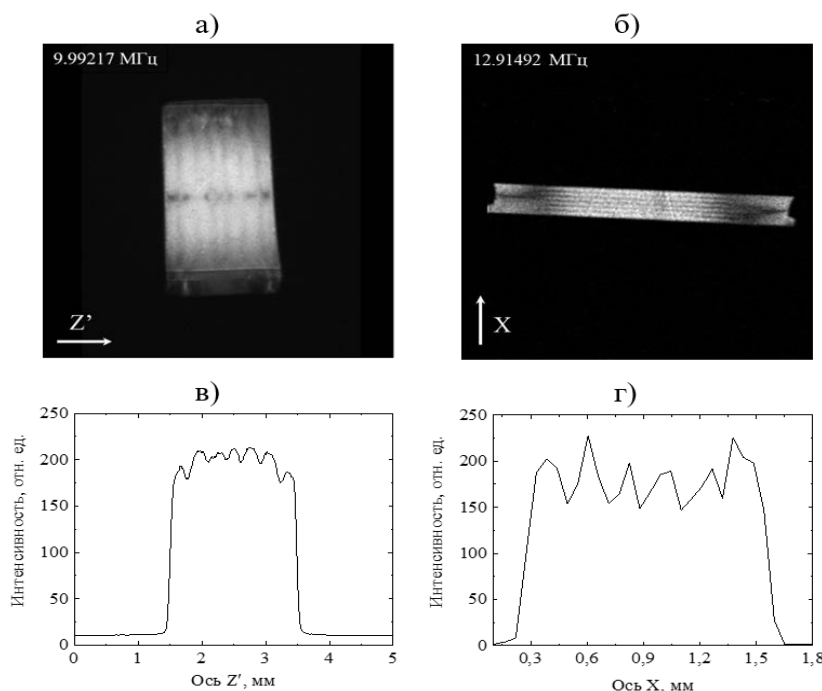


Рис. 2. Топограммы (а, б) и графики распределения амплитуды деформаций (в, г) исследуемых кварцевых пьезоэлементов на основных резонансных частотах 9,99217 МГц и 12,91492 МГц.

### Заключение

Методом времязрешающей трехкристалльной рентгеновской дифрактометрии определены значения пьезоэлектрических модулей  $d_{31}$ ,  $d_{32}$  и  $d_{33}$  кристаллов БФР, соответствующие трем взаимно перпендикулярным деформациям в кристалле в условиях воздействия внешнего электрического поля высокой напряженности. Установлено наличие анизотропии пьезоэлектрических деформаций в зависимости от полярности внешнего электрического поля и различие значений пьезомодулей от полученных ранее другими методами.

Для исследуемых кварцевых пьезоэлементов 1-го и 2-го типа обнаружено наличие пучностей колебаний, имеющих форму полос, вытянутых вдоль длинной стороны пьезоэлемента. Возбуждение колебаний в пьезоэлементах обоих типов имеет схожую картину распределения деформаций, число пучностей вдоль соответствующих осей на рабочей моде резонатора сохраняется. Также показано, что наличие исходных дефектов кристаллической решетки не оказывает заметного влияния на картину распределения деформаций, возникающих в рабочем режиме резонатора.

Результаты, полученные в рамках настоящих исследований, имеют явную практическую значимость и могут быть использованы для расчетов оптимальных конструкций пьезоэлементов с учетом локализации дефектов, совершенствования технологии их изготовления и определения предельных режимов работы устройств на их основе.

*Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках гранта № 075-15-2021-1362 и в рамках Государственного задания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.*

### Список литературы

1. Kulikov A.G., Blagov A.E., Ilin A.S., et al // Journal of Applied Physics. 2020. V.127(6). P. 065106.
2. Kulikov A.G., Pisarevskii Yu.V., Blagov A.E., et al // Physics of the Solid State. 2019. V.61(4). P.548–554.
3. Snegirev N., Kulikov A., Lyubutin I.S., et al // Crystal Growth & Design. 2023. doi: 10.1021/acs.cgd.3c00493.
4. Пиляк Ф.С., Куликов А.Г., Писаревский Ю.В., и др // Кристаллография. 2022. Т.67, №5. С.850–858.
5. Novikova N., Lisenko D., Sizova N. // Crystallography Reports. 2018. V.63, №3. P.438-450.
6. Marchenkov N.V., Kulikov A.G., Petrenko A.A., et al // Review of Scientific Instruments. 2018. V.89. P. 095105.
7. Ибрагимов Э.С., Куликов А.Г., Марченков Н.В., и др // Физика твердого тела. 2022. Т.64, №11. С.1760.
8. Haussuhl S. // Z. Kristallographie. 1991. V.196. P.47.
9. Беликова Г.С., Писаревский Ю.В., Сильвестрова И.М. // Кристаллография. 1974. Т.19, №4. С.878.

УДК 549.02

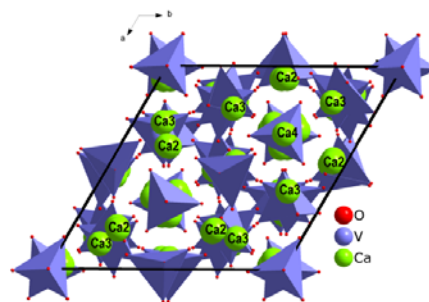
Каурова И.А., Кузьмичева Г.М., Храмов Е.В., Ивлева Л.И.

**Метод рентгеновской абсорбционной спектроскопии — комплементарный метод структурного анализа (на примере легированных кристаллов ортованадата кальция  $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ ).**Каурова Ирина Александровна – к.х.н., ведущий научный сотрудник [kaurchik@yandex.ru](mailto:kaurchik@yandex.ru).Кузьмичева Галина Михайловна – д.х.н., профессор;  
ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет»,  
Россия, Москва, 119454, Проспект Вернадского, дом 78.Храмов Евгений Владимирович – к.х.н., инженер-исследователь;  
НИЦ «Курчатовский институт»,  
Россия, Москва, 123182, пл. Академика Курчатова, дом 1.Ивлева Людмила Ивановна – д.т.н., заведующий лабораторией;  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей физики им. А.М. Прохорова  
Российской академии наук  
Россия, Москва, 119991, ул. Вавилова, дом 38*В статье представлены возможности метода рентгеновской абсорбционной спектроскопии, как комплементарного метода дифракционного структурного анализа, для установления локального кислородного окружения (координационное число, формальный заряд, межатомное расстояние) катионов Tm, Mn, Co, Cr в структуре кристаллов ортованадата кальция  $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ .**Ключевые слова: рентгеновская абсорбционная спектроскопия, синхротронное излучение, EXAFS/XANES, легирование, формальный заряд***X-ray absorption spectroscopy - a complementary method of structural analysis (on the example of activated calcium orthovanadate  $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$  crystals)**Kaurova I.A.<sup>1</sup>, Kuz'micheva G.M.<sup>1</sup>, Khramov E.V.<sup>2</sup>, Ivleva L.I.<sup>3</sup><sup>1</sup> MIREA - Russian Technological University, Moscow, Russian Federation<sup>2</sup> National Research Center, Kurchatov Institute, Moscow, Russian Federation<sup>3</sup> Prokhorov General Physics Institute, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation*The article discusses the possibilities of X-ray absorption spectroscopy as a complementary method of diffraction structural analysis for determining the local oxygen environment (coordination number, formal charge, interatomic distance) of Tm, Mn, Co, Cr cations in the structure of calcium orthovanadate  $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$  crystals.**Key words: X-ray absorption spectroscopy, synchrotron radiation, EXAFS/XANES, doping, formal charge***Введение**

Ортованадат кальция  $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$  (CVO) с ацентричной структурой семейства витлокита (пространственная группа  $R3c$ ,  $Z = 21$ ) - кристаллическая среда, сочетающая генерацию и вынужденное комбинационное рассеяние (ВКР) [1]. Строение CVO можно описать кристаллохимической формулой  $\text{Ca}_{18}\text{Ca}_{218}\text{Ca}_{318}\text{Ca}_{46}(\text{Ca}_5 + \text{Ca}_{5A})_3(\text{V}_{18}\text{V}_{218}\text{V}_{36})\text{O}_{168}$ , где Ca1 и Ca3 – двухшапочные тригональные призмы (координационное число - КЧ = 8), Ca2, одношапочная тригональная призма (КЧ = 7), Ca4 – октаэдр (КЧ = 6), Ca5 (искаженный тетраэдр) + Ca5A (искаженный октаэдр) – искаженный октаэдр (КЧ = 6); V1 и V2 — тетраэдры (КЧ = 4), V3 - тригональная пирамида с КЧ = 3 + 1 (рис. 1) [2].

Легирование материала ионами редкоземельных (RE) или переходных (M) металлов обычно используется для вариации и/или улучшения его спектральных характеристик, в частности для смещения наблюдаемых полос поглощения и люминесценции или создания дополнительных. В этом случае изменению функциональных параметров оптической среды предшествует изменение состава отдельных кристаллографических позиций Ca или

дефектность позиций V, вызванных введением ионов легирующей примеси.

Рис. 1. Проекция структуры  $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$  на плоскость XY

Основным источником структурной информации традиционно являются дифракционные методы, дающие полные и всеобъемлющие сведения о строении и составе кристаллических соединений. Однако при легировании кристаллов ионами RE или M, тем более сверх стехиометрии и низкой концентрации (0.01 - 2.0 вес.%), реализуется самоорганизация системы: примесные ионы формируют координационное окружение ионами

кислорода согласно своей природе, т.е. своих кристаллохимических свойств (электронное строение: формальный заряд, размер, величина электроотрицательности). Локальное окружение ионов *RE* или *M* нельзя определить структурными методами, которыми можно лишь найти занимаемые ими кристаллографические позиции в структуре. В связи с этим актуальной задачей становится исследование легированных редкоземельными и переходными металлами соединений CVO с использованием новых подходов и методов.

Перспективный метод определения локальной структуры вещества - рентгеновская абсорбционная спектроскопия (метод XAS) с использованием синхротронного излучения [3]. Анализ и моделирование спектров XAS позволяют устанавливать координационное окружение ионов *RE* или *M*, определять с высокой точностью межатомные расстояния, находить формальные заряды катионов. Сочетание дифракционных методов с рентгеновской абсорбционной спектроскопией вместе с кристаллохимическим анализом дает возможность выявлять структурные эффекты разного уровня (локальные и статистические), оценивать пределы вхождения ионов *RE* или *M* в кристаллическую структуру до начала выделения второй фазы.

Цель настоящей работы - установление возможностей рентгеновской абсорбционной спектроскопии с применением синхротронного излучения для определения локальной структуры примесных катионов в полученных методом Чохральского кристаллах ортованадата кальция  $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ , легированных тулнием, кобальтом, марганцем или хромом как в процессе выращивания, так и в результате высокотемпературного

диффузионного отжига с последующей послеростовой обработкой при разных условиях.

#### Экспериментальная часть

Ионы-допанты Tm (0.5 и 1.0 вес. %  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ ; CVO:(0.5/1.0)Tm), Mn (0.05, 0.1, 1.0 вес. %  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ; CVO:(0.1/0.05/1.0)Mn), Co (0.5, 1.0, 1.5, 2.0 вес. %  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ; CVO:(0.5/1.0/1.5/2.0)Co), Cr (0.01, 0.05, 0.1 вес. %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ; CVO:(0.01/0.05/0.1)Cr) введены в структуру CVO сверх стехиометрии в процессе выращивания кристаллов методом Чохральского. Образцы CVO:0.05Mn были взяты из верхней и нижней частей монокристалла и отожжены на воздухе и в вакууме. Кроме того, монокристаллические образцы CVO: $\text{Mn}_2\text{O}_3$  и CVO: $\text{Co}_3\text{O}_4$  получены методом высокотемпературного диффузионного отжига кристаллов CVO в присутствии порошкообразных  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  и  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . В результате рентгеноструктурного анализа – PCA (монокристалльные дифрактометры и синхротрон; комнатная температура и 100 K) установлено вхождение ионов-допантов в определенные кристаллографические позиции структуры CVO (Таблица 1).

Рентгеновские абсорбционные данные получены на станции «Структурное Материаловедение» (СТМ) Курчатовского источника синхротронного излучения и обработаны с помощью программного пакета IFEFFIT. Фурье-трансформанты извлекали из спектров с весовым коэффициентом  $k^2$  и аппроксимировали моделью рассеяния фотоэлектронов, включавшей только пути однократного рассеяния. Этим методом подтвержден формальный заряд (ФЗ) и локальное окружение ванадия: КЧ  $\text{V}^{5+} = 4$  для CVO:0.5Tm, CVO: $\text{Mn}_2\text{O}_3$  и CVO:(0.1/1.0)Mn; КЧ  $\text{V}^{5+} = 4.4$  для CVO:1.0Tm. Для ионов-допантов в структуре CVO определен их ФЗ и выявлено кислородное окружение (Таблица 1).

Таблица 1. Результаты исследования активированных кристаллов  $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$

Образец	CVO: (0.5/1.0)Tm [2]	CVO: (0.1/1.0)Mn [4]	CVO: 0.05Mn (Отжиг низ/верх) [5]	CVO: $\text{Mn}_2\text{O}_3$ [6]	CVO: $\text{Co}_3\text{O}_4$ [6]	CVO: (0.5/1.0/1.5/2.0) Co [7]	CVO:(0.01/ 0.05/0.1)Cr
Цвет	салатовый	зеленый	оранжевый/ желтый	сине-зеленый	фиолетовый		зеленый/ желтый <sup>a</sup>
Ион	$\text{Tm}^{3+}$	$\text{Mn}^{3+}$	$\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{(3+\delta)+}$	$\text{Mn}^{(2+\delta)+}$	$\text{Co}^{2+}$	$\text{Co}^{(2+\delta)+}$	$\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{4+\delta}$
Позиция (данные PCA)	Ca3 (КЧ = 8), Ca4 (КЧ = 6)	Ca3 (КЧ = 8), Ca4 (КЧ = 6), Ca5 + Ca5A (КЧ = 6)	Ca3 (КЧ = 8)	Ca2 (КЧ = 7), Ca3 (КЧ = 8), Ca4 (КЧ = 6)	Ca2 (КЧ = 7), Ca3 (КЧ = 8), Ca4 (КЧ = 6)	Ca3 (КЧ = 8) (0.1Co) Ca2, Ca3, Ca4 (0.5÷1.5Co) Ca1, Ca2, Ca3, Ca4 (2.0Co)	Ca2 (КЧ = 7), Ca3 (КЧ = 8), Ca4 (КЧ = 6)
КЧ <i>RE</i> или <i>M</i>	КЧ $\text{Tm}^{3+} =$ 6+1: октаэдр с одной раздвоенной вершиной	КЧ $\text{Mn}^{3+} =$ 4 + 2: тетрагональ- ная бипирамида (эффект Яна- Теллера)	КЧ $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{(3+\delta)+}$ = 6: октаэдр	КЧ $\text{Mn}^{(2+\delta)+} =$ 4: тетраэдр	КЧ $\text{Co}^{2+} >$ 4: между тетраэдром и октаэдром	КЧ $\text{Co}^{(2+\delta)+} >$ 4: между тетраэдром и октаэдром	КЧ $\text{Cr}^{3+} =$ 6: октаэдр; КЧ $\text{Cr}^{4+} = 4$ : тетраэдр

<sup>a</sup> зеленый цвет - CVO:0.01Cr (верх), CVO:0.05Cr, CVO:0.1Cr; желтый цвет - CVO:0.01Cr (низ), CVO:0.05Cr (отжиг на воздухе).

<sup>b</sup> определено методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР)



Основываясь на кристаллохимических свойствах ионов-допантов в оксидных соединениях (для ионов Tm характерен октаэдр и его производные; для ионов Co, Mn, Cr – тетраэдр или октаэдр) и на полученных экспериментальных данных (Таблица 1), можно предложить схему перестройки координационных полиэдров Ca в результате вхождения ионов-допантов в структуру CVO с образованием собственных координационных полиэдров (рис. 2).

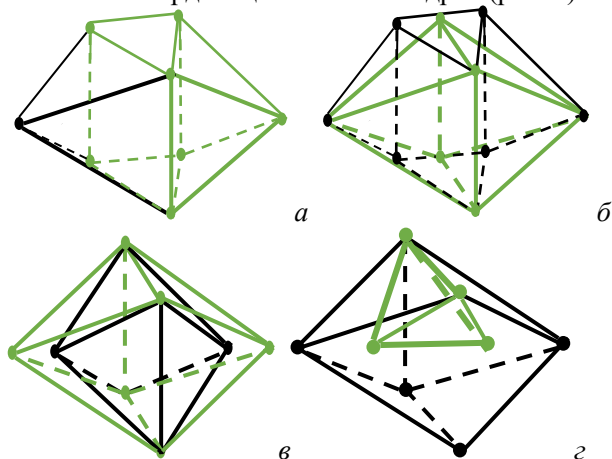


Рис.2. Схема перестройки двухшапочной тригональной призмы (позиции Ca1 и Ca3) в октаэдр с одной раздвоенной вершиной (CVO:Tm) (а) и в тетрагональную бипирамиду/октаэдр (CVO:Mn; CVO:Cr) (б); октаэдра в тетрагональную бипирамиду (CVO:Mn) (в) и в тетраэдр (CVO:Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и CVO:Cr) (г) в структуре номинально-чистого (черный цвет) и легированных (зеленый цвет) кристаллов Ca<sub>3</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

Окраска образцов CVO:Mn (Таблица 1) не исключает ее связи с ФЗ марганца: зеленая окраска кристаллов с 0.1 и 1.0 вес.% Mn может быть вызвана ионами Mn<sup>3+</sup> с искаженной октаэдрической координацией, сине-зеленая окраска CVO:Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> обусловлена смешением желтого и зеленого цветов, обусловленного соответственно ионами Mn<sup>2+</sup> и Mn<sup>3+</sup>. За оранжевый цвет отожженных кристаллов CVO:0.05Mn отвечают ионы Mn<sup>4+</sup>, находящиеся в октаэдрической координации, за фиолетовый цвет CVO:Co – ионы Co<sup>2+</sup> с координацией между тетраэдрической и октаэдрической. Зеленый или желтый цвет кристаллов CVO:Cr связан с ионами Cr<sup>3+</sup> или Cr<sup>4+</sup>, соответственно.

#### Заключение

Рентгеноструктурный анализ допированных кристаллов Ca<sub>3</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> позволил найти структурное положение легирующих примесей и их содержание в кристаллографических позициях структуры, а также оценить их формальные заряды, основываясь на дефектности ряда позиций ванадия и электроотрицательности системы. В свою очередь

рентгеновская адсорбционная спектроскопия дала возможность установить локальную структуру легирующих ионов с уточненной координацией и формальным зарядом. Эти данные вместе с кристаллохимическими положениями способствуют корректной трактовке процессов (механизмов) образования твердых растворов с малой концентрацией введенных сверх стехиометрии примесей.

Выполнено при финансовой поддержке  
Министерства науки и высшего образования  
Российской Федерации (грант № 075-15-2021-1362).

#### Список литературы

1. Frank M., Smetanin S.N., Jelínek M., Vyhřídál D., Ivleva L.I., Dunaeva E.E., Voronina I.S., Tereshchenko D.P., Shukshin V.E., Zverev P.G., Kubeček V. Stimulated Raman scattering in yttrium, gadolinium, and calcium orthovanadate crystals with single and combined frequency shifts under synchronous picosecond pumping for sub-picosecond or multi-wavelength generation around 1.2 μm // Crystals. – 2020. – V.10(10) – P. 871.
2. Kuz'micheva G.M., Ivleva L.I., Kaurova I.A., Khramov E.V., Rybakov V.B., Doroshenko M.E. Pure and Tm<sup>3+</sup>-doped Ca<sub>3</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> crystals: Growth, statistical and local structure, and luminescent properties // Journal of Alloys and Compounds. – 2021. – V. 854. – P. 155918.
3. Crozier E.D. A review of the current status of XAFS spectroscopy // Nuclear instruments and methods in physics research Section B: Beam interactions with materials and atoms. – 1997. – V. 133(1-4). – P. 134-144.
4. Kuz'micheva G.M., Ivleva L.I., Kaurova I.A., Khramov E.V., Rybakov V.B., Lazarenko V.A. Effect of Mn doping on crystal structure, point defects, and optical properties in green Ca<sub>3</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> single crystals // Materials Research Bulletin. – 2021. – V. 140. – P. 111130.
5. Kuz'micheva G.M., Ivleva L.I., Kaurova I.A., Khramov E.V., Lazarenko V.A., Rybakov V.B., Fionov Yu.A., Fionov A.V. Annealing-induced structural behavior of Mn dopant ions in calcium orthovanadate Ca<sub>3</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> single crystals // Inorganic Chemistry. – 2022. – V. 61(18). – P. 7060-7068.
6. Kuz'micheva G.M., Ivleva L.I., Kaurova I.A., Khramov E.V., Lazarenko V.A., Rybakov V.B., Svetogorov R.D., Doroshenko M.E. Revealing the peculiar local behavior of manganese and cobalt in diffusion-doped calcium orthovanadate Ca<sub>3</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> // Dalton Transactions. – 2022. – T. 51. – №. 14. – С. 5673-5686.
7. Kuz'micheva G.M., Ivleva L.I., Kaurova I.A., Lazarenko V.A., Khramov E.V. Effect of cobalt content on point defects and local structure in activated Ca<sub>3</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> single-crystal solid solutions // Journal of Solid State Chemistry. – 2023. – V. 318. – P. 123776.

УДК 548.545, 538.911

Козлова Н.Н., Маноменова В.Л., Коморников В.А., Сорокина Н.И., Синько А.С., Волошин А.Э.

**Нелинейно оптический кристалл гидрофосфитгуанилмочевины для терагерцовых применений**

Козлова Наталья Николаевна – младший научный сотрудник; e-mail: kozlova.n@crys.ras.ru

Маноменова Вера Львовна – к.х.н., старший научный сотрудник;

Коморников Владимир Андреевич – к.х.н., старший научный сотрудник;

Сорокина Наталья Ивановна – д.х.н., ведущий научный сотрудник;

Синько Антон Сергеевич – младший научный сотрудник;

Волошин Алексей Эдуардович – д.ф.-м.н., заместитель директора по научной работе.

Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук, 119333, г. Москва, Ленинский проспект, д. 59,

*В работе исследованы водные растворы гидрофосфитгуанилмочевины (GUHP). Получены оптически прозрачные объемные монокристаллы GUHP размером до  $90 \times 35 \times 15$  мм<sup>3</sup>. С помощью терагерцовой (ТГц) спектроскопии с временным разрешением для кристалла GUHP были получены коэффициенты поглощения и преломления в диапазоне частот 0,2-2,0 ТГц. Были обнаружены три узкие линии поглощения на частотах 0,93, 1,02 и 1,45 ТГц с добротностью ~ 7-26. Показано, что водородные связи в структуре GUHP ответственны за резонансное фонное поглощение в ТГц диапазоне. Получены и исследованы узкополосные спектры генерации ТГц излучения кристалла GUHP в зависимости от температуры и поляризации излучения накачки. Показано, что у GUHP эффективность преобразования ИК излучения в ТГц существенно превышает аналогичную характеристику другого известного генератора узкополосного ТГц излучения – кристалла BaGa<sub>4</sub>Se<sub>7</sub>, а по значению порога лазерной прочности GUHP значительно превосходит существующие на сегодняшний день органические кристаллы – генераторы ТГц излучения.*

*Ключевые слова: нелинейная оптика, терагерцовая фотоника, рост кристаллов, структура кристаллов, гидрофосфитгуанилмочевина, GUHP.*

**Nonlinear optical crystal of hydrophosphiteguanil urea for terahertz applications**

Kozlova N.N., Manomenova V.L., Komornikov V.A., Sorokina N.I., Sinko A.S., 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

*Aqueous solutions of hydrophosphiteguanil urea (GUHP) were studied in this work. Optically transparent bulk single crystals of GUHP with sizes up to  $90 \times 35 \times 15$  mm<sup>3</sup> were obtained. Time-resolved terahertz (THz) spectroscopy was used to obtain absorption and refraction coefficients in the frequency range of 0.2-2.0 THz for the GUHP crystal. Three narrow absorption lines at frequencies 0.93, 1.02, and 1.45 THz with quality factor ~7-26 were detected. Hydrogen bonds in the GUHP structure were shown to be responsible for resonant phonon absorption in the THz range. Narrow-band spectra of THz generation of GUHP crystal as a function of temperature and polarization of pump radiation were obtained and studied. It was shown that GUHP's efficiency of conversion of IR radiation to THz is significantly higher than the similar characteristic of another known generator of narrowband THz radiation - the BaGa<sub>4</sub>Se<sub>7</sub> crystal, and the value of the threshold of laser strength GUHP significantly exceeds the existing to date organic crystals - generators of THz radiation.*

*Keywords: nonlinear optics, terahertz photonics, crystal growth, crystal structure, hydrophosphiteguanil urea, GUHP.*

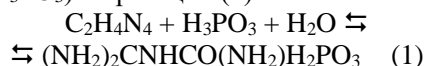
Поиск и исследование нелинейно-оптических кристаллов, демонстрирующих генерацию терагерцового (ТГц) излучения, является одним из основных направлений разработки эффективных сверхбыстрых оптических и оптоэлектронных устройств, работающих в терагерцовом спектральном диапазоне. В последние десятилетия в качестве источников и приемников ТГц диапазона исследовались различные нелинейные неорганические кристаллы, такие как ZnTe [1], GaP [2], LiNbO<sub>3</sub> [3] и многие другие [4]. Кроме того, были созданы новые эффективные нелинейные органические кристаллы, такие как DAST [5], OH1 [6] и другие [7]. В настоящее время все эти кристаллы широко используются в терагерцовой науке и технике несмотря на то, что каждый из них не лишен определенных недостатков. Особый интерес,

проявляемый к нелинейным органическим кристаллам, объясняется их высокими нелинейно-оптическими коэффициентами, вызванными тем, что их структурные единицы, соединенные π-связями, обладают высокой поляризуемостью [8]. Однако до сих пор большинство НЛО органических кристаллов, таких, например, как DAST, демонстрируют высокое поглощение на ТГц частотах, что снижает их эффективность, кроме того, органические кристаллы обладают достаточно низким порогом лазерного разрушения.

Относительно недавние работы, посвященные исследованию полуорганического кристалла гидрофосфитгуанилмочевины (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CNHCO(NH<sub>2</sub>)H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub> (GUHP), показали, что этот нецентросимметричный кристалл обладает хорошими НЛО свойствами и может использоваться

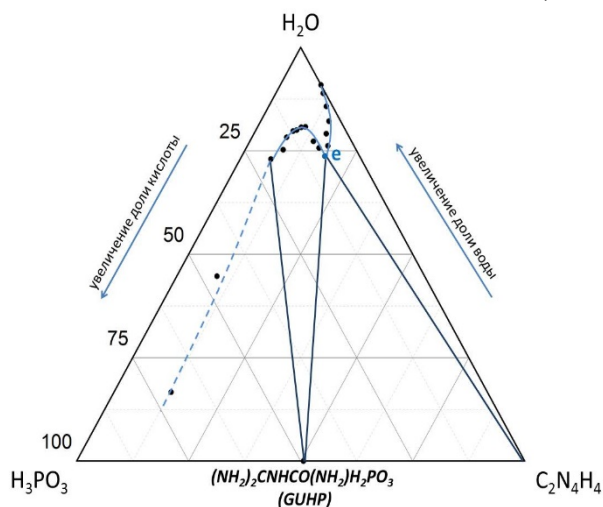
для генерации второй гармоники [9]. Спектроскопия вынужденного комбинационного рассеяния (ВКР) выявила высокую активность когерентных фотон-фононных взаимодействий в кристалле GUNP [10]. Дальнейшее изучение НЛО свойств GUNP было затруднено в связи с крайне низкой скоростью роста грани (001), что приводило к получению кристаллов в виде тонких пластинок, не позволяющих изготавливать образцы необходимых кристаллографических ориентаций.

В данной работе синтез растворов GUNP проводили кислотным гидролизом путем растворения в тридистиллированной воде дициандиамида ( $\text{HNC}(\text{NH}_2)\text{NHCN}$  или  $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4$ ) и фосфористой кислоты ( $\text{H}_3\text{PO}_3$ ) по реакции (1).



Для определения концентрационных и температурных условий получения монокристаллов GUNP было изучено фазообразование в системе  $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4$  (дициандиамид) –  $\text{H}_3\text{PO}_3$  –  $\text{H}_2\text{O}$  при  $50^\circ\text{C}$  методом одновременных параллельных кристаллизаций (рис. 1 а).

Фазовая диаграмма данной системы образована тремя ветвями кристаллизации. Ветвь кристаллизации чистого компонента – дициандиамида (с незначительным эффектом всаливания) лежит в области соотношений  $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4:\text{H}_3\text{PO}_3$  от 100:0 до 70:30 (точка



нонвариантного равновесия) мольных % (здесь и далее без учета  $\text{H}_2\text{O}$ ). Ветвь кристаллизации GUNP (с выраженным эффектом высаливания) – в области соотношений  $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4:\text{H}_3\text{PO}_3$  от 70:30 до 25:75 мольных %. Минимум растворимости GUNP наблюдается при соотношении компонентов  $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4:\text{H}_3\text{PO}_3$  – 55:45 мольных %. Стоит отметить, что вторая точка невариантного равновесия, ограничивающая область кристаллизации GUNP, определена довольно условно, поскольку смешивание фосфористой кислоты с водой при температуре  $50^\circ\text{C}$  происходит во всех соотношениях. По характеру растворимости двойная соль GUNP является конгруэнтно растворимой, следовательно с целью очистки от ряда сопутствующих химических примесей она может быть перекристаллизована без потери фазового состава.

Исследование зависимости растворимости GUNP в воде от pH раствора выявило ее немонотонный характер: минимальная растворимость GUNP наблюдается при  $\text{pH}=3,6$ , что соответствует равновесному стехиометрическому значению (рис. 1 б). При отклонении pH от стехиометрического значения растворимость GUNP повышается. Это согласуется с результатами исследования фазообразования в системе  $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4$  (дициандиамид) –  $\text{H}_3\text{PO}_3$  –  $\text{H}_2\text{O}$ , так как ветвь кристаллизации GUNP имеет выраженный минимум растворимости.

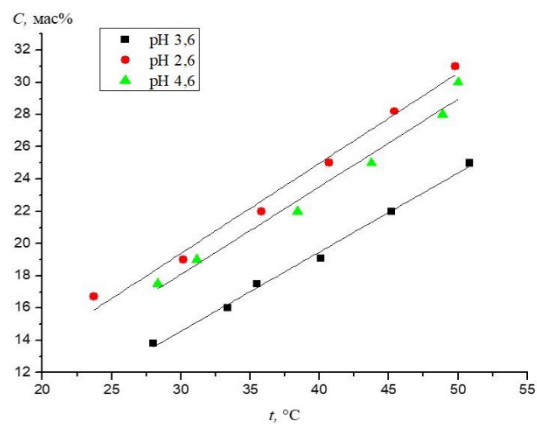


Рис.1. а) фазовая диаграмма системы  $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4$  (дициандиамид) –  $\text{H}_3\text{PO}_3$  –  $\text{H}_2\text{O}$  при  $50^\circ\text{C}$ ; б) температурные зависимости растворимости GUNP в воде при разных значениях pH раствора

В работе было установлено, что при отклонении pH от стехиометрического значения скорость роста грани (001) увеличивается, что приводит к существенному изменению габитуса кристаллов. Из-за более высокой устойчивости кислых растворов к спонтанному зародышеобразованию, рост кристаллов проводился при  $\text{pH}=2,6$  методом снижения температуры раствора. В результате были выращены объемные оптически прозрачные монокристаллы GUNP размерами до  $90 \times 35 \times 15 \text{ мм}^3$  (рис. 2).



Рис.2. Внешний вид выращенного монокристалла GUNP

Получение объемных кристаллов позволило исследовать оптические свойства GUNP в ТГц диапазоне частот. Методом ТГц спектроскопии с временным разрешением исследовались спектры коэффициентов поглощения и показателей преломления монокристалла GUNP в диапазоне частот 0,2-2 ТГц при температуре 293 К (рис. 3 а). В результате были обнаружены три узкополосных резонансных пика поглощения на частотах 0,93, 1,02 и 1,45 ТГц с добротностями  $\sim 7-26$ , соответствующие трем различным ориентациям вектора поляризации ТГц излучения, которые были объяснены наличием фоновых резонансов молекулярно-кристаллической решетки кристалла GUNP. Причем оказалось, что добротности этих пиков существенно превышают соответствующие значения у кристалла DAST, который применяется для генерации и детектирования ТГц излучения.

Для определения того, какие именно связи в структуре GUNP ответственны за резонансное фоновое поглощение в ТГц диапазоне, были проведены эксперименты по влиянию температуры

на спектральные зависимости коэффициентов преломления и поглощения кристалла GUNP (рис. 3 б) и на его структурные параметры, которые были получены методом рентгеноструктурного анализа при 293 К и 80 К на рентгеновском дифрактометре Xcalibur Eos S2 (Rigaku Oxford Diffraction) и обрабатывались с помощью программы CrsAlisPro. Было обнаружено, что при охлаждении кристалла наблюдалось синее смещение пика резонанса. Следовательно, за это фоновое поглощение должны быть ответственны те связи в кристаллической структуре, которые при снижении температуры сокращаются. Анализ изменения длин ковалентных и водородных связей при охлаждении кристалла от комнатной температуры до 80 К показал, что большая часть водородных связей сокращается, тогда как ковалентные связи в целом, напротив, удлиняются. Поэтому был сделан вывод, что именно водородные связи ответственны за резонансное терагерцовое поглощение в кристалле GUNP.

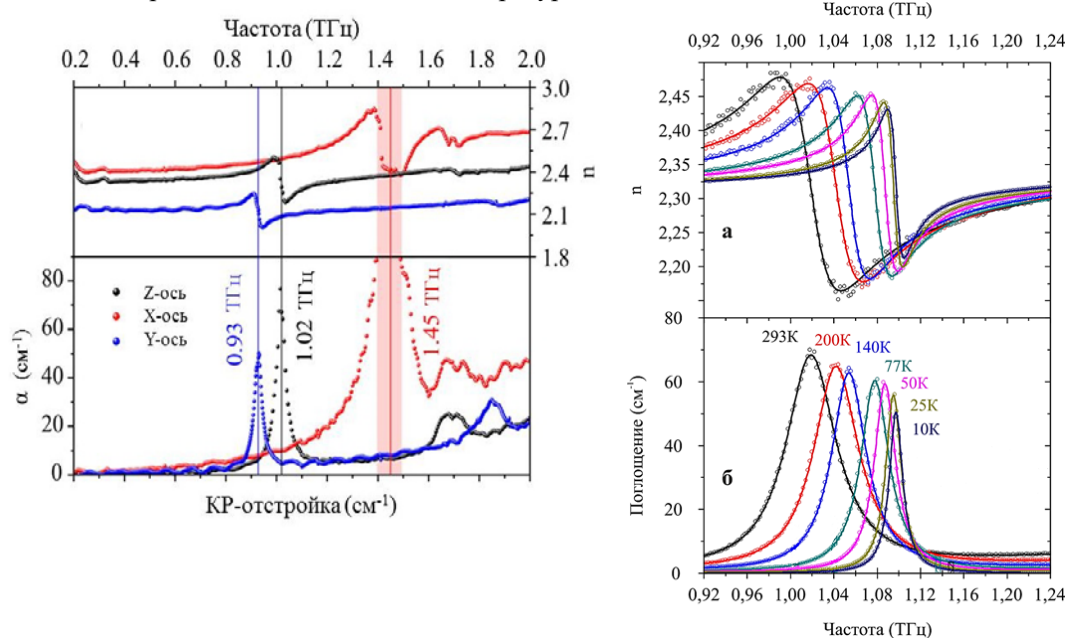


Рис. 3. а) Спектры коэффициентов преломления и поглощения кристалла GUNP вдоль трех главных диэлектрических осей; б) ТГц спектры коэффициентов преломления и поглощения кристалла GUNP при различных температурах (выделенное направление поляризации излучения соответствует диэлектрической оси Z)

Для исследования возможности генерации терагерцового излучения использовался (010)-срез монокристаллического образца GUNP толщиной 500 мкм. Кристалл возбуждался волнами накачки, поляризованными вдоль ТГц диэлектрических осей Z или X в стандартной ТГц экспериментальной схеме с временной разверткой. Длины волн излучения накачки находились в пределах окна прозрачности кристалла: 1325 и 797 нм.

На рисунке 4 показаны спектры ТГц излучения, генерируемые кристаллом GUNP при различных значениях температуры (4 а – ИК излучение накачки и терагерцовое излучение поляризованы вдоль оси Z; 4 б – вдоль оси X). Снижение температуры от 293 К

до 80 К приводит к тому, что затухание электромагнитного поля в кристалле ослабевает. Это выражается в виде выделения и сужения пиков частоты генерации. Оказалось, что у кристалла GUNP фазовое согласование не зависит от частоты стимулирующего излучения: процесс нелинейного преобразования был сопоставим на длинах волн 1325 и 797 нм. Энергия ТГц импульсов при низких температурах достигала 700 пДж, что соответствует эффективности преобразования излучения, равной  $8 \cdot 10^{-7}$ . По этому параметру GUNP более чем на порядок превосходит такой известный кристалл с узкой полосой генерации ТГц излучения, как селеногалат бария ( $\text{BaGa}_4\text{Se}_7$ ) [11].

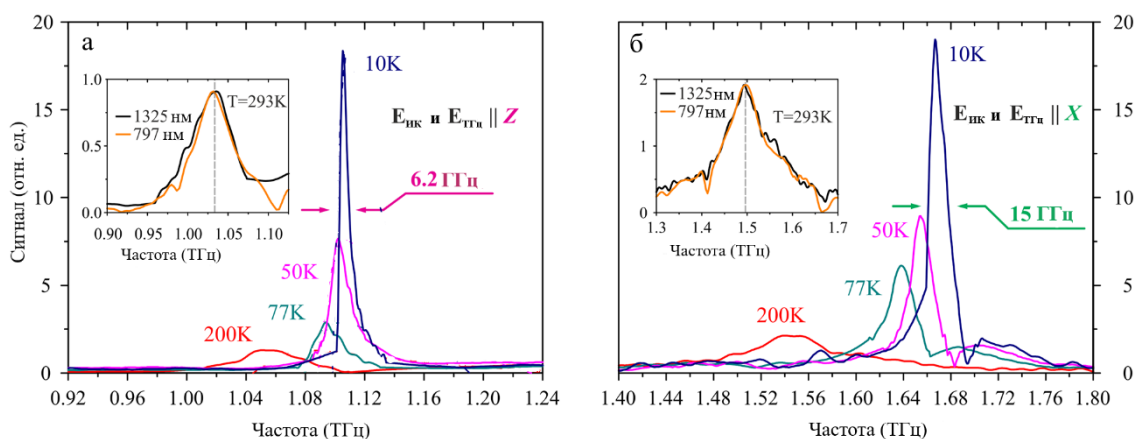


Рис 4. Спектры ТГц излучения, генерируемые кристаллом GUHP при различных значениях температуры

Также предельная пиковая интенсивность, не приводящая к разрушению кристалла GUHP, была оценена в  $192,8 \text{ мДж/см}^2$  (центральная длина волны – 800 нм, частота следования импульсов – 1 кГц, длительность импульса – 40 фс, энергия импульса – 3 мДж). В других ТГц органических кристаллах порог лазерной прочности был значительно ниже: для DAST и DSTMS –  $20 \text{ мДж/см}^2$  (800 нм, 1 кГц, 68 фс), для HMQ-TMS –  $1,8\text{-}3,6 \text{ мДж/см}^2$  (1035 нм, 10 МГц, 30 фс), для ВНА –  $6 \text{ мДж/см}^2$  (800 нм, 1 кГц, 40 фс) [12].

Работа выполнена в рамках Государственного задания ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН

#### Список литературы

- Nahata A., Weling A. S., Heinz T. F. A wideband coherent terahertz spectroscopy system using optical rectification and electro-optic sampling //Applied physics letters. – 1996. – Т. 69. – №. 16. – С. 2321-2323.
- Wu Q., Zhang X. C. 7 terahertz broadband GaP electro-optic sensor //Applied Physics Letters. – 1997. – Т. 70. – №. 14. – С. 1784-1786.
- Hebling J. et al. Generation of high-power terahertz pulses by tilted-pulse-front excitation and their application possibilities //JOSA B. – 2008. – Т. 25. – №. 7. – С. B6-B19.
- 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.
- Schneider A. et al. Generation of terahertz pulses through optical rectification in organic DAST crystals: theory and experiment //JOSA B. – 2006. – Т. 23. – №. 9. – С. 1822-1835.
- Brunner F. D. J. et al. A hydrogen-bonded organic nonlinear optical crystal for high-efficiency terahertz generation and detection //Optics express. – 2008. – Т. 16. – №. 21. – С. 16496-16508.
- Jazbinsek M. et al. Organic crystals for THz photonics //Applied Sciences. – 2019. – Т. 9. – №. 5. – С. 882.
- Zhang X. C., Shkurinov A., Zhang Y. Extreme terahertz science //Nature photonics. – 2017. – Т. 11. – №. 1. – С. 16-18.
- Fridrichová M. et al. Guanylurea (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 guanylurea (1+) hydrogen phosphite (GUHP) //Physica status solidi (b). – 2013. – Т. 250. – №. 9. – С. 1837 – 1856.
- Carnio B. N. et al. Generation of narrowband terahertz radiation via phonon mode enhanced nonlinearities in a BaGa<sub>4</sub>Se<sub>7</sub> crystal //Optics Letters. – 2020. – Т. 45. – №. 17. – С. 4722-4725.
- A. Sinko, I. Ozheredov, E. Rudneva, V. Manomenova, N. Kozlova, N. Lobova, A. Voloshin, J.-L. Coutaz, and A. Shkurinov. Perspective on Terahertz Applications of Molecular Crystals // Electronics. – 2022. – Т. 11. – №. 17. – С. 2731.

УДК 54.02, 54.053, 538.911

Коморников В.А., Васильева Н.А., Сорокина Н.И., Волошин А.Э.

**Особенности фазообразования в системе  $\text{NiSO}_4 - \text{CoSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  и структура смешанных монокристаллов  $\text{Co}_x\text{Ni}_{(2-x)}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$** Коморников Владимир Андреевич – к.х.н., с.н.с. [v.a.kom@mail.ru](mailto:v.a.kom@mail.ru);

Васильева Наталья Андреевна – к.ф.-м.н., н.с.;

Сорокина Наталия Ивановна – д.х.н., в.н.с.

Волошин Алексей Эдуардович – д.ф.-м.н., зам. директора по науке;

ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН,

Россия, Москва, 117342, ул. Бутлерова, д. 17А.

*Рассмотрены условия фазообразования в тройной водно-солевой системе  $\text{NiSO}_4 - \text{CoSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  при 25 °С. Разграничены области кристаллизации тетрагонального  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и твердого раствора  $\text{Co}_x\text{Ni}_{(2-x)}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  моноклинной сингонии. Получен набор кристаллов твердого раствора  $\text{Co}_x\text{Ni}_{(2-x)}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  в интервале  $0.05 \leq x \leq 1.95$ . Проведено рентгеноструктурное исследование монокристаллов твердого раствора  $\text{Co}_x\text{Ni}_{(2-x)}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ .*

*Ключевые слова: фазовая диаграмма, рост монокристаллов, рентгеноструктурный анализ, оптические УФ-фильтры*

**Features of phase formation in the  $\text{NiSO}_4 - \text{CoSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  system and the structure of  $\text{Co}_x\text{Ni}_{(2-x)}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  mixed crystals**

Komornikov V.A., Vasilyeva N.A., Sorokina N.I., Voloshin A.E.

FSRC «Crystallography and Photonics» RAS, Moscow, Russian Federation

*The conditions of phase formation in the ternary water-salt system  $\text{NiSO}_4 - \text{CoSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  at 25 °C are considered. The regions of crystallization of the tetragonal  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and the solid solutions  $\text{Co}_x\text{Ni}_{(2-x)}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  of the monoclinic system are demarcated. A set of crystals of the  $\text{Co}_x\text{Ni}_{(2-x)}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  solid solution was obtained in the range  $0.05 \leq x \leq 1.95$ . An X-ray diffraction study of single crystals of the  $\text{Co}_x\text{Ni}_{(2-x)}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  solid solution has been carried out.*

*Key words: phase diagram, crystal growth, X-ray diffraction, optical UV-filters*

**Введение**

Кристаллы гидратов сульфатов кобальта и никеля, в структуре которых присутствуют комплексные октаэдры  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]$  и  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]$ , являются перспективными УФ-материалами для приборов солнечно-слепой технологии [1-4]. Они характеризуются полосчатым спектром пропускания с рабочей полосой пропускания в интервале длин волн 200-300 нм и «паразитными» пиками пропускания в видимой части спектра: в районе 500 нм для никелевых кристаллов и 720 нм для кобальтовых. В смешанных кристаллах, в которых присутствуют сразу оба типа октаэдров: и кобальта, и никеля, эффективность фильтрации увеличивается за счет перекрытия полос их пропускания в видимой области, т.е. увеличения поглощения в нерабочем диапазоне спектра [4].

В литературе имеются сведения о получении смешанных кристаллов  $(\text{Co},\text{Ni})(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  [5,6], однако представленная информация весьма скудная и оставляет ряд вопросов. В частности, в представленной структуре атомы никеля и кобальта локализованы в разных кристаллографических позициях. Отсутствует информация по фазообразованию в системе  $\text{NiSO}_4 - \text{CoSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ , из которой могут быть получены данные кристаллы. Неизвестны и данные по характеру растворимости кристаллов и концентрационному интервалу кристаллизации  $(\text{Co},\text{Ni})(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . Более детальное изучение условий роста и свойств этих кристаллов представляет большой интерес с точки зрения поиска новых материалов для оптических фильтров УФ-диапазона с улучшенными

функциональными и технологическими характеристиками.

Таким образом, данная работа посвящена комплексному изучению фазообразования в системе  $\text{NiSO}_4 - \text{CoSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  и рентгеноструктурному исследованию образующихся в ней кристаллов.

**Экспериментальная часть**

Исследование фазовых равновесий в системе  $\text{NiSO}_4 - \text{CoSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  проводили в специальном термостатической камере, с программируемым управлением температуры процесса. Исследование проводили методом параллельных кристаллизаций при температуре 25 °С. Для этого в герметично закрываемых сосудах готовили серию маточных растворов с переменным соотношением  $\text{NiSO}_4:\text{CoSO}_4$ . Всего было приготовлено 19 растворов в интервале соотношений  $\text{NiSO}_4:\text{CoSO}_4$  от 5:95 до 95:5 с шагом в 5 мольных процентов. Определение растворимости осуществляли посредством добавок минимальных количеств воды (0.5÷2.0 мл) раз в сутки. Таким образом, достигается длительное (не менее недели) вымешивание навесок исходных реактивов, что необходимо для установления динамического равновесного состояния в каждой конкретной кристаллизации. Добавки проводили до тех пор, пока в каждом кристаллизационном сосуде не оставалось минимальное количество осадка (~2-3 кристалликов соли). Таким образом, определяли количество воды, необходимое для растворения фиксированной массы осадка.

После определения растворимости проводили параллельные кристаллизации посредством программируемого снижения температуры в термостате до 23 °С в течение недели. В результате снижения температуры в кристаллизаторах формировались образцы монокристаллов с размерами 3÷15 мм, что позволяло легко декантировать их от маточного раствора. Полученные таким образом монокристаллические образцы использовали для контроля фазового состава методом рентгенофазового анализа, контроля элементного состава методом рентгенофлуоресцентного анализа и для исследования их структуры методом рентгеновской дифракции на монокристаллах.

### Результаты и обсуждение

Результаты исследования фазовых равновесий в системе  $\text{NiSO}_4 - \text{CoSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  при 25 °С приведены на диаграмме (рис. 1). Выявлены две ветви кристаллизации: ветвь кристаллизации тетрагонального гексагидрата сульфата никеля  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и протяженная ветвь кристаллизации твердого раствора  $\text{Co}_x\text{Ni}_{(2-x)}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . Точка невариантного равновесия (Е) описывается следующими концентрационными координатами:  $\text{NiSO}_4 - 40\%$  масс.,  $\text{CoSO}_4 - 2.11\%$  масс.,  $\text{H}_2\text{O} - 57.89\%$  масс. Выявлен незначительный всаливающий эффект кристаллических компонентов системы по отношению друг к другу в водном растворе.

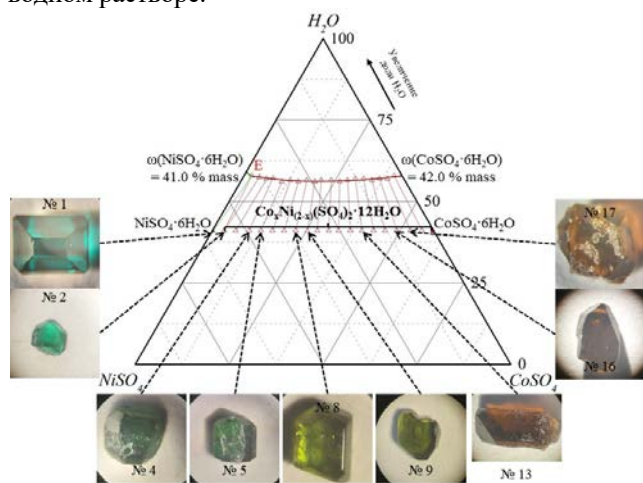


Рис.1. Фазовая диаграмма системы  $\text{NiSO}_4 - \text{CoSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  при 25 °С. Показаны характерные цвета и огранки кристаллов, образующихся из растворов с различным

соотношением  $\text{NiSO}_4 : \text{CoSO}_4$ . Характерный размер представленных кристаллов составляет 5÷7 мм

Результаты РФА в совокупности с исследованиями элементного состава методом рентгенофлуоресцентного анализа указали на существование в системе  $\text{NiSO}_4 - \text{CoSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  твердого раствора  $\text{Co}_x\text{Ni}_{(2-x)}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . При этом параметр  $x$  лежит в широком интервале значений, от 0,05 до 1,95. По данным рентгенофлуоресцентного элементного анализа определено монотонное изменение соотношения  $\text{Co}:\text{Ni}$  при изменении состава раствора. Установлено, что составы маточного раствора и равновесного с ним кристалла хорошо согласуются между собой.

Строение четырех монокристаллов, полученных из растворов с различным соотношением  $\text{Co}$  и  $\text{Ni}$  (№1 - 5%  $\text{Co}$  и 95%  $\text{Ni}$ , № 5 - 25%  $\text{Co}$  и 75%  $\text{Ni}$ , № 10 - 50%  $\text{Co}$  и 50%  $\text{Ni}$ , № 15 - 75%  $\text{Co}$  и 25%  $\text{Ni}$ ), изучено методом рентгеноструктурного анализа при температурах 293 и 85К. При понижении температуры структурный фазовый переход не выявлен. В табл. 1 приведены параметры элементарных ячеек кристаллов по результатам расчетов, проведенных при температуре 85К.

Низкотемпературные эксперименты позволяют повысить точность полученных результатов за счет уменьшения теплового движения атомов структуры. Монокристаллы №1 - тетрагональные  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Атомы кобальта не вошли в состав этих кристаллов. Для исследованных монокристаллов 5, 10 и 15 внедрение в структуру атомов никеля приводит к уменьшению объема элементарной ячейки, что коррелирует с величинами ионных радиусов катионов  $\text{Ni}^{+2}$  (0.69 Å) и  $\text{Co}^{+2}$  (0.74 Å). Элементарная ячейка решетки моноклинной модификации монокристалла  $\text{Co}_x\text{Ni}_{(2-x)}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  содержит 25 независимых атомов - два  $\text{Ni}(\text{Co})$ , один S, десять O и двенадцать H. В табл. 1 приведены химические формулы исследованных монокристаллов. Структура всех трех исследованных кристаллов состоит из  $\text{SO}_4$ -тетраэдров и  $(\text{Co}, \text{Ni})\text{O}_6$ -октаэдров, соединенных друг с другом системой водородных связей (рис.2).

Таблица 1. Кристаллографические характеристики структур исследуемых соединений

Хим. формула	$\text{Co}_{1.50}\text{Ni}_{0.50}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 75.0% Co, 25.0% Ni (Образец № 15)	$\text{Co}_{1.13}\text{Ni}_{0.87}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 56.5% Co, 43.5% Ni (Образец № 10)	$\text{Co}_{0.56}\text{Ni}_{1.44}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 28% Co, 72% Ni (Образец № 5)	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0% Co, 100% Ni (Образец № 1)
Пр. гр., Z	C2/c, 4	C2/c, 4	C2/c, 4	P 41212
a, Å	9.9419(2)	9.9149(1)	9.8873(2)	6.7750(2)
b, Å	7.2291(1)	7.2237(1)	7.2241(1)	6.7750(2)
c, Å	24.0859(3)	24.0899(3)	24.0597(4)	18.1831(3)
$\beta^\circ$	98.786(1)	98.8180(12)	98.797(1)	
V, Å <sup>3</sup>	1710.77(5)	1704.98(4)	1698.29(5)	834.62(4)

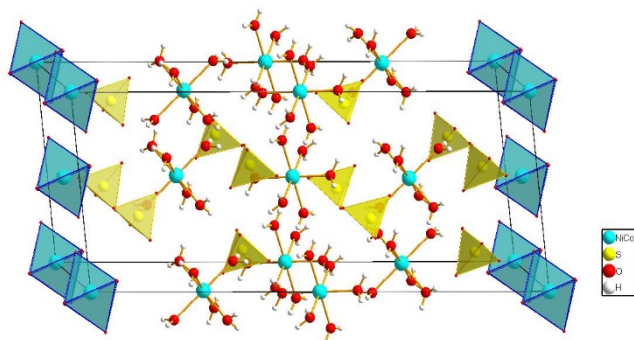


Рис.2. Модель структуры смешанных монокристаллов  $Co_xNi_{(2-x)}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$

Катионы (Co, Ni) окружены атомами кислорода шести молекул воды. Самой жесткой структурной единицей в элементарной ячейке решетки моноклинной модификации монокристалла  $Co_xNi_{(2-x)}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  являются  $SO_4$ -тетраэдры. Рост концентрации атомов никеля в структуре не приводит к каким-либо изменениям в окружении катионов серы. Ощутимые изменения в структуре с ростом в ней концентрации атомов никеля, как и следовало ожидать, наблюдаются в  $(Co, Ni)O_6$ -октаэдрах – с внедрением в структуру атомов никеля уменьшается среднее значение межатомного расстояния  $(Co, Ni)-O$  от 2.078 Å до 2.063 Å (для первой позиции  $(Co, Ni)$ ) и от 2.075 Å до 2.059 Å (для второй позиции  $(Co, Ni)$ ), что коррелирует с величинами ионных радиусов катионов  $Ni^{+2}$  (0.69 Å) и  $Co^{+2}$  (0.74 Å).

### Заключение

Рассмотрены условия фазообразования в тройной водно-солевой системе  $NiSO_4 - CoSO_4 - H_2O$  при 25 °С. Выявлены ветви кристаллизации тетрагонального  $NiSO_4 \cdot 6H_2O$  и твердого раствора  $Co_xNi_{(2-x)}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ , определены концентрационные координаты точки невариантного равновесия при 25 °С. При этом ветвь кристаллизации для моноклинного  $CoSO_4 \cdot 6H_2O$  не выявлена.

Получен и исследован большой набор монокристаллических образцов твердого раствора  $Co_xNi_{(2-x)}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  в широком интервале значений

параметра  $x$ . Проведено исследование образцов методом РФА и рентгенофлуоресцентного элементного анализа. Определено монотонное изменение соотношения Co:Ni при изменении состава раствора. Установлено, что составы маточного раствора и равновесного с ним кристалла хорошо согласуются между собой.

Проведено рентгеноструктурное исследование монокристаллов твердого раствора  $Co_xNi_{(2-x)}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ . Установлено, что обе независимые кристаллографические позиции двухвалентных катионов структуры заселены совместно как катионами кобальта, так и катионами никеля.

*Работа выполнена в рамках Государственного задания ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН*

### Список литературы

1. He Y., Su G., Yu X., Li Z., Huahg B., Jang R., Zhao O. Growth of  $\alpha$ -nickel sulfate hexahydrate for ultraviolet filters // J. Cryst. Growth. 1996. V. 169. P. 193–195.
2. He Y., Chen J., Su G., Zhuang X., Lee G., Jiang R. Growth of potassium nickel sulfate hexahydrate (KNSH) crystal and its characterization // J. Cryst. Growth. 2001. V. 233. P. 809–812.
3. Manomenova V.L., Rudneva E.B., Voloshin A.E. The crystals of simple and complex nickel and cobalt sulfates as optical filters for the solar-blind technology // Russ. Chem. Rev. 2016. V. 85. P. 585–609.
4. Voloshin A., Rudneva E., Manomenova V., Vasilyeva N., Kovalev S., Emelchenko G., Masalov V., Zhokhov A. The Problem of Formation of Mixed Crystals and High-Efficiency  $K_2(Co, Ni)(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  Optical Filters // Crystals. 2019. V. 9. № 8. P. 390.
5. Su G., Zhuang X., He Y., Li Z., Li G., Ma J., Wang G., Huang Z. Structure and spectra character of cobalt nickel sulfate twelvehydrate (CNSH) single crystal // Cryst. Res. Technol. 2003. V. 38. № 12. P. 1087-1092.
6. Karvar S., Rezagholipour Dizaji H. Unidirectional growth of  $CoNi(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  single crystal by Sankaranarayanan-Ramasamy (SR) method // Bulgarian Chem. Comm. 2017. V. 49. №3. P. 608 – 610.



УДК 549.67:54.02:548.3

Кравченко Г.В., Кузьмичева Г.М., Пирютко Л.Г., Чернышев В.В., Храмов Е.В., Чумаков Р.Г., Доморошина Е.Н.

### Твердые растворы цеолитов со структурой MFI в системе $H_x(Al^{3+}_xSi_{12-x})O_{24} \times wA - (Ti^{3+}_ySi_{12-y})O_{24} \times wA$

Кравченко Галина Валерьевна - м.н.с., лаборатория «Материаловедение функциональных объектов с разной размерностью» Института перспективных технологий и индустриального программирования

Кузьмичева Галина Михайловна - д.х.н., профессор, кафедра Цифровых и аддитивных технологий Института перспективных технологий и индустриального программирования

РТУ МИРЭА, 119454, г. Москва, пр-кт Вернадского, д. 78

Пирютко Лариса Владимировна – к.х.н., старший научный сотрудник

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090, Россия, г. Новосибирск, пр-кт Академика

Лаврентьева, д.17

Чернышев Владимир Васильевич – д.ф.-м.н., в.н.с., кафедра общей химии

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

Храмов Евгений Владимирович - к.х.н., инженер-исследователь

Чумаков Ратибор Григорьевич – к.ф.-м.н., старший научный сотрудник

Курчатовский комплекс синхротронно-нейтронных исследований НИЦ «Курчатовский институт», 123182, г.

Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1

Доморошина Елена Николаевна - к.х.н., заведующая лабораторией «Материаловедение функциональных объектов с разной размерностью» Института перспективных технологий и индустриального программирования

РТУ МИРЭА, 119454, г. Москва, пр-кт Вернадского, д. 78

*Представлено получение и анализ состава (объем и поверхность) и строения (кристаллическая и локальная структура; микроструктура) твердых растворов цеолитов типа MFI с Si/(Al,Ti) в сопоставлении с изоструктурными цеолитами с Si/Al и Si/Ti. В работе использовано синхротронное (рентгеновское) излучение и излучение электронов.*

*Ключевые слова: цеолиты, твердые растворы, состав, кристаллическая структура, локальная структура*

### Solid Solutions of MFI-Type Zeolites in $H_x(Al^{3+}_xSi_{12-x})O_{24} \times wA - (Ti^{3+}_ySi_{12-y})O_{24} \times wA$ System

Kravchenko G.V.<sup>1</sup>, Kuz'micheva G.M.<sup>1</sup>, Pirutko L.V.<sup>2</sup>, Chernyshev V.V.<sup>3</sup>, Khramov E.V.<sup>4</sup>, Chumakov R.G.<sup>4</sup>, Domoroshchina E.N.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> MIREA-Russian Technological University, Moscow, Russian Federation

<sup>2</sup> Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch, Novosibirsk, Russian Federation

<sup>3</sup> Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation

<sup>4</sup> Kurchatov Complex for Synchrotron and Neutron Investigations, National Research Center "Kurchatov Institute", Moscow, Russian Federation

*The preparation and analysis of the composition (volume and surface) and structure (crystalline and local structure; microstructure) of MFI-type zeolites' solid solutions with Si/(Al,Ti) were presented in comparison with isostructural zeolites with Si/Al and Si/Ti. Synchrotron (X-ray) and electron radiations were used in the work.*

*Keywords: zeolites, solid solution, composition, crystal structure, local structure*

#### Введение

Изоморфное замещение - мощный и гибкий способ управления свойствами веществ посредством изменения состава в рамках конкретной кристаллической структуры. Объекты исследования – цеолиты ZSM типа MFI конечных составов  $[H_x(Al^{3+}_xSi^{4+}_{12-x})O_{24}] \times wA$  (HZSM, AS; пр. гр. Pnma или P2<sub>1</sub>/n; Z=8) и  $[Ti^{4+}_ySi^{4+}_{12-y}O_{24}] \times wA$  (ZSM, TS-1≡TS; пр. гр. Pnma, Z=8) и промежуточных составов  $[H_x(Al^{3+}_xTi^{4+}_ySi^{4+}_{12-x-y})O_{24}] \times wA$  (ATS), где A-любые атомные образования. Для AS (Si/Al= 12, 25, 40, 300) и TS (Si/Ti=47, 53, 60, 73.5) в работах [1-3] и [4-6] соответственно представлены реальные составы (поверхности, объема; локальной области) с распределением ионов  $Al^{3+}$  и  $Ti^{4+}$  по позициям структуры, а также особенности микроструктуры. Определение содержания алюминия и титана в

твердых растворах ATS затруднено из-за несоответствия состава исходных и полученных образцов и основной фазы со структурой MFI, проблем с уточнением Si/Al и Si/Ti в основной фазе по методу Ритвельда с распределением ионов  $Al^{3+}$  и  $Ti^{4+}$  по позициям структуры, экспериментальной трудности установления локального окружения ионов  $Al^{3+}$  и содержания водорода. Одной из возможностей характеристики твердых растворов ATS – нахождение разумных корреляций между достаточно легко определяемыми рентгеновскими методами структурными параметрами и составами цеолитов AS и TS, а далее с их помощью оценка характеристик ATS. *Цель работы* – установление влияния двойного изоморфного замещения на состав и строение ATS на основе как экспериментальных данных, так и сопоставления с AS и TS.

**Методика эксперимента**

**Синтез.** Цеолиты AS и TS получены гидротермальным методом [2, 5-6], за исключением коммерческих AS с Si/Al=12 и TS с Si/Ti = 47 и 53 (силикатные модули Si/Ti определены методом Ритвельда) [4]. Реакционный гидрогель для синтеза твердых растворов ATS-1-ATS-9 приготовлен с использованием тетраэтилортосиликата - TEOSi (ч.д.а., ТУ 6-09-11-2153-94, АО “Сибреактив”), тетраэтилотитаната - ТЕОТi (ч, ТУ 6-09-11-2170-97, ОАО “Ангара-Реактив”), 1 М гидроксида тетрапропиламмония - ТРАОН (40 масс. %, CAS # 4499-86-9, Alfa Aesar) и 0.5 М раствора сульфата алюминия (ч.д.а., ГОСТ 3758-75, Реахим), смесь которых постоянно перемешивали в тefлоновой емкости 1 час при комнатной температуре и 3 часа при 60°C с применением магнитной мешалки, а затем помещали в автоклав с выдерживанием в нем при  $t = 175 \pm 2$  °C и длительностью 48 часов.

**Методы характеристики.** Все образцы ATS (табл. 1) охарактеризованы методами рентгенографии (съемка на просвет,  $\lambda = 0.793508 - 0.791203$  Å; методом Ритвельда определены симметрия и параметры ячейки) и рентгеновской абсорбционной спектроскопии (XAS) с использованием синхротронного излучения (НИЦ «Курчатовский институт»).

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) найден состав поверхности цеолитов; атомно-эмиссионной спектрометрией с индукционно-связанной плазмой (ICP) оценен элементный состав; ИК-Фурье спектроскопией и дифференциальной сканирующей калориметрией (ДСК) выявлены составы A и группировок. Отдельные образцы (ATS-1 и ATS-4) аттестованы

методами электронной микроскопии и электронографии.

**Обсуждение результатов и выводы.**

По данным *рентгенографии* цеолиты ATS общего состава  $[H_x(Al^{3+}_xTi^{4+}_ySi^{4+}_{12-x-y}O_{24})] \times nH_2O$  и цеолиты TS кристаллизуются в орторомбической сингонии, в то время как цеолиты AS с силикатным модулем  $12 \leq Si/Al < 40$  имеют орторомбическую симметрию, а с  $Si/Al \geq 40$  моноклинную. Образцы ATS-3, ATS-6 и ATS-9 содержат в своем составе примесную фазу  $TiO_2$  со структурой анатаза (~ 5 % в ATS-3 и ATS-6, <2% в ATS-9) (рис. 1), что согласуется с литературными данными цеолитов TS [7]: при содержании > 2.5 вес. %Ti выделяются внекаркасные титансодержащие образования (в данном случае, анатаз). По результатам элементного анализа (табл. 1) в ATS -3, ATS-6, ATS-9 исходное содержание титана > 2.5 вес. % (3.63 вес. %, 4.28 вес. %, 4.98 вес. %, соответственно) с меньшим количеством выделившегося анатаза в ATS-9 (<2 вес.%), что не исключает большее замещение ионов  $Si^{4+}$  ионами  $Ti^{4+}$  при малом содержании ионов Al в исходном образце (0.09 вес.%Al в ATS-9) (табл. 1).

В ATS-2 (рис. 1а) и ATS-4 (рис. 1б) присутствует рентгеноаморфная примесь (в большей степени в ATS-2), вполне вероятно, кислородных алюмо(титан)содержащих фаз (гало при  $2\theta \sim 6-11^\circ$ ) (рис. 1 а, б), что должно приводить к большему содержанию ионов кремния в полученных образцах по сравнению с исходными (табл. 1).

Что же касается цеолитов AS, то для них по литературным данным [2] известно большее вхождение ионов  $Al^{3+}$  в каркас цеолита по сравнению с TS (рис. 2а), а для AS с Si/Al = 12, 40 и 300 получено соответственно ~3.2 вес.%, ~0.9 вес.% и <~0.15 вес. % Al [2].

Таблица 1. Кристаллографические данные твердых растворов ATS

ATS-1	ATS-2**	ATS-3*	ATS-4**	ATS-5	ATS-6*	ATS-7	ATS-8	ATS-9*	Образцы
Ti-0.05	Ti-1.13	Ti-3.63	Ti-0.05	Ti-1.34	Ti-4.28	Ti-0.05	Ti-1.21	Ti-4.98	Элементный состав
Al-1.52	Al-1.44	Al-1.20	Al-1.00	Al-1.07	Al-0.88	Al-0.06	Al-0.06	Al-0.09	(ICP), вес. %
19.956	20.031	20.048	20.063	20.049	20.112	20.084	20.087	20.083	$a \pm 0.005$ , Å
19.826	19.873	19.890	19.892	19.881	19.919	19.873	19.896	19.903	$b \pm 0.005$ , Å
13.394	13.384	13.387	13.387	13.378	13.341	13.372	13.384	13.388	$c \pm 0.003$ , Å
5346	5328	5338	5342	5332	5372	5337	5349	5351	$V$ , Å <sup>3</sup>

\* примесь анатаза; \*\* - примесь рентгеноаморфных кислородных алюмо(титан)содержащих фаз

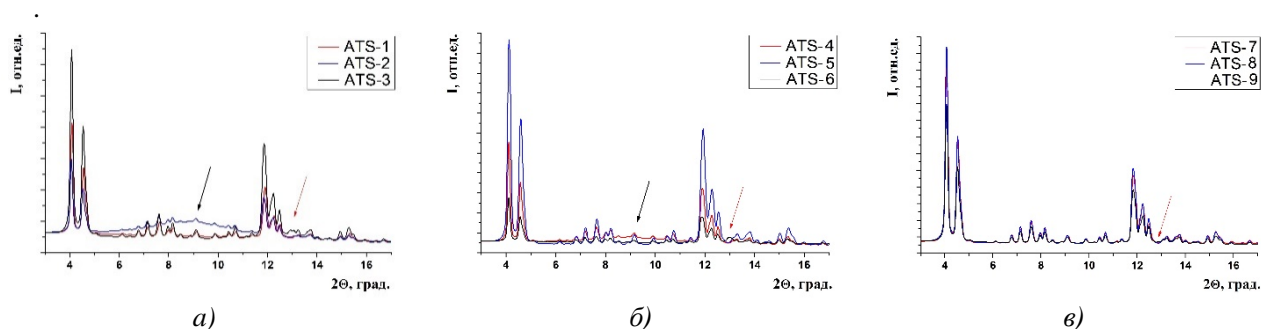


Рис. 1 Дифрактограммы цеолитов ATS-1 – ATS-9: ATS-1, ATS-2, ATS-3 (а), ATS-4, ATS-5, ATS-6 (б), ATS-7, ATS-8, ATS-9 (в). Черной стрелкой отмечена рентгеноаморфная область, красной стрелкой - анатаз ( $2\theta \sim 13^\circ$ )

Это обусловлено соотношением размеров ионов  $[(r_{Al(IV)} - r_{Si(IV)}) / r_{Si(IV)}] = 0.50$  и  $[(r_{Ti(IV)} - r_{Si(IV)}) / r_{Si(IV)}] = 0.62$  ( $r_{Si(IV)} = 0.26 \text{ \AA}$ ,  $r_{Al(IV)} = 0.39 \text{ \AA}$ ,  $r_{Ti(IV)} = 0.42 \text{ \AA}$ ), меньшим в случае пары  $Si^{4+} - Al^{3+}$ . Отсюда должно следовать преимущественное замещение в структурах ATS ионов  $Si^{4+}$  ионами  $Al^{3+}$ , а не ионами  $Ti^{4+}$ .

Найдено уменьшение объема ячейки AS с увеличением силикатного модуля с переломом на  $Si/Al=40$  (рис. 3а), вызванным изменением симметрии с орторомбической на моноклинную (рис. 3а), и уменьшение объема ячейки TS с увеличением  $Si/Ti$  (рис. 3в), не исключая минимальные значения  $Si/Ti$  и  $Si/Al$  для ATS-6 (рис. 3б) среди всех ATS и малое содержание Ti и Al с максимальными значениями  $Si/Ti$  и  $Si/Al$  в ATS-2 (рис. 3б).

Аналогичный перелом для AS на  $Si/Al=40$  выявлен на зависимости объема элементарной ячейки от содержания воды в полостях каркаса (рис. 4а).

Причем с увеличением величины теплоемкости  $H$ , Дж/г по данным ДСК (величина  $H$ , Дж/г прямо пропорционально содержанию «цеолитной» воды в пустотах каркаса) и с увеличением силикатного модуля  $Si/Al$  от 12 до 40 уменьшается количество воды в AS (рис. 4б), с увеличением  $Si/Ti$  от 47 до 73.5 увеличивается количество воды в TS (рис. 4в). Внекаркасной воды практически нет в ATS-9 (рис. 4з) и больше всего в ATS-7 (рис. 4з). По данным ИК-спектроскопии в полостях всех ATS присутствуют остатки темплата - ТРАОН (полосы  $\sim 2350 - \sim 3000 \text{ см}^{-1}$  и  $\sim 1350 - \sim 1495 \text{ см}^{-1}$ ) и цеолитная вода (полоса  $\sim 3200 \text{ см}^{-1}$ ), оценку содержания которой по слабым полосам сделать нельзя. Из рис. 4з следует, что на объем ячейки ATS будет оказывать действие содержание ионов  $Al^{3+}$  и  $Ti^{4+}$  (в большей степени), а количество воды в пустотах каркаса влиять не будет.

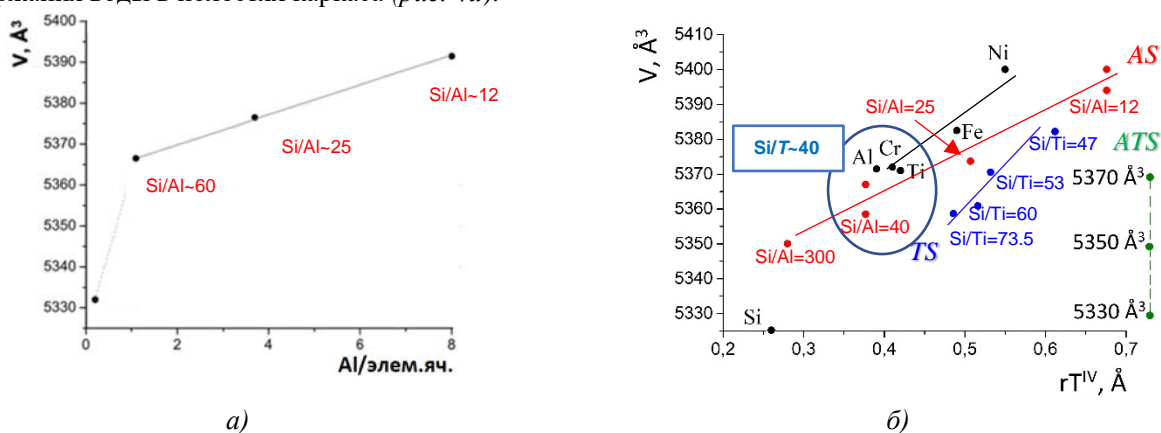


Рис. 2. Связь объема элементарной ячейки ( $V, \text{ \AA}^3$ ) с содержанием атомов Al, приходящегося на элементарную ячейку [2] (а) и с радиусом тетраэдрического иона ( $rT^{IV}$ ) (б) цеолита типа MFI. На рис. (б) показаны пределы изменения объема элементарной ячейки ATS. Эллипсом выделены цеолиты типа MFI с  $Si/T \sim 40$ .

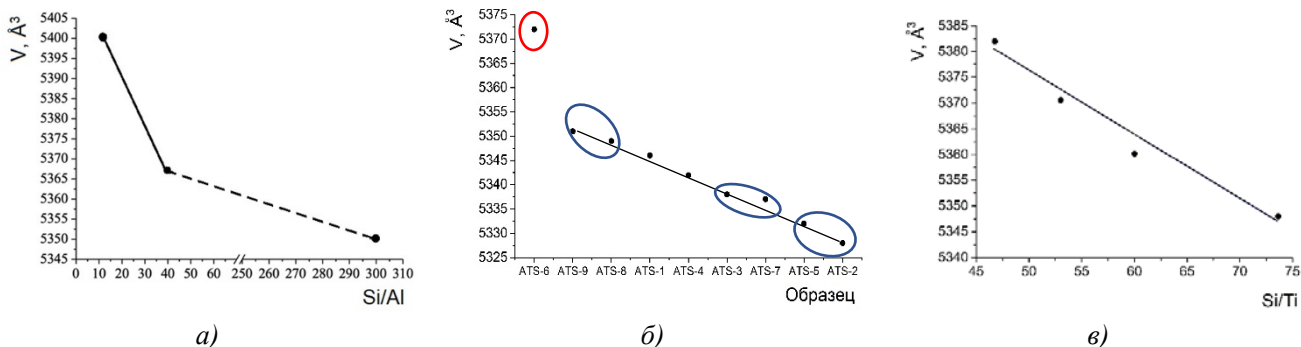


Рис. 3. Связь объема ячейки AS с  $Si/Al$  (а), расположение образцов ATS в порядке уменьшения объема ячейки (б), связь объема ячейки TS с  $Si/Ti$  (в)

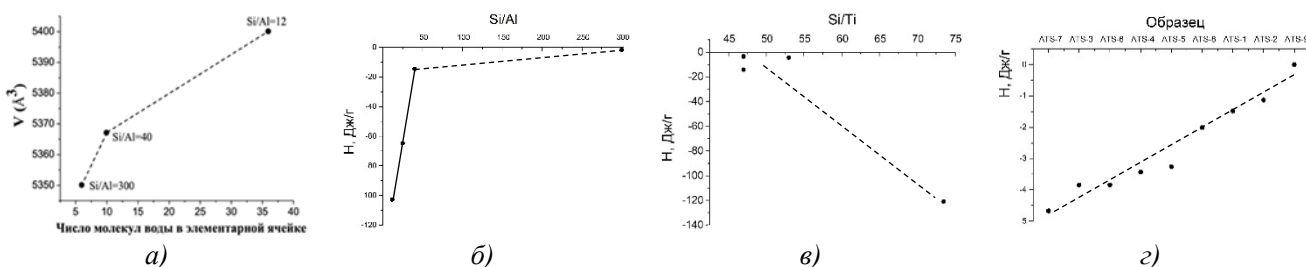


Рис. 4 Связь объема ячейки AS с содержанием воды в пустотах каркаса (по данным метода Ритвельда) [2] (а), величины теплоемкости  $H$ , Дж/г с содержанием цеолитной воды (ДСК) и силикатного модуля для AS (б) [2], TS (в) [4,5]; значение теплоемкости  $H$ , Дж/г для образцов ATS (з).

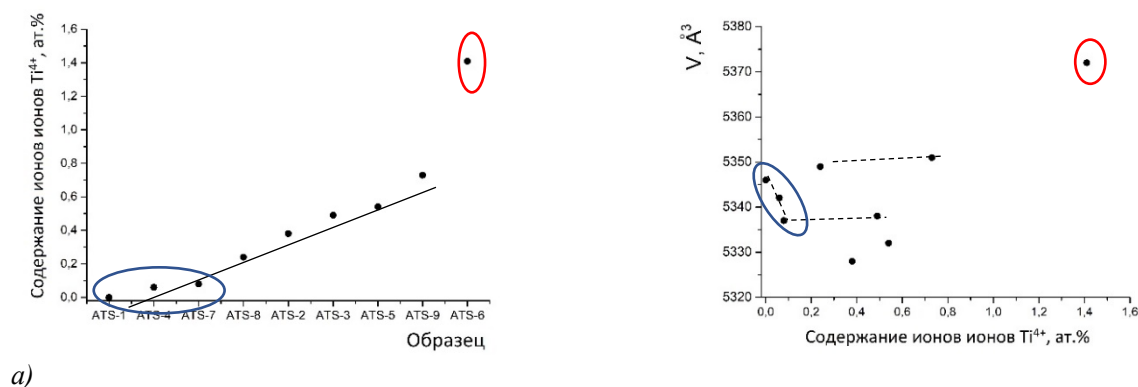
Практически одинаковые объемы ячейки ATS-9 и ATS-8, ATS-3 и ATS-7, ATS-5 и ATS-2 (табл. 1) предполагает их попарно примерно одинаковый полученный состав (рис. 3б), причем в случае ATS-2 и ATS-5 их составы близки к силикалиту (рис. 2).

На рис. 5 показано (метод РФЭС) изменение содержания ионов  $Ti^{4+}$  на поверхности и в приповерхностном слое (~5 нм) образцов ATS (содержание алюминия определено не было, вследствие его малой концентрации в анализируемом слое и неотличимости от шума) с самым большим количеством ионов  $Ti^{4+}$  в ATS-6 и несколько меньшим в ATS-9, что не согласуется с элементным составом этих образцов: 4.28 вес.% Ti и 4.98 вес.% Ti, соответственно (табл. 1). Ионы  $Ti^{4+}$  отсутствуют (с учетом чувствительности метода РФЭС) в ATS-1 и есть с очень малым содержанием в образцах ATS-4 и ATS-7, что практически соответствует элементному составу этих образцов: 0.05 вес.% Ti. (табл. 1). Причем, судя по объему элементарной ячейки (табл. 1), ионов  $Al^{3+}$  в ATS-1 должно быть больше, что согласуется с элементным составом. Одинаковые объемы ATS-8 и ATS-9, ATS-7 и ATS-3 (табл. 1) подтверждаются одинаковым содержанием ионов  $Ti^{4+}$  на поверхности

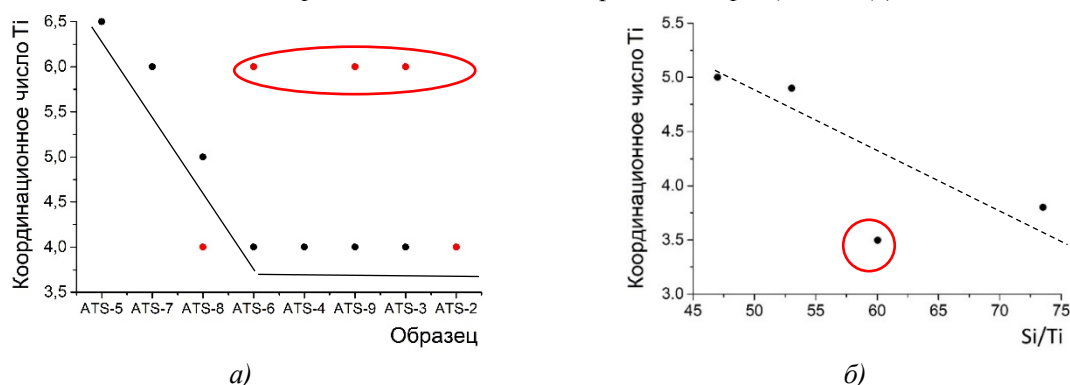
(рис. 5б), но с принципиально различными элементными составами (табл. 1): 1.21 вес.% Ti и 4.98 вес.% Ti, 0.05 вес.% Ti и 3.63 вес.% Ti, соответственно. Все эти факты говорят о несоответствии исходного состава ATS с полученным.

По данным электронографии в состав отдельных областей образцов ATS-1 и ATS-4, соответственно однофазного и неоднородного по данным рентгенографии, входят ионы калия (в большей степени в ATS-1) совместно с ионами алюминия и кислорода, вносимые прекурсорами (подобное наблюдалось для TS [6]), и отсутствуют (при учете чувствительности метода микроанализа) ионы титана. Эти данные не исключают истинное меньшее содержание ионов  $Al^{3+}$  в полученном ATS-1 по сравнению с исходным составом (аналогично для ATS-4) (табл. 1).

Данные XAS, обладающие большей чувствительностью по сравнению с другими рассматриваемыми методами (рис. 6), свидетельствуют о нахождении ионов  $Ti^{4+}$  во всех образцах, подтверждают наличие примесной фазы анатаза с координационным числом (КЧ) титана КЧ Ti=6 (XANES) в ATS-6, ATS-9, ATS-3 и КЧ Ti=4 в цеолитах ATS-6, ATS-4, ATS-9, ATS-3, ATS-2 (EXAFS) (рис. 6а).



а) б)  
 Рис. 5. Содержание ионов  $Ti^{4+}$  на поверхности образцов ATS (метод РФЭС) (а), связь объема ячейки с содержанием титана на поверхности образцов ATS (б)



а) б)  
 Рис. 6. Координационные числа (КЧ) в структуре цеолитов ATS (а) и TS (б); ● – EXAFS, ● – XANES

Определить координационное окружение ионов  $Ti^{4+}$  в ATS-1 и ATS-4 не удалось, вероятно, вследствие присутствия в образцах примесей с ионами калия, и связанное с этим «зашумление» спектров. Найденные КЧ Ti=6.5, 6, 5, соответственно в структурах однофазных (по данным рентгенографии) образцов ATS-5, ATS-7, ATS-8 (EXAFS) (рис. 6) можно также объяснить примесным анатазом в образцах, не

выявленным рентгенографическим методом. Аналогичное было установлено для цеолитов TS (рис. 6б), причем КЧ Ti=3.5 в TS обусловлено кислородными вакансиями в тетраэдрическом окружении ионов титана [6]. В локальном окружении ионов титана в структурах ATS подобного обнаружено не было (рис. 6а).

Образцы AS, ATS и TS отличаются морфологией: AS- сферы (Si/Al=40), сферы+практически

изометрические ограниченные частицы (Si/Al=25), вытянутые призмы (Si/Al=12, Si/Al=300); ATS-в основном, сферы+изометрические ограниченные частицы, за исключением ATS-2, в котором дополнительно есть удлиненные призмы; TS-сферы (Si/Ti=47), стержни + бесформенные частицы + практически изометрические ограниченные частицы (Si/Ti=60, Si/Ti=73.5). Величина удельной поверхности ( $S$ ,  $\text{м}^2/\text{г}$ ) обратно пропорциональна размеру частиц  $N$ ,  $\text{нм}=K_p/(\rho \times S) \times 10^9$  ( $\rho$ ,  $\text{г}/\text{см}^3$  — рентгеновская плотность цеолита,  $S$ ,  $\text{м}^2/\text{г}$  — удельная поверхность,  $K_p$  — фактор формы частиц: 6 — для сфер и кубов, 4 — для цилиндров и стержней; 2 — для плоских пластин [8]. Самая большая удельная

поверхность у AS с Si/Al=40 (рис. 7а) и TS с Si/Ti =47 и 53 (рис. 7в) со сферическими частицами размерами ~300-500 нм и ~150-200 нм, соответственно.

Наибольшая и наименьшая удельной поверхности (рис. 7б) соответственно у ATS-4 с размерами частиц ~100 нм и у ATS-2 наибольшими размерами удлиненных призм ~500 нм.

Методом Ритвельда найдено распределение ионов  $\text{Al}^{3+}$  [3] и  $\text{Ti}^{4+}$  [4-5] по кристаллографическим позициям структуры цеолитов типа MFI с максимальным содержанием соответственно ~0.3 (рис. 8а) и ~0.18 (рис. 8б) в конкретной позиции структуры (рис. 8в), что коррелирует с объемом элементарной ячейки (рис. 8).

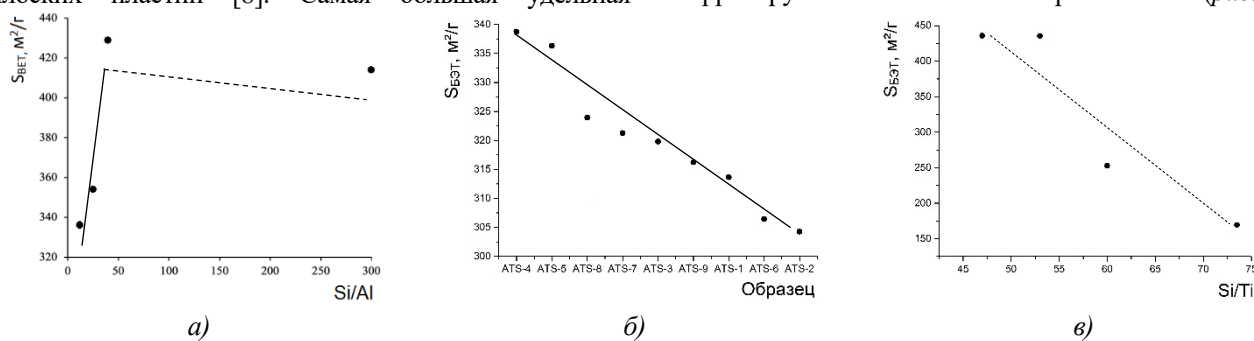


Рис.7 Связь величины удельной поверхности ( $S_{\text{BET}}, \text{м}^2/\text{г}$ ) AS с Si/Al [1] (а), изменение  $S_{\text{BET}}, \text{м}^2/\text{г}$  образцов ATS (б), связь  $S_{\text{BET}}, \text{м}^2/\text{г}$  TS с Si/Ti (в)

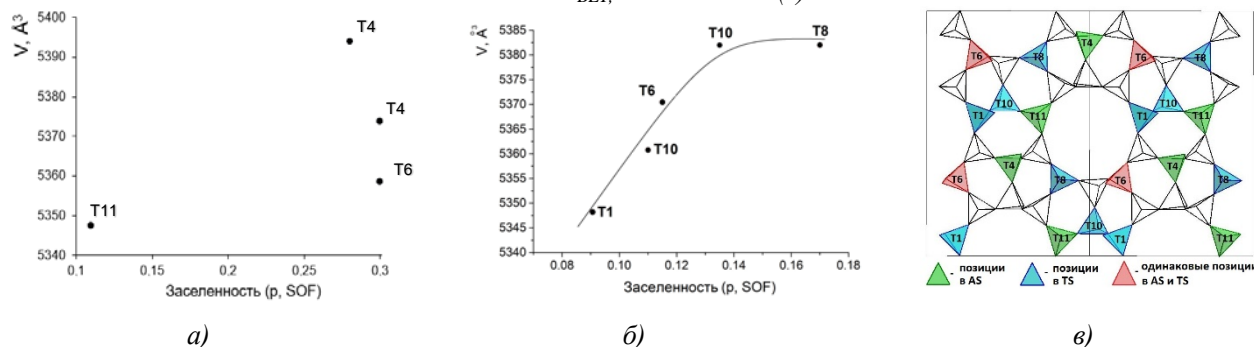


Рис.8 Связь объема элементарной ячейки с максимальным содержанием ( $p_{\text{max}}$ ) алюминия (а) и титана (б) в тетраэдрических позициях структур AS и TS (в)

Согласно данным рис. 8, наибольшее содержание примесных ионов в позициях  $\text{Si}^{4+}$  наблюдается в структуре AS (рис. 8а) по сравнению со структурой TS (рис. 8б), что подтверждается всеми полученными данными. Результаты проведенных исследований показывают отличие составов исходных образцов от полученных и констатируют необходимость их определения дифракционными методами, желательно использовать рентгенографию и электронографию, а также существенные различия в микроструктурных характеристиках.

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

#### Список литературы

1. Domoroshchina E., Kravchenko G., Kuz'micheva G., Markova E., Zhukova A., Pirutko L., Khramov E., Dorokhov A., Koroleva A. // Cat. Tod. – 2022. - V. 397–399. - P. 511-525.
2. Kuz'micheva G.M., Domoroshchina E.N., Kravchenko G.V. // Crystals. - 2021. – V.11(12) – P. 1451.
3. Domoroshchina E.N., Svetogorov R.D., Kuz'micheva G.M., Kravchenko G.V., Pirutko L.V.,

Zhukova A.I., Utenyshev A.N., Bozhenko K.V. // J Mater Sci. – 2023. – V.58 – P. 3934–3946.

4. 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. // Microporous and Mesoporous Materials. - 2021. - V.326 - Article 111377.

5. Kuzmicheva G., Chernyshev V., Kravchenko G., Pirutko L., Khramov E., Bruk L., Pastukhova Z., Kustov A., Kustov L. and Markova E. // Dalton Transactions. - 2022 - V.51 – P.3439 – 3451.

6. Kuz'micheva G., Kravchenko G., Pavlov I., Vasiliev A., Svetogorov R., Khramov E., Chumakov R., Pirutko L. // Materials Chemistry and Physics, - 2023. - V.306 – Article 128054.

7. Millini R., Previde Massara E., Perego G., Bellussi G. // J. Catal. – 1992. – V.137(2) – P. 497–503.

8. ISO 15901-3:2007 Pore Size Distribution and Porosity of Solid Materials by Mercury Porosimetry and Gas Adsorption — Part 3: Analysis of Micropores by Gas Adsorption.

УДК 538.91

Краснова В.В., Асваров А.Ш.

**Получение пористых слоев ZnO для сенсорных применений**

Краснова Валерия Владимировна – инженер; valeriya070707@inbox.ru;  
 Асваров Абил Шамсудинович – к.ф.-м.н.; старший научный сотрудник;  
 ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН  
 Россия, Москва, 119333, Ленинский проспект, д. 59

*Пористые пленки металлов и оксидов металлов привлекают все большее внимание как потенциальные материалы для использования в таких приложениях, как датчики, суперконденсаторы и батареи. В данной работе методом магнетронного сораспыления металлической и керамической мишеней на подложках был получен пористый композитный слой Zn-ZnO, из которого далее получали пористый нанокристаллический слой ZnO путем отжига на воздухе при 400°C. Проведен анализ морфологии и структурных свойств, полученных пористых слоистых объектов. Пористая структура слоя ZnO, полученного данным двухэтапным способом, делают его пригодным для использования в качестве активного слоя датчиков ультрафиолетового излучения.*

*Ключевые слова: оксид цинка, пористость, слой, распыление, окисление*

**Obtaining porous ZnO layers for sensor applications**

Krasnova V.V., Asvarov A.S.  
 FSRC «Crystallography and Photonics» of the RAS, Moscow, Russia

*Porous films of metals and metal oxides are attracting more and more attention. They are potential materials for use in applications such as sensors, supercapacitors, and batteries. In this work, a porous composite Zn-ZnO layer was obtained by magnetron co-sputtering of metal and ceramic targets on substrates, from which a porous nanocrystalline ZnO layer was further obtained by annealing in air at 400°C. The morphology and structural properties of the porous layered objects obtained are analyzed. The porous structure of the ZnO layer obtained by this two-step process makes it suitable for use as an active layer for ultraviolet radiation sensors.*

*Key words: zinc oxide, porosity, layer, spraying, oxidation*

**Введение**

Из-за своей развитой поверхности пористые слои металлов и их оксидов являются объектами многих исследований в связи с тем, что пористость часто открывает множество новых возможностей применения [1-4]. Например, высокопористые металлические слои с морфологией подобной морфологии глаза мотылька (moth-eye-surface) обладают высоким поглощением в широком диапазоне электромагнитного спектра [5-7]. Такие слои нашли применение во многих отраслях науки и техники: в качестве поглотителей солнечной энергии, радиационных теплообменников, электродов фотогальванических элементов и биосенсоров, при изготовлении камуфляжей [8-11]. В свою очередь, внедрение пористости в оксиды металлов также может придать им новые свойства и улучшенные характеристики во многих областях применения. В частности, пористые оксиды переходных металлов представляют интерес для каталитических применений, поскольку они обычно имеют несколько валентных состояний и могут легко образовывать окислительно-восстановительный цикл между высокой и низкой степенями окисления [12, 13], в то время как полупроводниковые оксиды металлов имеют большой потенциал для огромного количества областей применения (газо- и биосенсорика, фотодетектирование электромагнитного излучения, самоочищающиеся, гидро-, ледо-, олеофобные, антибликовые, антибактериальные и другие функциональные «умные» покрытия) [14-21].

Среди многочисленных пористых оксидных материалов, доступный оксид цинка привлекает интерес многих исследовательских групп из-за уникального сочетания в нем электрофизических и оптических свойств, многообразия его морфологических форм и простоты методик его получения (методы физического и химического осаждения (PVD, CVD, методы «мокрой химии», твердофазный синтез и т.д.) [21]. Кроме того, электрофизические и оптические свойства ZnO зачастую определяются, как технологией его получения, так и состоянием его поверхности.

Хотя синтез пористых структур ZnO различными вариациями метода «мокрой химии» рассматривается многими, как один из самых эффективных и простых низкотемпературных методов для крупномасштабных приложений, к настоящему моменту задача прецизионный контроль и управление архитектурой получаемых наноструктур ZnO все еще не решена [17]. На наш взгляд, двухэтапный подход для синтеза пористых структур на основе ZnO, заключающийся в предварительном формировании на подложке пористого металлического осадка методом магнетронного распыления с последующем окислением данного осадка при относительно низких температурах, является наименее затратным и наиболее простым с точки зрения контроля процесса [22]. Здесь важно также отметить, что оба этапа данной методики хорошо совместимы со стандартными процессами полупроводникового производства.

Механизмы магнетронного осаждения пористых слоев Zn достаточно хорошо изучены [23–25]. Также было показано, что использование очень мягких условий отжига пористых слоев Zn с точки зрения его продолжительности и температуры позволяет получать в результате слои ZnO, пористость которых близка к пористости исходного цинкового слоя [23,25,26]. Ряд авторов также продемонстрировал, что небольшая добавка кислорода на этапе формирования металлического пористого слоя, приводит к формированию композитных пористых слоев Zn-ZnO с конфигурацией «ядро-оболочка» [22,24,25]. В пористых композитных слоях наблюдалась изотропная форма зерен и улучшенная адгезия слоя. При последующем отжиге отмечался факт формирования оксидной фазы при меньших температурах.

В данной работе представлены результаты исследования процесса получения пористых слоев на основе ZnO путем отжига на воздухе композитного слоя Zn-ZnO, который в свою очередь был получен путем магнетронного сораспыления металлической мишени Zn и керамической мишени ZnO.

#### Экспериментальная часть

Пористые композитные слои Zn-ZnO были получены на установке магнетронного распыления «VSE-PVD-Desk-Pro» (г. Новосибирск, Россия) с использованием методики сораспыления металлической и керамической мишеней. Металлическая мишень Zn диаметром 75 мм и чистотой 4N распылялась в среднечастотном режиме при подводимой мощности 200 Вт. Вторая мишень из оксида цинка, легированного галлием (3 ат.%), распылялась в высокочастотном режиме при подводимой мощности 50 Вт. Распыление проводилось в среде чистого Ag (чистота 5N) при давлении 2 Па. Подложка, закрепленная на ненагреваемом подложкодержателе, периодически и последовательно проходила над зонами распыления мишеней на расстоянии 12 см.

Последующее термическое окисление композитных слоев осуществлялось в трубчатой мишени (Nabertherm, Германия) на воздухе при температурах до 400°C.

Морфологию поверхности, фазовый и химический состав, а также микроструктуру исходного композитного Zn-ZnO слоя и окисленных ZnO слоев исследовались с использованием стандартного набора аналитических методик: растровой электронной микроскопии (РЭМ, прибор FIB/SEM Quanta 200 3D, FEI, США), энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (ЭДР, прибор INCA Energy 250, Oxford, Великобритания), порошковой рентгеновской дифракции (XRD, X'PERT PRO MPD, PANalytical, США).

#### Результаты и их обсуждение

При реализации сенсора на основе пористого слоя необходимо найти следующий компромисс. Большая пористость чувствительного пористого слоя подразумевает большую площадь адсорбции и,

следовательно, большую чувствительность. Тем не менее, слишком высокая пористость чувствительного слоя обычно приводит к его слабой адгезии к подложке, что в случае использования в качестве подложки пьезоэлектрических кварцевых пластин (для создания датчиков резонансного типа) может в конечном итоге сказаться на стабильности и надежности конечного устройства из-за разрушения и отслоения чувствительного пористого слоя [25,27,28].

Как уже отмечалось выше, пористый слой Zn, полученный путем распыления мишени Zn в инертной среде Ag, обладает высокой пористостью, но при этом демонстрирует слабую адгезию и низкую механическую надежность, что обусловлено микроструктурой металлического слоя. На рисунке 1, в качестве примера, показана РЭМ-микрофотография слоя Zn, полученного нами при включенном магнетроне с цинковой мишенью и выключенном втором магнетроне. Слой представляет собой «губку» из нитевидных нанокристаллов Zn. Очевидно, что такая микроструктура будет демонстрировать низкую механическую прочность.

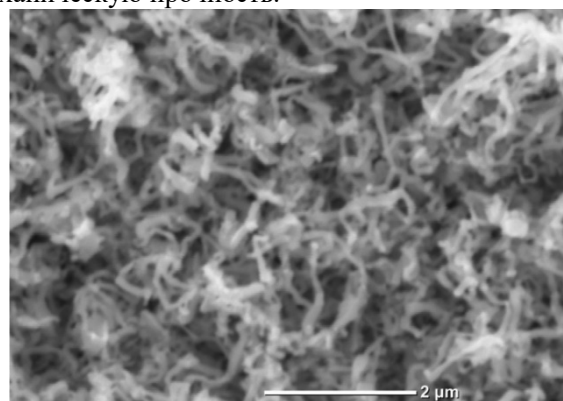


Рис. 1. РЭМ-микрофотография поверхности пористого слоя Zn.

Согласно работам [25, 29], адгезия и механическая прочность формируемых Zn-содержащих пористых слоев могут быть улучшены путем добавления в состав рабочего газа небольшого количества кислорода. В свою очередь, с целью уйти от реактивного распыления цинковой мишени мы в эксперименте использовали методику совместного распыления металлической Zn и керамической ZnO:Ga мишеней в среде чистого Ag. Распыляемая керамическая мишень была поставщиком кислорода в систему, при этом количество вводимого кислорода легко могло контролироваться соотношением мощностей, подводимых к мишеням для их распыления.

На рисунке 2а приведен внешний вид подложки с нанесенным пористым композитным слоем Zn-ZnO. Можно видеть, что данный слой имеет черный матовый цвет, являющийся признаком сильно развитой поверхности. Согласно данным рентгенофазового анализа, осажденный слой – двухфазный (рис. 2б). На представленном XRD-спектре присутствуют рефлексы, соответствующие отражениям от кристаллографических плоскостей гексагональной фазы Zn (JCPDS карточка №87-0713)

и менее интенсивные рефлексы, соответствующие кристаллической фазе ZnO (JCPDS карточка №89-1397). Значительно более широкая форма рефлексов фазы ZnO по сравнению с формой рефлексов фазы Zn свидетельствует о том, что кристаллиты Zn имеют больший средний размер, чем кристаллиты фазы ZnO. В целом, соотношение интенсивностей рефлексов фаз Zn и ZnO соответствует технологическим условиям осаждения композитного слоя Zn-ZnO, при которых мощность, подводимая к цинковой мишени (200 Вт) была в разы больше мощности распыления оксидной мишени (50 Вт).

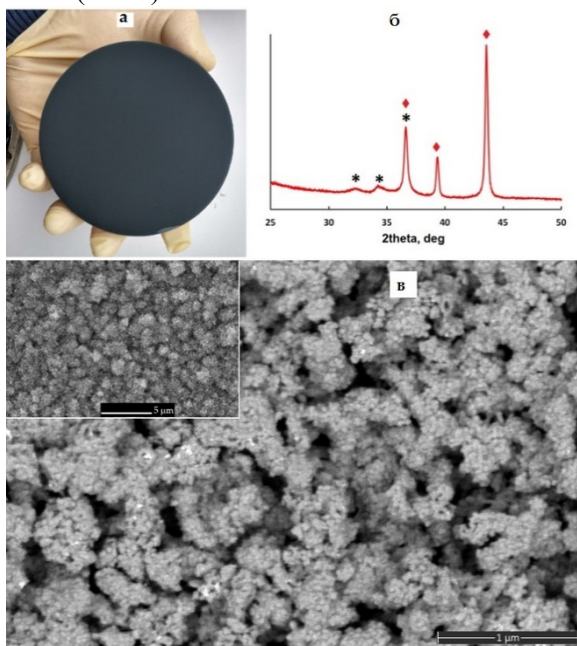


Рис. 2. Внешний вид (а), участок XRD-спектра (б) и микрофотография поверхности композитного слоя Zn-ZnO. На вставке микрофотографии показана морфология поверхности образца при меньшем увеличении.

Результаты исследования методом РЭМ морфологии поверхности матового черного композитного слоя при малом и большом увеличении приведены на рисунке 2в. Можно видеть, что в случае осаждения композитного слоя Zn-ZnO сораспылением, морфология существенно изменяется по сравнению с морфологией слоя чистого цинка. При сораспылении на подложке формируется пористая структура, поверхность которой напоминает морфологию цветной капусты. Структура образована агломератами со средним размером ~ 1 мкм, которые в свою очередь, состоят из плотно упакованных нанозерен, имеющих размер в диапазоне 20–60 нм.

Далее был изучен процесс трансформации слоистого композита Zn-ZnO в оксидное состояние под действием отжигов на воздухе (рис. 3). В ходе отжига на воздухе исходный черный цвет композитного образца с ростом температуры отжига менялся через матово-желтый до матово-молочного цвета. Уменьшение желтого оттенка наблюдалось как с увеличением температуры отжига до 400°C, так и при увеличении длительности температурной

выдержки (рис. 3а). В соответствии с данным рентгенофазового анализа, наблюдаемая цветовая трансформация была обусловлена окислением металлической фазы в композитном слое. (рис. 3б). В результате часового отжига при 300°C в слое еще частично сохранялась фаза металла, т.к. на XRD-спектре помимо рефлексов, соответствующих фазе ZnO, еще присутствовали рефлексы фазы Zn, тогда как при увеличении температуры отжига до 400°C даже при более короткой длительности отжига (30 минут) в образце рефлексы металлической фазы уже не детектировались. Увеличение времени выдержки при 400°C приводило к некоторому сужению рефлексов фазы ZnO, что может свидетельствовать о росте кристаллитов ZnO и снижению напряжений в них. Средний размер кристаллитов ZnO в данном образце, оцененный по методике Селякова-Шеррера [30] по характеристикам наиболее интенсивного рефлекса 101 ZnO, составил 40 нм. Анализ химического состава данного образца подтвердил присутствие в нем главных компонентов Zn и O. Пики на ЭДР-спектре, соответствующие Ga и Si, можно объяснить наличием Ga в составе распыляемой керамической мишени и сигналом от подложки, соответственно. Хотя ЭДР микроанализ показал некоторый избыток Zn относительно кислорода (рис. 3в) опыты с отжигом при более высокой температуре (> 400°C) не проводились, т.к. известно, что с повышением температуры ускоряется рекристаллизационный рост нанокристаллитов ZnO, что может иметь результатом ухудшение пористой структуры. Из данных ЭДР микроанализа также можно примерно оценить мольные доли металлической и оксидной фаз в исходном композитном слое Zn-ZnO. Поскольку соотношение Zn/Ga в пористой структуре было в 8 раз больше, чем соотношение Zn/Ga в используемой керамической мишени ZnO(3 ат.% Ga), то можно предположить, что в результате сораспыления формировался слой состоящий из 7 частей металлической фазы Zn и одной части оксидной фазы.

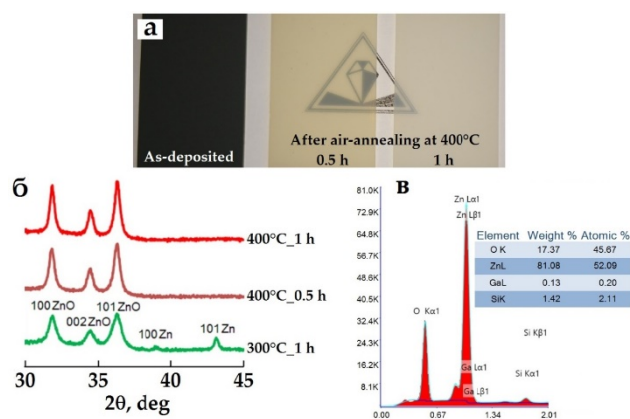


Рис. 3. Фотография композитного слоя до и после отжига при 400°C (а), XDR-спектры пористого слоя после отжигов при различных температурах и временах отжига (б), данные ЭДР микроанализа пористого образца, отожженного при 400°C в течение 1 часа.



На рисунке 4 представлена микрофотография поверхности пористого слоя ZnO, полученного при часовом отжиге пористого композитного слоя Zn-ZnO при 400°C. Можно видеть, что образец после отжига характеризуется разветвленной пористой наноструктурой. При сравнении морфологии исходного слоя Zn-ZnO (рис. 2в) и финального слоя ZnO наблюдается некоторое увеличение среднего размера агрегированных нанозерен, образующих разветвленную сеть открытых пор.

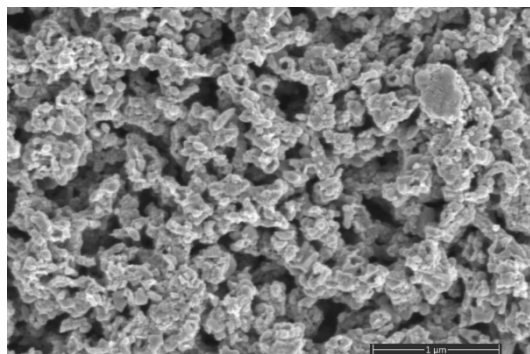


Рис. 4. РЭМ-микрофотография поверхности пористого образца, отожженного при 400°C в течение 1 часа.

Таким образом, в результате выполненных исследований была оптимизирована методика получения пористых слоистых структур на основе ZnO. Продемонстрировано, что при магнетронном сораспылении металлической мишени Zn и керамической мишени ZnO на неподогреваемой подложке формируется композитный нанокристаллический слой Zn-ZnO с открытой пористостью. Отжиг данной композитной структуры на воздухе при 400°C в течение 1 ч приводит к полному окислению металлической компоненты слоя, при этом пористая исходная структура сохраняется.

Важно также отметить, что температурные режимы получения пористого слоя ZnO в нашем эксперименте не превышали температуру необратимого фазового перехода для  $\alpha$ -кварца, равной 573 °C [31], что позволяет в дальнейшем использовать полученные результаты при создании сенсорных структур резонансного типа на основе пьезоэлектрических кварцевых пластин с нанесенным чувствительным пористым слоем ZnO [32-33].

*Работа выполнена в рамках Государственного задания ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН*

#### Список литературы

- Huang A. et al. A review of recent applications of porous metals and metal oxide in energy storage, sensing and catalysis // *J. Mater. Sci.* 2019. V. 54. P. 949–973.
- Hassan I.U. et al. A review on recent advances in hierarchically porous metal and metal oxide nanostructures as electrode materials for supercapacitors

and non-enzymatic glucose sensors // *J. of Saudi Chem. Soc.* 2021. V. 25. P. 101-228.

- Wu F., Bai J., Feng J., Xiong S. Porous mixed metal oxides: design, formation mechanism, and application in lithium-ion batteries // *Nanoscale.* 2015. V. 7. N. 41. P. 17211–17230.

- Korotcenkov G., Tolstoy V.P., Current Trends in Nanomaterials for Metal Oxide-Based Conductometric Gas Sensors: Advantages and Limitations—Part 2: Porous 2D Nanomaterials // *Nanomaterials.* 2023. V. 13. P. 237.

- Vitrey A. et al. Fabrication of black-gold coatings by glancing angle deposition with sputtering // *Beilstein J. of Nanotechnol.* 2017. V. 8. P. 434–439.

- Melikhova O. et al. Microstructure and Nanoscopic Porosity in Black Pd Films // *Acta Physica Polonica A.* 2020. V. 137. N. 2. P. 222–226.

- Hruška P., More-Chevalier J., Novotný M. et al. Effect of roughness and nanoporosity on optical properties of black and reflective Al films prepared by magnetron sputtering // *J. Alloys Compd.* 2021. V. 872. P. 159744.

- Zhao W. et al. Moth-eye-inspired texturing surfaces enabled self-cleaning aluminum to achieve photothermal anti-icing // *Opt. Laser Technol.* 2021. V. 141. P. 107115.

- More-Chevalier J. et al. Black aluminum-coated Pt/Pb(Zr<sub>0.56</sub>Ti<sub>0.44</sub>)O<sub>3</sub>/Pt thin film structures for pyroelectric energy harvesting from a light source // *J. Appl. Phys.* 2019. V. 126. P. 214501.

- Kim S.-J. Generation of highly integrated multiple vivid colours using a three-dimensional broadband perfect absorber // *Sci. Rep.* 2019. V. 9. P. 14859.

- Alazzam A. Fabrication of Porous Gold Film Using Graphene Oxide as a Sacrificial Layer // *Materials* 2019. V. 12. P. 2305.

- Jiang D. et al. Synergistically Integrating Nickel Porous Nanosheets with 5d Transition Metal Oxides Enabling Efficient Electrocatalytic Overall Water Splitting // *Inorg. Chem.* 2021. V. 60. P. 8189–8199.

- Tahir A. et al. Roles of Metal Oxide Nanostructure-Based Substrates in Sustainable Electrochemical Water Splitting: Recent Development and Future Perspective // *ACS Applied Nano Materials.* 2023. V. 6. P. 1631-1647.

- Park J.Y. et al. Surface-area-controlled synthesis of porous TiO<sub>2</sub> thin films for gas-sensing applications // *Nanotechnology.* 2017. V. 28. P. 095502.

- Gupta P.K., Khan Z.H., Solanki P.R. One-Step Electrodeposited Porous ZnO Thin Film Based Immunosensor for Detection of Vibrio cholerae Toxin // *J. Electrochem. Soc.* 2016. V. 163. P. B309.

- Li H. et al. Tailoring acidic microenvironments for carbon-efficient CO<sub>2</sub> electrolysis over a Ni–N–C catalyst in a membrane electrode assembly electrolyzer // *Energy Environ. Sci.* 2023. V. 16. P. 1502–1510.

- Qin L. et al. Economic Friendly ZnO-Based UV Sensors Using Hydrothermal Growth: A Review // *Materials* 2021. V. 14. P. 4083.

18. Zeng J. et al. Strong Amphiphobic Porous Films with Oily-self-cleaning Property beyond Nature // *Chem. Lett.* 2014. V. 43. P. 1566–1568.
19. Muslimov A.E., Gadzhiev M.K., Kanevsky V.M. Influence of Plasma Treatment Parameters on the Structural-Phase Composition, Hardness, Moisture-Resistance, and Raman-Enhancement Properties of Nitrogen-Containing Titanium Dioxide // *Materials.* 2022. V. 15. 8514.
20. Choi K. et al. Antireflective Transparent Conductive Oxide Film Based on a Tapered Porous Nanostructure // *Micromachines.* 2020. V. 11. 206.
21. Laurenti M., Cauda V. Porous Zinc Oxide Thin Films: Synthesis Approaches and Applications // *Coatings.* 2018. V. 8. 67.
22. Li L., Gao W., Reeves R.J. Zinc oxide films by thermal oxidation of zinc thin films // *Surf. Coat. Technol.* 2005. V. 198. P. 319–323.
23. Gazia R. et al. An easy method for the room-temperature growth of spongelike nanostructured Zn films as initial step for the fabrication of nanostructured ZnO // *Thin Solid Films.* 2012. V. 524. P. 107–112.
24. Abduev A.K. Gas-phase clusterization of zinc during magnetron sputtering // *Crystallogr. Rep.* 2017. V. 62. P. 133–138.
25. Park S.-Y. et al. Fabrication of Highly Porous and Pure Zinc Oxide Films Using Modified DC Magnetron Sputtering and Post-Oxidation // *Materials.* 2021. V. 14. 6112.
26. Asvarov A.S. et al. UV-Sensitive Porous ZnO-Based Nanocrystalline Films // *Crystallogr. Rep.* 2018. V. 63. P. 994–997.
27. Addabbo T. et al. Quartz crystal microbalance sensors based on TiO<sub>2</sub> nanoparticles for gas sensing // *IEEE I2MTC 2017. Turin. Italy.* 2017. P. 1-6.
28. Romanova M. et al. Thermal Stability of Black Aluminum Films and Growth of Aluminum Nanowires from Mechanical Defects on the Film Surface during Annealing // *PSSb.* 2022. V. 259. 2100467.
29. Borysiewicz M.A. From porous to dense thin ZnO films through reactive DC sputter deposition onto Si (100) substrates // *PSSa.* 2012. V. 209. P. 2463-2469.
30. Klug, H.P.; Alexander, L.E. *X-Ray Diffraction Procedures* // 2nd Ed. John Wiley & Sons Inc. USA. 1974. P. 687-703.
31. Roshchupkin D., Redkin A., Emelin E., Sakharov S. Ultraviolet Radiation Sensor Based on ZnO Nanorods/La<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>SiO<sub>14</sub> Microbalance // *Sensors.* 2021. V. 21. 4170.
32. Ma X.-S. et al. Electrospun zinc oxide nanofibers for UV sensing with quartz crystal microbalance technique // *Int. J. Mod. Phys. B.* 2021. V. 35. 2150042.
33. Seeneevassen S., Kashan M.A.M., Lim Y.M., Ramakrishnan N. Quartz Crystal Microbalance Based UVA and UVC Sensor // *IEEE Sensor Journal* 2022. V. 22. P. 10454–10458.

УДК 544.016.2

Куваева О.Н., Люкин С.А., Соломатина В.А., Зыкова С.С., Барканов А.Д., Аветисов И.Х.

**Исследование фазовых равновесий в системе Zn-Te-O**

Куваева Ольга Николаевна, студент 4 курса бакалавриата кафедры химии и технологии кристаллов;  
 Люкин Степан Александрович, студент 3 курса бакалавриата кафедры химии и технологии кристаллов;  
 Соломатина Виктория Алексеевна, студент 1 курса магистратуры кафедры химии и технологии кристаллов,  
[vika\\_soloma@mail.ru](mailto:vika_soloma@mail.ru);

Зыкова Софья Сергеевна, студент 1 курса магистратуры кафедры химии и технологии кристаллов;  
 Барканов Артем Денисович, аспирант кафедры химии и технологии кристаллов, [artem\\_barkanov@bk.ru](mailto:artem_barkanov@bk.ru);  
 Аветисов Игорь Христофорович, д.х.н., профессор, заведующий кафедрой химии и технологии кристаллов.  
 Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125047, Москва, Миусская площадь, дом 9

*С помощью техники графической термодинамики была впервые построена T-x-y диаграмма тройной системы Zn-Te-O. С целью уточнения положения моновариантных равновесий при температуре 823K были выбраны соответствующие им точки. Синтезирована высокочистая шихта и подготовлены двойные ампулы с минимальным свободным объемом для проведения экспериментов. В ходе работы исследовано T-x сечение в рамках выбранной температуры и уточнено 6 моновариантных равновесий. Продемонстрировано, что соединение  $Zn_2Te_3O_8$  смещено в область недостатка кислорода.*

*Ключевые слова: фазовые диаграммы, цинк, теллур, кислород, моновариантные равновесия.*

**Investigation of phase equilibrium in the Zn-Te-O system**

Kuvaeva O.N., Lukin S.A., Solomatina V.A., Zyкова S.S., Barkanov A.D., Avetisov I.Ch.

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

*Using the technique of graphical thermodynamics, the T-x-y diagram of the Zn-Te-O ternary system was first constructed. In order to clarify the position of monovariant equilibria at a temperature of 823K, the points corresponding to them were chosen. A high-purity mixture was synthesized and double ampoules with a minimum free volume were prepared for experiments. In the course of the work, the T-x cross section was studied within the framework of the chosen temperature and 6 monovariant equilibria were refined. It has been demonstrated that the  $Zn_2Te_3O_8$  compound is shifted to the region of oxygen deficiency.*

*Keywords: phase diagrams, zinc, tellurium, oxygen, monovariant equilibria.*

Тройная система Zn-Te-O, по литературным данным, содержит два тройных соединения:  $ZnTeO_3$  и  $Zn_2Te_3O_8$ . На данный момент есть данные об успешных экспериментах по выращиванию кристалла состава  $ZnTeO_3$  модифицированным методом Бриджмена. [1] Однако, качество кристалла, по замечаниям авторов, является неудовлетворительным для проведения спектральных исследований. Соединение  $Zn_2Te_3O_8$  является многообещающим диэлектрическим материалом для низкотемпературной керамики [2]. В связи с чем построение фазовой диаграммы этой тройной системы является важным фундаментальным исследованием, позволяющим осуществлять подбор условий для получения интересующих соединений.

С целью исследования диаграммы были построены ее изотермические сечения при температурах, где происходят изменения в состоянии системы Zn-Te-O. При анализе была использована техника графической термодинамики [3]. Схема построения теоретических изотермических сечений T-x-y включает в себя треугольник Гиббса с отложенными по его граням T-x проекциями бинарных систем (без учета линии пара).

Тройную диаграмму проверяли путем отжига в печи двойных ампул при температуре 823 К (550 °С). В качестве навески использовали высокочистые реактивы, а именно: металлический цинк (ЦВ00), оксид цинка, очищенный раствором методом, 99.999 мас.% [4], парателлурит и теллур, очищенных

методом сублимации в вакууме [5]. Использование высокочистых реактивов для проверки фазовых равновесий является важной частью эксперимента, поскольку позволяет исключить влияние металлических примесей на фазовые равновесия.

Процесс проводился в двойных запаянных ампулах из кварцевого стекла, схематично представленных на рис. 1.

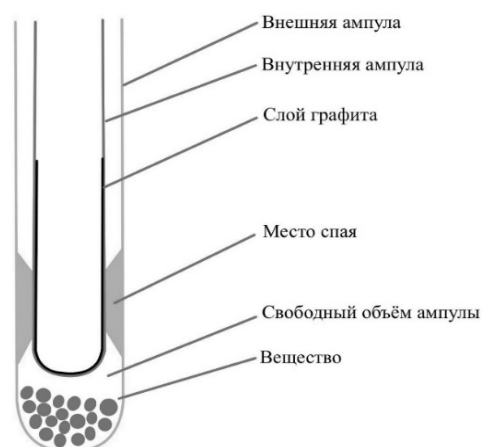


Рис. 1. Схематическое изображение двойной ампулы для проведения эксперимента

Для проведения процесса с использованием высокочистых реактивов необходима тщательная подготовка ампул. Первичные загрязнения удаляли механической чисткой внешних и внутренних стенок ампул ёршиком с использованием ПАВ. Далее промывали водопроводной водой до удаления мыльных следов, затем многократно бидистиллированной водой. Для более полной очистки, ампулы наполняли особо чистой азотной кислотой (ОСЧ 18-4 ГОСТ 11125-84) и нагревали на водяной бане с последующей выдержкой в течение 20-25 минут. После этого повторно промывали бидистиллированной водой не менее 5 раз.

Ампулы высушивали, далее проводили «полирующий» отжиг с помощью кислород-пропановой горелки с предварительным подключением ампулы к вакуумному посту. Давление остаточных газов не выше  $10^{-2}$  Па. Внутреннюю поверхность ампулы графитизировали пиролизом ацетона марки «ОСЧ» (СТП ТУ СОМР 2-001-06), что позволяло предотвратить диффузию кислорода через стенки ампулы и сжимание внутренней ампулы при дальнейшей обработке.

Исходную навеску вещества взвешивали на аналитических весах, после чего помещали в ступку и перетирали до образования однородного порошка. Загрузку в ампулы осуществляли с помощью кварцевой воронки с вытянутым носиком. Процесс подготовки воронки аналогичный процессу подготовки ампул, минуя «полирующий» отжиг. После загрузки вещества двойная ампула подключалась к вакуумному посту, где запаивалась при давлении остаточных газов не более  $10^{-3}$  Па. Конструкция двойной ампулы позволяет сократить свободный объем в области проведения синтеза.

Запаянная ампула помещалась в резистивную печь и нагревалась со скоростью  $50\text{ }^\circ\text{C}/\text{час}$  до заданной

температуры. Выдерживалась при температуре 823 К ( $550\text{ }^\circ\text{C}$ ) в течение 3 недель.

После проведения синтеза производился процесс закалки высокотемпературного равновесия, путем резкого опускания ампулы в большой объем холодной воды. После ампула вскрывалась, полученный препарат перетирался в ступке до однородного порошка. Структуру полученных образцов исследовали рентгенофазовым методом (РФА) на дифрактометре Equinox 2000 ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение,  $\lambda = 1,54060\text{ \AA}$ ).

В ходе работы было исследовано 1 изотермическое сечение T-x-у проекции P-T-x-у диаграммы системы Zn-Te-O при температуре 820 К (рисунок 2). Были уточнены 6 моновариантных равновесий.

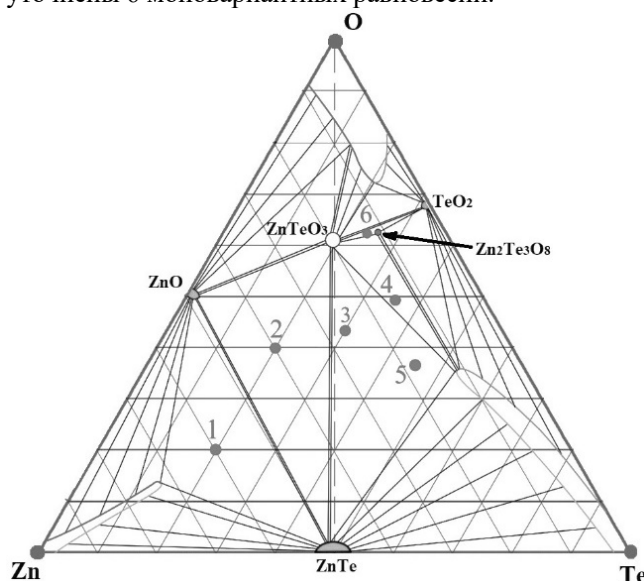


Рис. 2. Изотермическое сечение трехкомпонентной системы Zn-Te-O при  $T=823\text{ K}$ .

Результаты исследований представлены в таблице 1.

Таблица 1. Фазовый состав гетерофазных смесей после отжига при 823 К в условиях заданных моновариантных равновесий.

№	Равновесие	Состав мол. %			Состав шихты	Фазовый состав
		Zn	Te	O		
1	$\text{S}_{\text{ZnO}}\text{-S}_{\text{ZnTe}}\text{-L-V}$	60	20	20	Zn, Te, $\text{TeO}_2$	ZnO, ZnTe
1	$\text{S}_{\text{ZnO}}\text{-S}_{\text{ZnTe}}\text{-L-V}$	60	20	20	Zn, Te, $\text{TeO}_2$ , ZnO	ZnO, ZnTe, Te
2	$\text{S}_{\text{ZnO}}\text{-S}_{\text{ZnTe}}\text{-S}_{\text{ZnTeO}_3}$	40	20	40	Te, ZnO	$\text{TeO}_2$ , ZnO, ZnTe
3	$\text{S}_{\text{ZnTe}}\text{-S}_{\text{Zn}_2\text{Te}_3\text{O}_8}\text{-L-V}$	27	30	43	Zn, Te, $\text{TeO}_2$ , ZnO	$\text{ZnTeO}_3$ , Te, ZnO, ZnTe
4	$\text{S}_{\text{Zn}_2\text{Te}_3\text{O}_8}\text{-S}_{\text{ZnTeO}_3}\text{-L-V}$	18	36	46	ZnO, Te, $\text{TeO}_2$	$\text{ZnTeO}_3$ , $\text{Zn}_2\text{Te}_3\text{O}_8$ , Te
5	$\text{S}_{\text{ZnTe}}\text{-S}_{\text{Zn}_2\text{Te}_3\text{O}_8}\text{-L-V}$	17	46	37	ZnO, Te, $\text{TeO}_2$	$\text{ZnTeO}_3$ , Te, ZnO
6	$\text{S}_{\text{Zn}_2\text{Te}_3\text{O}_8}\text{-S}_{\text{ZnTeO}_3}\text{-S}_{\text{TeO}_2}\text{-L}$	13	25	62	Zn, ZnO, $\text{TeO}_2$	$\text{ZnTeO}_3$ , $\text{Zn}_2\text{Te}_3\text{O}_8$

По данным таблицы 1 наглядно видно, что при проведении эксперимента с проверкой моновариантного равновесия №1 результаты получились одинаковыми даже при разных исходных навесках. По предварительной теории равновесия №3 и №5 находились в различных моновариантных

треугольниках. Однако, после проведения эксперимента и сравнения результатов рентгенофазового анализа (рис. 3) стало очевидно, что эти два равновесия одинаковы и лежат в одном моновариантном треугольнике.

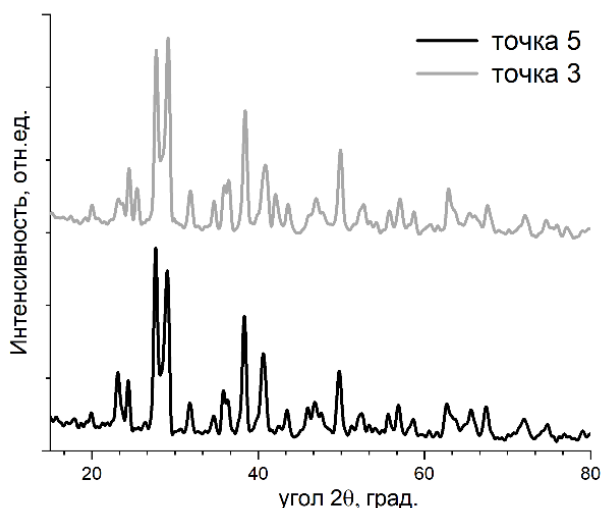


Рис. 3. Рентгенограмма образцов, синтезированных в условиях моновариантных равновесий №3 и №5.

У второго моновариантного равновесия наблюдается начало образования искомым продуктов, однако, синтез не проходит полностью. Вероятно, это связано с малым количеством времени выдержки для твердофазного синтеза, а также в отсутствии механического перемешивания во время проведения эксперимента.

Моновариантное равновесие №4, так же, как и моновариантное равновесие №6 подтвердили теорию, что соединение  $Zn_2Te_3O_8$  лежит в области недостатка кислорода.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания по проекту FFZZ-2022-0012.*

#### Список литературы

1. Nawash J. M., Lynn K. G.  $ZnTeO_3$  crystal growth by a modified Bridgman technique // *Materials Research Bulletin*. 2014. V. 60. P. 819-823.
2. Subodh G., Sebastian M.T. Glass-Free  $Zn_2Te_3O_8$  Microwave Ceramic for LTCC Applications // *J. Am. Ceram. Soc.* V. 90. No. 7. P.2266-2268.
3. Pelton A.D. Thermodynamics and Phase Diagrams // *Physical Metallurgy*. 2014. P. 203-303.
4. Соломатина В.А. Получение высокочистого оксида цинка для технологий фотоники/Соломатина В.А., Гришечкин М.Б., Зыкова М.П., Аветисов И.Х. // *Цветные металлы*. 2022. Т.9. №.957. С. 39-43.
5. Sukhanova E., Grishechkin M., Dovnarovich A. Synthesis of high pure crystalline paratellurite by chemical combustion reaction // *Journal of Alloys and Compounds*. 2021. V. 855. No. 157510. P.1-12.

УДК 532.6:544.2/7: 54-14/-16: 548.3/5

Кулишов А.А., Лясникова М.С., Юрасик Г.А., Постников В.А., Каракаш А.И., Волошин А.Э.

### Оптические и сцинтилляционные свойства кристалла *транс*-стильбена

Кулишов Артем Андреевич - кандидат физико – математических наук, младший научный сотрудник;  
[kulishov.a@crys.ras.ru](mailto:kulishov.a@crys.ras.ru)

Лясникова Мария Сергеевна - младший научный сотрудник

Юрасик Георгий Анатольевич - младший научный сотрудник

Постников Валерий Анатольевич – кандидат химических наук, старший научный сотрудник

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, Ленинский проспект, д. 59;

Каракаш Александр Иванович – кандидат физико – математических наук, ведущий научный сотрудник НПП «Доза»,

Россия, г. Москва, Зеленоград, 124498, Георгиевский проспект, д. 5

*В работе представлены результаты исследования оптико-люминесцентных и сцинтилляционных свойств выращенных из раствора монокристаллов транс-стильбена с целью использования их в качестве элемента сцинтилляционного детектора.*

*Ключевые слова: транс-стильбен, рост кристаллов, растворы, органические монокристаллы, органические сцинтилляторы.*

### Optical and scintillation properties of *trans*-stilbene crystal

Kulishov A. A.<sup>1</sup>, Lyasnikova M. S.<sup>1</sup>, Yurasik G. A.<sup>1</sup>, Postnikov V. A.<sup>1</sup>, Karakash A. I.<sup>2</sup>, Voloshin A. E.<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Federal Scientific Research Centre “Crystallography and Photonics” of Russian Academy of Science, Moscow, Russian Federation

<sup>2</sup> SPC “DOZA” Ltd, Zelenograd, Moscow, Russian Federation

*The work presents the results of a study on the optical-luminescent and scintillation properties of solution-grown trans-stilbene monocrystals for their potential use as a component of a scintillation detector.*

*Keywords: trans-stilbene, crystal growth, solutions, organic single crystals, organic scintillators.*

### Введение

Среди органических сцинтилляторов *транс*-стильбен обладает лучшими свойствами по отношению к разделению различных типов излучений [1]. Он характеризуется большей радиационной стойкостью, чем *пара*-терфенил и антрацен [2]. В сравнении с антраценом *транс*-стильбен, хотя и обладает несколько меньшим световым выходом, зато длительность сцинтилляции у него значительно короче, что позволяет использовать его в тех экспериментах, где требуется регистрация очень интенсивного излучения. Кристаллы *транс*-стильбена характеризуются высоким внешним квантовым выходом фотолюминесценции:  $\Phi_F = 63\div 65\%$  [3]. По данным [4], кристалл *транс*-стильбена является оптимальным детектирующим элементом в системе регистрации нейтронных потоков и спектрометрии нейтронного излучения термоядерной плазмы.

С целью использования в качестве элемента сцинтилляционного детектора выращенных из раствора монокристаллов *транс*-стильбена в настоящей работе исследованы их оптико-люминесцентные свойства при УФ возбуждении и сцинтилляционные характеристики при воздействии гамма- и рентгеновского излучений.

### Экспериментальная часть

Кристаллы *транс*-стильбена выращивали из раствора в анизоле методом снижения температуры [5]. На рис. 1 представлен один из выращенных монокристаллов (56×45×33 мм) на ростовой платформе. Из полученного кристалла был изготовлен элемент размером (17×12×5 мм). Спектр пропускания монокристаллического элемента *транс*-стильбена измеряли на спектрофотометре Cary 300 UV-Vis. Спектр фотолюминесценции (ФЛ) кристалла измерен с помощью спектрофлуориметра Shimadzu RF-5301PC. Время жизни фотолюминесценции монокристаллического образца определено с помощью спектрофлуориметра с время-коррелированным счётом фотонов FluoTime 300 (PicoQuant). Исследования световых выхода полученного образца проводилось на разработанной в НПП «Доза» установке. В качестве образцов сравнения использовали сцинтилляционный детектор на основе выращенного из расплава монокристалла стильбена цилиндрической формы размером 31.5×10 мм (п.я. Г-4319, ТУ-6-09-2101-79, СССР, 1982 г.) – «эталон 1» и пластмассовый сцинтиллятор BC-408 (Bicron, США) – «эталон 2». В качестве источников ионизирующего излучения использовались образцовые спектрометрические гамма источники (ОСГИ) Am-241 (59.5 кэВ – гамма линия, 13.9 кэВ – рентгеновская линия).

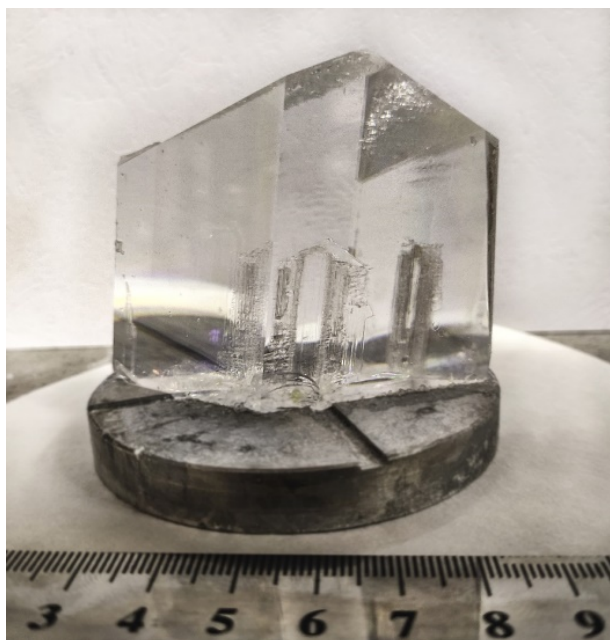
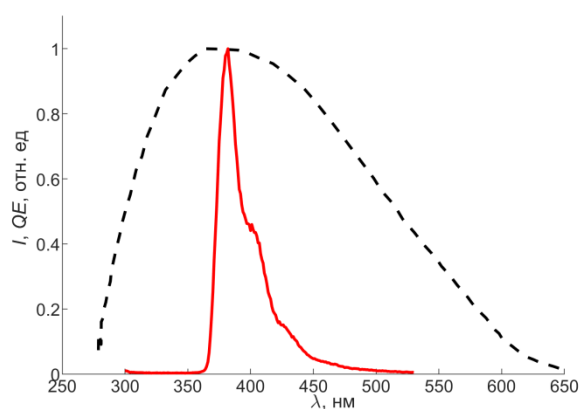
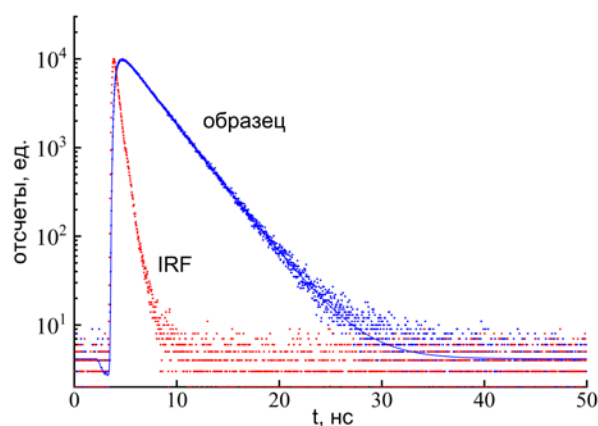


Рис. 1. Изображение выращенного монокристалла транс-стильбена на ростовой платформе.

На рис. 2а представлены спектр ФЛ монокристалла транс-стильбена (красная кривая) и аппаратная функция фотокатода ФЭУ R-10131 (пунктирная кривая), используемого для измерения сцинтилляционных свойств изготовленного оптического элемента на основе монокристалла. Как видно, максимум спектра ФЛ кристалла лежит в области максимальной чувствительности используемого фотодетектора. Максимум в спектре ФЛ кристалла наблюдается при 382 нм, а в районе 404 и 427 нм наблюдаются плечи соответственно с большой и малой интенсивностями. В диапазоне 380 - 800 нм исследуемый кристаллический элемент характеризуется высокой степенью оптического пропускания  $\sim 80\%$  [5]. Кривая затухания ФЛ кристалла транс-стильбена представлена на рис. 2б. Время жизни ФЛ составило  $\tau = 3.0$  нс. Полученное значение  $\tau$  для УФ возбуждения хорошо согласуется с измеренным в [6] временем жизни радиолуминесценции кристалла транс-стильбена при  $\gamma$ -возбуждении.



(а)



(б)

Рис. 2. а – Нормированные спектры фотолюминесценции кристалла транс-стильбена (красная кривая) и аппаратная функция фотокатода детектора R10131 в единицах квантовой эффективности QE (пунктирная кривая); б – Кинетика затухания фотолюминесценции кристалла транс-стильбена (синим) и функция отклика прибора IRF (красным).

На рис. 3 приведен амплитудный спектр источника Am-241 для монокристалла стильбена и образцов сравнения. В зарегистрированных спектрах пики полного поглощения аппроксимировались функцией Гаусса. Из полученных результатов видно, что световыход выращенного из раствора кристалла не уступает образцу сравнения на основе выращенного из расплава кристалла транс-стильбена (эталон 1) и почти на 30% выше, чем для коммерческого пластмассового сцинтиллятора (эталон 2).

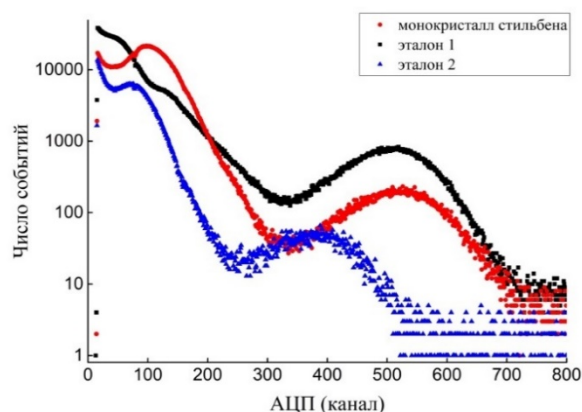


Рис. 3. Спектр источника Am-241 для монокристаллического элемента транс-стильбена и образцов сравнения.

### Заключение

Изготовленный оптический элемент на основе выращенного из раствора монокристалла *транс*-стильбена характеризуется высокой оптической прозрачностью в видимом и ближнем ИК диапазонах. Время жизни фотolumинесценции для монокристаллического образца при возбуждении УФ излучением (273 нм) составляет  $\tau = 3.0$  нс. Световыход оптического элемента при облучении гамма-излучением от источников Am-241 не уступает сцинтилляционному детектору на основе выращенного из расплава кристалла *транс*-стильбена (ТУ-6-09-2101-79) и выше, чем для коммерческого пластмассового сцинтиллятора ВС-408. Таким образом, полученные из раствора монокристаллы *транс*-стильбена показывают высокую эффективность для применения их в качестве сцинтилляционных детекторов гамма- и рентгеновского излучений.

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

### Список литературы

1. Zaitseva N.P., Newby J., Hamel S. et. al. Neutron detection with single crystal organic scintillators // Hard X-Ray, Gamma-Ray, and Neutron Detector Physics XI. 2009. V. 7449. P. 744911.
2. Красовицкий Б. М., Болотин Б. М. Органические люминофоры. 2-е изд. М.: Химия, 1984. 336 с.
3. Katoh R., Katoh S., Furube A. et. al. Fluorescence Quantum Yield of Aromatic Hydrocarbon Crystals // J. Phys. Chem. C. 2009. V. 113. P. 2961.
4. Клименков Е.Е., Кашук Ю.А., Красильников и др. Радиационная стойкость сцинтилляционного спектрометра быстрых нейтронов с кристаллом стильбена // Приборы и техника эксперимента. 2004. Т. 2. С. 35.
5. Кулишов А. А., Лясникова М. С., Постников В. А., Волошин. А. Э. Выращивание из растворов кристаллов *транс*-стильбена // Успехи в химии и химической технологии. 2022. Т. 36, № 7(256). С. 101-103.
6. Harihar P., Chen H., Stapor W.J. Ultraviolet fluorescence lifetime in *trans*-stilbene crystal with single photons // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 1994. V. 345. P. 500.



УДК 532.78:544.22:538.953

Лясникова М.С., Свисткова И.И., Сорокина Н.И., Борщев О.В., Постников В.А.

**Рост из растворов и структура кристаллов бифенила и его производных с триметилсилильным и третбутильным концевыми заместителями**

Лясникова Мария Сергеевна - младший научный сотрудник;

ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук

Россия, Москва, 119333, Ленинский проспект, 59; lyasnikova.m@crys.ras.ru

Свисткова Ирина Ивановна – студентка 2 курса магистратуры, svistkovair@gmail.com

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»,

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

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

ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук,

Россия, Москва, 119333, Ленинский проспект, 59

Борщев Олег Валентинович – доктор химических наук, ведущий научный сотрудник,

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

Россия, Москва, 117393, ул. Профсоюзная, д.70

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

ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук

Россия, Москва, 119333, Ленинский проспект, 59

*Методом медленного изотермического испарения растворителя получены образцы монокристаллов бифенила и его производных с концевыми заместителями «-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>» и «-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>». Впервые были выращены кристаллы нового ассиметричного производного бифенила с разными концевыми группами. Методами ДСК и ТГА исследована термическая стабильность и определены параметры фазовых переходов соединений. Исследована кристаллическая структура полученных образцов методом монокристаллической рентгеновской дифракции. На основе полученных экспериментальных данных анализируется влияние концевых групп заместителей «-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>» и «-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>» на рост и структуру кристаллов.*

*Ключевые слова: бифенил, линейные олигофенилены, триметилсилильные и третбутильные концевые заместители, рост кристаллов, растворы, органические монокристаллы.*

**Growth from solutions and the structure of crystals of biphenyl and its derivatives with trimethylsilyl and tert-butyl terminal substituents**Lyasnikova M.S.<sup>1</sup>, Svistkova I.I.<sup>2</sup>, Sorokina N.I.<sup>1</sup>, Borshchev O.V.<sup>3</sup>, Postnikov V.A.<sup>1</sup><sup>1</sup>Federal Scientific Research Centre “Crystallography and Photonics” of Russian Academy of Science, Moscow, Russian Federation<sup>2</sup>The National University of Science and Technology MISIS, Moscow, Russian Federation<sup>3</sup>Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials, a foundation of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

*Samples of single-crystal films of biphenyl and its derivatives with terminal substituents -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> and -C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> were obtained by the method of slow isothermal evaporation of the solvent. For the first time, crystals of a new asymmetric biphenyl derivative with different end groups were grown. The thermal stability was studied by DSC and TGA methods and the parameters of phase transitions of the compounds were determined. The crystal structure of the obtained samples was studied by single-crystal X-ray diffraction. Based on the obtained experimental data, the influence of the end groups of substituents «-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>» and «-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>» on the growth and structure of crystals is analyzed.*

*Keywords: biphenyl, linear oligophenylenes, trimethylsilyl and tert-butyl terminal substituents, crystal growth, solutions, organic single crystals.*

**Введение**

Бифенил является наиболее короткой молекулой в гомологическом семействе линейных олигофениленов. Данные соединения и их производные являются хорошими синими излучателями с высоким внешним квантовым выходом и поэтому представляют большой практический интерес для фотоники. Немаловажной особенностью данного семейства молекул является высокая устойчивость к термо- и фотодеградации [1, 2]. Высокая растворимость бифенила в спиртовых растворителях (100 г/л в этаноле при 20°C [3]) позволяют относительно быстро получать крупные монокристаллические образцы [4]. Однако

применение кристаллов данного соединения при комнатной температуре имеет серьезные затруднения в связи с нестабильностью вещества из-за возгонки. Использование производных бифенила с массивными концевыми заместителями позволит решить проблему с летучестью вещества. Кроме того, наличие концевых триметилсилильных заместителей в ряде случаев способствовало улучшению характеристик роста кристаллов [5, 6].

Данная работа посвящена исследованиям роста из растворов, структуры и термодинамических свойств кристаллов бифенила (2Ф) и его производных с триметилсилильными (ТМС) и третбутильными (ТБТ) концевыми заместителями (рис. 1).

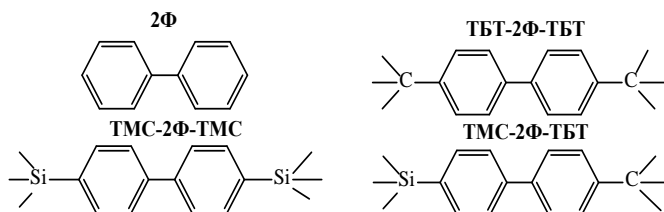


Рис. 1. Структурные формулы исследуемых соединений.

### Экспериментальная часть

В работе использовались: бифенил (99%, Химкрафт, Россия) и производные с симметричными концевыми заместителями – ТМС-2Ф-ТМС, ТБТ-2Ф-ТБТ, а также с ассиметричными концевыми группами – ТМС-2Ф-ТБТ, синтезированные в ИСПМ РАН. В качестве растворителей использовались спирты – метиловый, этиловый и изопропиловый. Предварительно была определена растворимость исследуемых соединений весовым методом.

Для получения кристаллов был применен метод медленного изотермического испарения растворителя при 22 °С. Растворы подготавливали в стеклянной вialsе объемом 20 мл по методу, описанном ранее [7] Крупные монокристаллы бифенила были выращены в течение 5-7 дней. При выращивании из растворов метанола и этанола средние размеры кристаллов были 1×1 см с толщиной до 1.5 мм (рис. 2 а) Из раствора изопропанола формировались более крупные кристаллы размером до 2см, однако более тонкие с толщиной до 0.3 мм (рис. 2 б). При этом выращенные из раствора изопропанола кристаллы бифенила характеризуются более гладкой поверхностью развитой грани.

Выращивание монокристаллов ТМС-2Ф-ТМС проводили в течение 3-5 недель. Толщина полученных кристаллов достигала 0.4 мм, а линейные размеры 0.7 см. ТБТ-2Ф-ТБТ в используемых растворителях кристаллизуется в виде небольших пластинок с грубой поверхностной морфологией. Линейные размеры кристаллов ТБТ-2Ф-ТБТ достигали 0.7 см при толщине до 0.4 мм (рис. 2 в).

Впервые были получены кристаллы производного бифенила ТМС-2Ф-ТБТ с ассиметричным строением. Крупные, но тонкие кристаллы ТМС-2Ф-ТБТ были выращены в этиловом спирте менее чем за 1 неделю. В результате одного из ростовых экспериментов была выращена пленка с размерами 2.5×2.5 см и толщиной 0.2 мм (рис. 2 г).

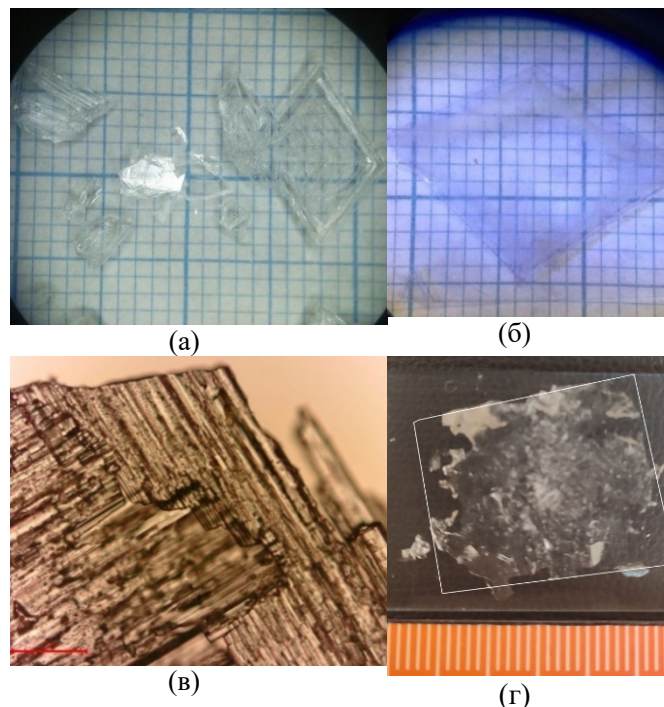


Рис. 2. Выращенные из растворов образцы кристаллов: монокристаллы 2Ф, выращенные из растворов этанола (а) и изопропанола (б); в - участок поверхности кристалла ТБТ-2Ф-ТБТ (масштаб 20 мкм); г - ТМС-2Ф-ТБТ.

Тепловые свойства бифенила и его производных исследовали в диапазоне температур 20–150 °С методом синхронного термического анализа. Одновременно измеряли тепловой поток методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и потерю массы (ТГА) методом термогравиметрического анализа на термоаналитическом комплексе STA 449 F1 Jupiter (NETZSCH). Эксперименты проводили на образцах поликристаллических порошков в потоке сухого азота при скорости нагревания и охлаждения 10 град/мин. Результаты экспериментов представлены в табл. 1. Для производных бифенила наблюдается увеличение температуры плавления  $T_{пл}$  и температуры  $T_{5\%}$ , при которой образец теряет 5% своей массы, причем для соединения с ассиметричным строением величины  $T_{пл}$  и  $T_{5\%}$  наибольшие.

Рентгеновский дифракционный эксперимент для выращенных монокристаллов 2Ф, ТМС-2Ф-ТМС и ТБТ-2Ф-ТБТ был проведен на дифрактометре Xcalibur S (Oxford Diffraction), оборудованном двухкоординатным CCD-детектором. Установленные параметры элементарных ячеек кристаллов данных соединений представлены в табл. 2.

Таблица 1. Параметры плавления и термической стабильности дифенила и его производных.

Вещество	2Ф	ТМС-2Ф-ТМС	ТБТ-2Ф-ТБТ	ТМС-2Ф-ТБТ
$M$ (г/моль)	154.2	298.6	266.4	282.5
$T_{пл}$ (°С)	69	75	87	127
$\Delta H_{пл}$ (Дж/г)	123	35	57	68
$T_{5\%}$ (°С)	92	140	163	172

Таблица 2. Кристаллографические характеристики для кристаллов 2Ф, ТМС-2Ф-ТМС и ТБТ-2Ф-ТБТ.

Вещество	2Ф	ТМС-2Ф-ТМС	ТБТ-2Ф-ТБТ
Хим. формула	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>26</sub> Si <sub>2</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>26</sub>
Температура (К)	90	293	293
Сингония	Моноклинная	Триклинная	Триклинная
Пр. гр.	P 2 <sub>1</sub> /a	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$
Z	2	4	60
a (Å)	7.8198(4)	8.7866(7)	24.2929(6)
b (Å)	5.5681(4)	8.8064(7)	28.3841(16)
c (Å)	9.4365(7)	25.3962(17)	31.7958(18)
$\alpha$ (град)	90.000	93.712(5)	106.549(5)
$\beta$ (град)	94.009(5)	93.479(5)	101.020(3)
$\gamma$ (град)	90.000	90.010(4)	90.003(3)
V <sub>o</sub> (Å <sup>3</sup> )	409.87(5)	1957.36	20593.9
D <sub>o</sub> (г/см <sup>3</sup> )	1.2495	1.0132	1.289

Параметры элементарной ячейки для 2Ф при 90 К хорошо согласуются с результатами недавнего исследования [8]. Структура кристаллов ТБТ-2Ф-ТБТ ранее была изучена в работах [9,10], однако представленные данные различаются между собой. Полученные в наших условиях результаты не согласуются с литературными данными. Для кристаллической структуры производных бифенила характерно наличие чередующихся мономолекулярных слоев (или монослоев) параллельных плоскости (001). Наличие концевых заместителей в структуре соединения приводит к заметному увеличению наклона молекулы к плоскости мономолекулярного слоя. Данный эффект обуславливает значительный сдвиг между ближайшими молекулами внутри монослоя.

#### Заключение

Методом роста из растворов были получены образцы монокристаллов бифенила и его производных с концевыми заместителями «-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>» и «-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>». Для производного бифенила с асимметричным строением кристаллы были выращены впервые. Проведенные термоаналитические исследования показали, что добавление концевых триметилсилильных и третбутильных концевых заместителей приводит к увеличению температуры плавления и заметному повышению устойчивости соединений к возгонке. Наибольшее увеличение температуры плавления наблюдается для производного с асимметричным строением. Рентгенодифракционные исследования для кристаллов симметричных производных бифенила показали, что данные соединения так же, как и кристаллы бифенила, характеризуются наличием слоистой структуры, однако отмечается значительное увеличение наклона молекул к плоскости монослоя (001).

Работа выполнена в рамках Государственного задания ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.

#### Список литературы

1. Birks J.B. The Theory and Practice of Scintillation Counting: International Series of Monographs on Electronics and Instrumentation. Pergamon Press. – 1967.

2. Красовицкий Б. М., Болотин Б.М. Органические люминофоры. 2е изд. Москва: Химия, – 1984. – 336 с.

3. Seidell A. Solubilities of organic compounds. V.2. - New York: D. Van Nostrand Company. -1941.

4. Постников, В. А. Образование и рост крупных монокристаллических пластин дифенила и нафталина на межфазной границе жидкость-воздух // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2013. – Т. 15, № 2. – С. 160-164.

5. Postnikov, V. A. Molecularly Smooth Single-Crystalline Films of Thiophene-Phenylene Co-Oligomers Grown at the Gas-Liquid Interface/ Postnikov V. A, Odarchenko Y. I., Iovlev A. V. et. al. // Cryst. Growth Des. – 2014. – V. 14 (4). – P. 1726–1737.

6. Постников, В. А., Растворимость и рост кристаллов п-кватерфенила и его производного с триметилсилильными концевыми заместителями / Постников В.А., Лясникова М.С., Кулишов А.А и др // Журнал физической химии. с 2019. – Т. 93, № 9. – С. 1362–1368.

7. Постников, В. А. Рост из растворов, структура и спектрально-люминесцентные свойства кристаллических пленок ди-н-гексил-пара-кватерфенила / В. А. Постников, Г. А. Юрасик, А. А. Кулишов и др. // Кристаллография. – 2021. – Т. 66, № 6. – С. 967–974.

8. Hernandez-Trujillo, J. Non-Covalent Interactions in the Biphenyl Crystal: Is the Planar Conformer a Transition State? / Hernandez-Trujillo, J., Landeros-Rivera B., Jancik V., Moreno-Esparza R., Otero D.M. // Chem.-Eur.J. – 2021. – V. 27 – P. 11912.

9. Bock, H. Weak Interactions in Crystals: 4,4'-Di(Tert-butyl)-N-N'-bipyridinium Diperchlorate—A Biphenyl Analogue with Perpendicular Pyridine Rings. / Bock, H.; Nick, S.; Näther, C.; Bensch, W. // Chem. – A Eur. J. – 1995. – V. 1 (8). – P. 557–563.

10. Näther, C. Trimorphism of 4,4'-Di(Tert-Butyl)-Biphenyl: Structural, Thermodynamic and Kinetic Aspects. / Näther, C.; Jeß, I.; Havlas, Z.; Bolte, M.; Nagel, N.; Nick, S. // Solid State Sci. – 2002. – V. 4 (6). – P. 859–871.

УДК 548.55, 543.422.8

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

**Рост, структура и спектральные характеристики монокристалла  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$** 

Матвеева Диана Сергеевна – аспирант, инженер, [matveeva.d@crys.ras.ru](mailto:matveeva.d@crys.ras.ru);  
 Коморников Владимир Андреевич – к.х.н., старший научный сотрудник;  
 Сорокина Наталия Ивановна – д.х.н., ведущий научный сотрудник;  
 Смирнова Екатерина Сергеевна - к.ф.-м.н., научный сотрудник;  
 Волошин Алексей Эдуардович – д.ф.-м.н., зам. директора по научной работе;  
 ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН,  
 Россия, Москва, 119333, Ленинский проспект, 59.

*Работа посвящена росту монокристалла гексагидрата хлорида кобальта (II), уточнению его структуры и исследованию спектральных характеристик. Кристалл получен методом медленного снижения температуры насыщенного водного раствора. Выращенный кристалл исследован комплексом дифракционных рентгеновских методов анализа. В работе представлена модель огранки кристалла  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Структура полученного кристалла уточнена методом рентгеноструктурного анализа. Установлено, что кристалл  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  относится к моноклинной сингонии с параметрами: пр. гр.  $C2/m$ ,  $a=10.380\text{ \AA}$ ,  $b=7.048\text{ \AA}$ ,  $c=6.626\text{ \AA}$ ,  $\alpha=\gamma=90^\circ$ ,  $\beta=122.01^\circ$ ,  $Z=2$ . Оценены основные полосы пропускания кристалла в диапазоне длин волн  $\lambda=200-800\text{ нм}$ . Ключевые слова: рост кристаллов, водорастворимый кристалл, хлорид кобальта, структурный анализ.*

**Growth, structure and spectral characteristics of  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  single crystal**

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

Federal Research Centre "Crystallography and Photonics", Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

*The work is devoted to the growth of a cobalt (II) chloride hexahydrate single crystal, the refinement of its structure, and the study of spectral characteristics. The crystal was obtained by slowly lowering the temperature of a saturated water solution. The grown crystal was studied by a complex of X-ray diffraction methods of analysis. The paper presents a model of the faceting of a  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  crystal. The structure of the resulting crystal was refined by X-ray diffraction analysis. It has been established that the  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  crystal belongs to the monoclinic system with the following parameters: sp. gr.  $C2/m$ ,  $a=10.380\text{ \AA}$ ,  $b=7.048\text{ \AA}$ ,  $c=6.626\text{ \AA}$ ,  $\alpha=\gamma=90^\circ$ ,  $\beta=122.01^\circ$ ,  $Z=2$ . The main transmission bands of the crystal are estimated in the wavelength range  $\lambda=200-800\text{ nm}$ .*

*Key words: crystal growth, water-soluble crystal, cobalt chloride, structural analysis.*

**Введение**

В настоящее время методы гиперспектральной съемки становятся необходимой составляющей таких сфер деятельности, как аэрокосмический мониторинг, геология, лесное и сельское хозяйства, фармацевтика и медицина [1]. Результаты гиперспектральных измерений могут эффективно использоваться для решения сложных задач обнаружения малоразмерных объектов, идентификации объектов исследуемой поверхности, определения их состояния и динамики. Однако, современные гиперспектральные модули не позволяют качественно осуществлять дистанционный мониторинг в граничной области УФ-А – видимый диапазон. Причиной является отсутствие материалов, способных выделять данный диапазон спектра.

Актуальность использования УФ-А диапазона в технологиях для дистанционных исследований связана первоочередно с особенностями взаимодействия хлорофилла с данным диапазоном излучения. Известно несколько разновидностей хлорофилла, однако основными являются хлорофилл *a* (содержится во всех высших и низших растениях) и хлорофилл *b* (содержится в высших растениях). Пропускание на длине волны 400 нм хлорофилла *b* составляет около 15%, а хлорофилла *a* - около 45% [2]. Из-за различного содержания хлорофилла в разных типах растений и различия в них соотношения хлорофиллов *a/b* с использованием УФ-А диапазона для сельского и

лесного хозяйства упростится определение видов произрастающих растений и культур, повысится возможность отслеживания урожайности, распространения инфекций растений.

Кристаллы водорастворимых солей активно применяются в различных оптических приборах. Одним из примеров успешного использования оптических кристаллов в спектральных приборах является семейство кристаллов солей Туттона. Кристалл  $\text{K}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (KCSH), относящийся к данному семейству, эффективно применяется в качестве зонного фильтра в солнечно-слепой технологии. Данный кристалл относится к моноклинной сингонии, пространственная группа  $P2_1/a$ , параметры элементарной ячейки:  $a=9.057(1)$ ,  $b=12.221(2)$ ,  $c=6.155(1)\text{ \AA}$ ,  $\beta=104.82(1)^\circ$ ,  $Z=2$  [3]. Оптический спектр кристалла KCSH обусловлен наличием в его структуре октаэдрического комплекса  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ . Данный кристалл обладает пропусканием около 80% на длинах волн  $\lambda=240-290\text{ нм}$  и также имеет окно прозрачности в районе  $\lambda=710\text{ нм}$  [4].

Для применения кристаллов в качестве фильтра УФ-А диапазона нужно обеспечить смещение полосы пропускания в сравнении с кристаллами сульфатов переходных металлов, применяющимися в солнечно-слепой технологии, в длинноволновую область спектра. Возможным способом является изменение ближнего координационного окружения иона  $\text{Co}^{2+}$  в структуре

кристалла. В кристалле KCSH ион кобальта находится в октаэдрическом окружении шести молекул  $H_2O$ . Если частично заменить молекулы воды на лиганды более слабого поля, то энергия расщепления кристаллическим полем уменьшится, а полоса поглощения сместится в длинноволновую область. Следовательно, и полоса пропускания сместится в сторону длинных волн.

Структура кристалла гексагидрата хлорида кобальта ( $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ ) также образована октаэдрическими комплексами. Однако, в координационный полиэдр иона  $Co^{2+}$  в данном кристалле входят четыре молекулы  $H_2O$  и два иона  $Cl^-$ . Данный кристалл относится к моноклинной сингонии, пространственная группа  $C2/m$ , параметры элементарной ячейки:  $a=10.380 \text{ \AA}$ ,  $b=7.048 \text{ \AA}$ ,  $c=6.626 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ,  $\beta=122.01^\circ$ ,  $Z=2$  [5,6]. Таким образом, оптический спектр кристалла  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$  может отличаться от спектра кристалла KCSH, так как замена двух молекул воды на ионы хлора в координационном окружении кобальта может привести к смещению полосы пропускания кристалла гексагидрата хлорида кобальта.

Таким образом, кристаллы  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$  представляют интерес не только в качестве потенциальных оптических элементов, но и как объект для исследования влияния изменения координационного окружения иона  $Co^{2+}$  на его спектральные характеристики. К сожалению, в литературе не удалось обнаружить данных о выращивании крупных кристаллов  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$  и исследовании их спектральных характеристик. Целью данной работы являлось получение монокристаллов гексагидрата хлорида кобальта, исследование его структуры и спектральных характеристик.

#### Экспериментальная часть

В настоящей работе использовали гексагидрат хлорида кобальта  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$  марки «ч» (ГОСТ 49525-77) с дополнительной очисткой методом перекристаллизации.

Рост монокристаллов  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$  проводили методом программируемого снижения температуры насыщенного водного раствора. Для приготовления маточного раствора необходимую навеску вещества растворяли в тридистирированной воде. Из полученного раствора отбирали ~5 мл раствора и упаривали до получения кристаллов, которые впоследствии после полировки использовали в качестве затравочных кристаллов. Процесс роста протекал в стеклянном кристаллизаторе с затравкой, расположенной на открытой неподвижной платформе с реверсивным перемешиванием. Контроль температуры осуществлялся с помощью программируемого ПИД-регулятора.

Индицирование граней выращенного кристалла проводили с помощью настольного рентгеновского дифрактометра Tongda TDM-20 ( $CuK\alpha$ -излучение, пошаговый режим съемки, величина шага  $0.0095^\circ$ , время выдержки 0,3 сек., в интервале углов  $2\theta$   $10-60^\circ$ , неподвижный образец, на воздухе).

Для проведения рентгеноструктурного анализа (РСА) выбирали монокристаллический образец

соединения  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ , для которого профили дифракционных отражений и сходимость интенсивностей эквивалентных по симметрии дифракционных отражений оказались наилучшими. Полный дифракционный эксперимент проведен при температуре 270 К на рентгеновском дифрактометре XtaLAB Synergy R, DW system, HyPix-Arc 150 (Rigaku Oxford Diffraction). Выбрана моноклинная ячейка с параметрами:  $a=10.4013(4) \text{ \AA}$ ,  $b=7.0554(2) \text{ \AA}$ ,  $c=6.6308(2) \text{ \AA}$ ,  $\beta=122.071(4)^\circ$ ,  $V=412.34(3) \text{ \AA}^3$ . Полученные экспериментальные данные обрабатывались с помощью программы CrysAlisPro [7]. Кристаллографические расчеты (ввод поправки на аномальное рассеяние, учет поглощения, усреднение эквивалентных по симметрии отражений) осуществляли с использованием комплекса программ JANA2006 [8]. Координаты атомов кобальта, хлора и кислорода найдены методом charge flipping по программы Superflip [9] и уточнены методом наименьших квадратов в полноматричном варианте. Координаты атомов водорода найдены из анализа разностных синтезов электронной плотности, построенных на заключительном этапе уточнения структурной модели, состоящей из атомов кобальта, хлора и кислорода. Выбор температуры проведения эксперимента ниже комнатной обусловлен особенностями поведения кристаллогидрата на воздухе при комнатной температуре.

Оптические спектры пропускания исследовали с помощью спектрофотометра Cary 300 в режиме на просвет, образец сравнения – воздух, в диапазоне длин волн 200–800 нм.

#### Результаты и обсуждения

Методом управляемого снижения температуры насыщенного водного раствора получен монокристалл  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ . Рост осуществляли в температурном интервале  $35-29^\circ C$  из раствора объемом 450 мл в течение 30 суток по временной программе, описываемой степенной функцией. Из-за высокой растворимости гексагидрата хлорида кобальта, полученный маточный раствор имел очень интенсивную окраску, что делало невозможным визуальный контроль процесса роста кристалла и корректировки скорости снижения температуры. В результате роста при указанных условиях был получен кристаллический образец с размерами  $58 \times 41 \times 23$  мм и массой 46 грамм (рис. 1).



Рис 1. Полученные монокристаллы  $Rb_2CoCl_4 \cdot 2H_2O$ .

Данный кристаллический образец состоял из двух монокристаллических частей, по-видимому, являющихся результатом двойникования исходного

затравочного кристалла. Для индирования граней кристалла  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  полученный образец был разрезан вдоль границы срастания. По результатам проведенного индирования с учетом структурных параметров кристалла нами была представлена модель огранки данного кристалла (рис. 2).

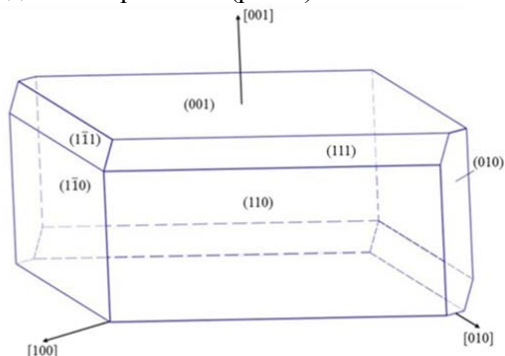


Рис. 2. Модель огранки кристалла  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Методом рентгеноструктурного анализа уточнена кристаллическая структура монокристалла  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Полученная модель структуры совпадает с моделью, представленной в работе [6] и составлена из  $\text{Co}^{2+}$ -октаэдров и молекул воды (рис.3).  $\text{Co}^{2+}$ -октаэдры образованы четырьмя молекулами воды и двумя ионами  $\text{Cl}^-$ , причем ионы хлора расположены друг относительно друга в трансположении. В структуре  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]$ -октаэдры не имеют обобщенных вершин или ребер, т.е. изолированы друг относительно друга, и связаны системой слабых водородных связей только со свободными молекулами  $\text{H}_2\text{O}$ .

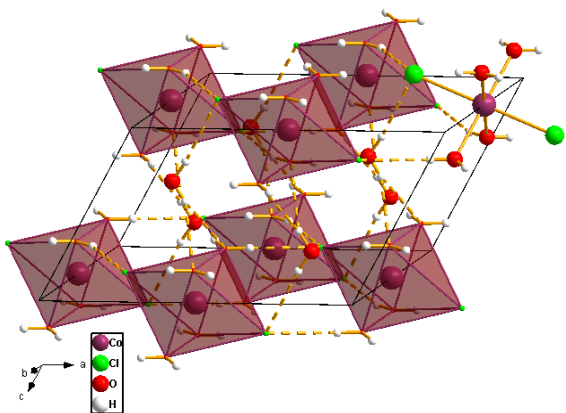


Рис. 3. Произвольная проекция полиэдров  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]$  в структуре  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Из полученных образцов  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  была вырезана пластина толщиной  $\sim 10$  мм. Данная пластина после полировки была использована для изучения оптического спектра пропускания кристалла (рис. 4). Для кристалла  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  наблюдается полоса пропускания в диапазоне 235–400 нм и окно прозрачности вблизи  $\lambda = 750$  нм. В сравнении с ранее изученным кристаллом  $\text{K}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (KCSH), чьи спектральные характеристики обусловлены наличием в его структуре октаэдрического комплекса  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , замена двух молекул  $\text{H}_2\text{O}$  на ионы  $\text{Cl}^-$  в ближнем координационном окружении  $\text{Co}^{2+}$  в кристалле  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  приводит к незначительному смещению полосы пропускания в ультрафиолетовой части спектра в сторону длинных волн.

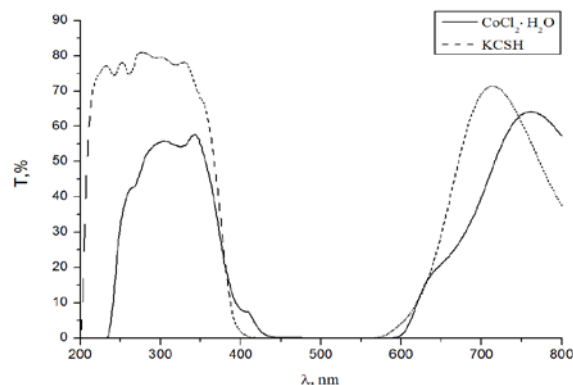


Рис. 4. Спектры пропускания кристаллов  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и KCSH

### Заключение

Впервые получен кристалл гексагидрата хлорида кобальта (II), размеры и качество которого позволили получить уточненные структурные данные, изучить его огранку и спектральные характеристики. Кристалл  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  относится к моноклинной сингонии, пространственная группа  $C2/m$ . Экспериментально исследована зависимость спектра пропускания кристаллов солей кобальта от ближнего координационного окружения в структуре кристалла.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ФНИИ «Кристаллография и фотоника» РАН. В работе использовано оборудование ЦКП ФНИИ «Кристаллография и фотоника» РАН.

### Список литературы

1. Selci S. The Future of Hyperspectral Imaging. // J. Imaging, 2019 – P. 2-3.
2. Гуринович Г. П., Севченко А.Н., Соловьёв К. Н. Спектроскопия хлорофилла и родственных соединений. Минск, 1968. – 520 с.
3. Kirfel A., Klapper H., Schfer W., Schwabenlaender F. The crystal structure of Tutton's salt type  $\text{K}_2[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_2$ . A combined X-ray and neutron study // Z. Kristallogr. – 1998. – Vol. 213 – P. 456.
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. 586.
5. Mizuno J. An X-ray Study on the Structure of Cobalt Dichloride Hexahydrate // J. Phys. Soc. Jpn. – 1960. – Vol. 15, № 8. – P. 1413.
6. Waizumi K., Masuda H., Ohtaki H., Tsukamoto K., Sunagawa I. In Situ Observations of the Phase Transition among Cobalt(II) Dichloride Hydrates and Crystal Structures of the Tetra- and Hexahydrates // Bull. Chem. SOC. Jpn. – 1990. – Vol. 63, № 12. – P. 3426-3433.
7. Rigaku Oxford Diffraction, (2018), CrysAlisPro Software System, Version 1.171.39.46, Rigaku Corporation, Oxford, UK.
8. Petricek, V.; Dusek, M.; Palatinus, L. Crystallographic Computing System JANA2006: General Features. Z. Kristallogr. – 2014. – P. 229, 345–352.
9. Palatinus, L. Ab Initio Determination of Incommensurately Modulated Structures by Charge Flipping in Superspace // Acta Crystallogr. A. – 2004. – P. 60, 604–610.

УДК 544.72

Мишукова О.В., Свечникова В.Ю., Миронова А.Н., Марченкова М.А., Яковенко С.А.

### **Взаимодействие криопротекторов, холестерина и ионов кальция с липидным ленгмюровским монослоем яичного желтка - моделью биологической мембраны**

Мишукова Олеся Вадимовна<sup>1</sup> – лаборант; olesia3251@mail.ru

Свечникова Виктория Юрьевна<sup>2,1</sup> – студент, лаборант

Миронова Анна Геннадьевна<sup>3</sup> – аспирант

Марченкова Маргарита Александровна<sup>1,4</sup> – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник

Яковенко Сергей Александрович<sup>2,5</sup> – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник

<sup>1</sup> ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Россия, г. Москва, 119333, Ленинский проспект, д.59

<sup>2</sup> Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Россия, г. Москва, 119992, Ленинские горы, д.1

<sup>3</sup> Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН; 119334, Российская Федерация, г. Москва, ул. Косыгина, д.4

<sup>4</sup> НИЦ «Курчатовский институт», Россия, г. Москва, 123182, пл. Академика Курчатова, д.1

<sup>5</sup> Клиника ЭКО «Альтравита», Россия, г. Москва, 119186, ул.Нагорная, д.4А, www.altravita.ru

*В статье рассмотрено влияние криопротекторов: этиленгликоля, диметилсульфоксида, сахарозы – на  $\pi$ -А-изотермы ленгмюровских монослоев яичного желтка в присутствии и отсутствии холестерина в монослое при комнатной температуре, а также ионов кальция в субфазе, которые могут влиять на эффективность криопротекции.*

*Ключевые слова: криопротекторы, липидный ленгмюровский монослой, модель биологической мембраны, холестерин*

### **Interaction of cryoprotectants, cholesterol and calcium ions with lipid Langmuir monolayer of egg yolk - a model of biological membrane**

Mishukova Olesya Vadimovna<sup>1</sup> – laboratory assistant; olesia3251@mail.ru

Svechnikova Victoria Yurievna<sup>2,1</sup> – laboratory assistant, student

Mironova Anna Gennadyevna<sup>3</sup> – graduate student

Marchenkova Margarita Alexandrovna<sup>1,4</sup> – PhD, Senior Research Fellow

Yakovenko Sergey Aleksandrovich<sup>2,5</sup> – PhD, Senior Research Fellow

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

<sup>2</sup> Physics Faculty, M.V. Lomonosov Moscow State University, Russia

<sup>3</sup> N.M. Emanuel Institute of Biochemical Physics, RAS, Moscow, Russia

<sup>4</sup> NRC "Kurchatov Institute", Moscow, Russia

<sup>5</sup> AltraVita IVF Clinic, Russia

*The paper considers the influence of cryoprotectants: ethylene glycol, dimethyl sulfoxide, sucrose - on  $\pi$ -A-isotherms of Langmuir monolayers of egg yolk in the presence and absence of cholesterol in the monolayer at room temperature, as well as calcium ions presence in the subphase, which may affect the efficiency of cryoprotection.*

*Keywords: cryoprotectants, lipid Langmuir monolayer, biological membrane model, cholesterol*

#### **Введение**

Криоконсервация является важной составляющей технологией современной медицины. Так, например, витрификация гамет, эмбрионов и стволовых клеток стала неотъемлемой частью вспомогательных репродуктивных технологий и позволяет бесплодным пациентам стать родителями. В сельском хозяйстве ежегодно замораживаются и размораживаются около миллиона эмбрионов крупного рогатого скота. Проблема сохранения в криоконсервированном состоянии различных биологических клеток в течение срока, значительно превышающего продолжительность их физиологической жизни вне организма, остается одной из актуальных задач современности [1]. При заморозке структура клетки повреждается вследствие различных факторов: образования кристаллов льда и их механического воздействия на мембрану, осмотического шока, окислительного стресса, апоптоза и др. Для снижения

таких негативных воздействий на клетки используются специальные вещества – криопротекторы (КП). Криопротекторы необходимы для сохранения сперматозоидов, эмбрионов, яйцеклеток, которые в дальнейшем используются в таких процедурах, как ЭКО и инсеминация [2]. Также она необходима для сохранения половых клеток животных. В настоящее время продолжается поиск веществ, обладающих криопротекторными свойствами, и изучение механизма их действия [3].

Актуальность данной работы, таким образом, вызвана неугасающим интересом ученых к криоконсервации, поиску криопротекторов и влиянию их на клеточную мембрану.

Целью данной работы является изучение воздействия холестерина и ионов кальция на встраивание криопротекторов – этиленгликоля (ЭГ), диметилсульфоксида (ДМСО), сахарозы – в ленгмюровские монослои из яичного желтка.

### Методика проведения измерений

Ленгмюровские монослои желтка и желтка с холестерином были сформированы из растворов исследуемых соединений в хлороформе с использованием ванны KSV MiniTrough (KSV Instruments, Финляндия) при комнатной температуре. В качестве субфазы использовали питательную среду Quinn's Advantage с HEPES (ART-4100). Проводили три серии экспериментов: в первой серии формировали монослой яичного желтка на питательной среде, во второй – в субфазу добавляли хлорид кальция до конечной концентрации  $10^{-3}$  М, в третьей – формировали монослои желтка с холестерином (соотношение желтка и холестерина 50:1 m/m) на субфазе из питательной среды с добавлением хлорида кальция до конечной концентрации  $10^{-3}$  М.

В каждой серии эксперименты проводили в четыре этапа: первый – при начальных условиях, описанных выше, второй – с добавлением под монослой ЭГ до конечной концентрации 5% v; третий – с последовательным добавлением под монослой ДМСО до конечной концентрации 5% v; четвертый – с последовательным добавлением под монослой сахарозы до конечной концентрации 0,5 М. Вещества добавляли под монослой за барьерами и осторожно перемешивали, после чего запускали запись изотеры сжатия.

### Полученные результаты

*Влияние ионов кальция, криопротекторов и холестерина на упругие свойства монослоя желтка (анализ  $\pi$ -A-изотерм)*

Наличие кальция в субфазе приводит к расширению монослоя желтка и смещению изотермы в сторону больших площадей (рис. 1). При добавлении ионов кальция в субфазу на изотерме

появляется заметный гистерезис, что говорит о взаимодействии ионов кальция с желтком, которые не покидают монослой во время второго цикла растяжения.

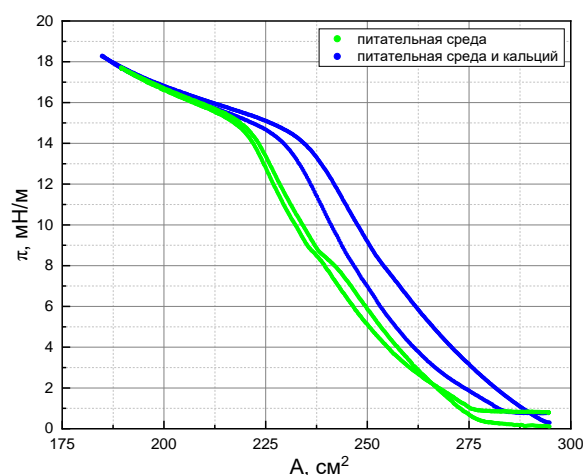


Рис. 1.  $\pi$ -A-изотермы монослоев яичного желтка на питательной среде (зеленым) и с добавлением ионов кальция (синим) в субфазу.

По мере добавления КП в субфазу, формирование слоя начинается все с более высоких значений площадей: молекулы КП встраиваются в монослой, что вызывает расширение монослоя (рис. 2, зеленые кривые). Также увеличивается значение поверхностного давления, что обусловлено не только встраиванием как таковым, но и взаимодействием молекул липидной пленки с молекулами КП. Наличие заметных гистерезисов, образуемых первыми двумя циклами сжатия-расширения, наблюдается только в случае добавления ДМСО и сахарозы (рис. 2б, в), которые, предположительно, вытесняются из пленки при сильном сжатии.

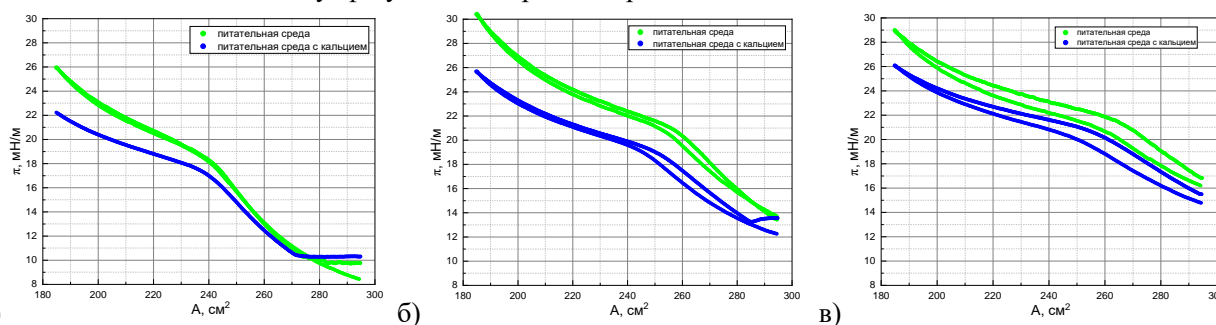


Рис. 2.  $\pi$ -A-изотермы монослоев яичного желтка на питательной среде (зеленым) с добавлением ионов кальция (синим) в присутствии ЭГ (а), ЭГ и ДМСО (б), ЭГ, ДМСО и сахарозы (в) в субфазе.

Введение КП под липидный монослой, может приводить к их проникновению в монослой и изменению его физико-химических свойств, включая температуру фазовых переходов, вязкость и упругость.

Наличие двухвалентных ионов, таких как  $\text{Ca}^{2+}$ , может способствовать образованию их комплексов с КП, снижать концентрацию доступных КП и, в свою очередь, эффективность криопротекции.

При добавлении в субфазу ионов кальция все изотермы монослоев желтка, полученных с КП, смещаются в область меньших площадей

относительно аналогичных экспериментов без введения ионов кальция в субфазу, что подтверждает предположение об образовании комплексов кальция с КП и уменьшении воздействия КП на монослой.

В случае добавления холестерина к желтку наблюдается сдвиг кривых в большие площади относительно экспериментов как в присутствии кальция в субфазе, так и без него (рис. 3): наличие даже малого количества холестерина в слое «отменяет» действие кальция на криопротекторы, предотвращая образование комплексов ионов  $\text{Ca}^{2+}$  с



КП, предположительно из-за своего специфического взаимодействия с КП.

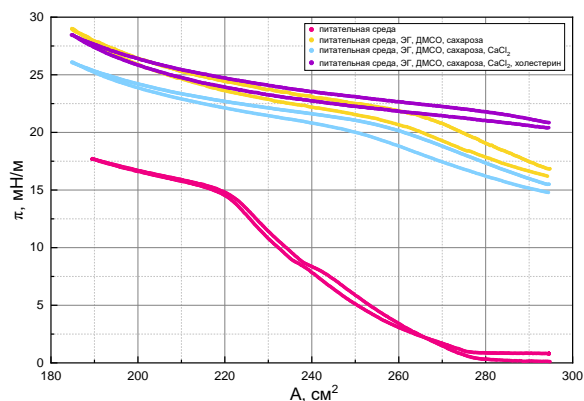


Рис. 3.  $\pi$ - $A$ -изотермы монослоев яичного желтка на питательной среде (розовым) в присутствии ЭГ, ДМСО, сахарозы в субфазе (желтым) с последующим введением ионов кальция (голубым);  $\pi$ - $A$ -изотерма монослоев яичного желтка и холестерина на питательной среде в присутствии ЭГ, ДМСО, сахарозы и ионов кальция (фиолетовым).

#### Заключение

Исследовано влияние криопротекторов – этиленгликоля, диметилсульфоксида и сахарозы – на  $\pi$ - $A$ -изотермы ленгмюровских монослоев яичного желтка в присутствии холестерина в монослое и без него при комнатной температуре, а также ионов

кальция в субфазе, которые оказывают влияние на эффективность криопротекции.

Молекулы криопротекторов обратимо встраиваются в монослой и взаимодействуют с молекулами липидной пленки, что вызывает расширение и разрыхление монослоя.

Добавление ионов кальция блокирует влияние криопротекторов на липидный монослой, образуя между собой комплексы и снижая концентрацию доступных криопротекторов.

Присутствие холестерина в концентрации 1:50 м/м в монослое желтка аннулирует действие ионов кальция, предотвращая комплексообразование  $\text{Ca}^{2+}$  с криопротекторами, предположительно, из-за специфического взаимодействия с ними.

*Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках проведения исследований по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.*

#### Список литературы

1. Kostyaev A. A., Martusevich A. K., Andreev A. A. Toxicity of cryoprotectants and cryoconservants on their basis for blood components and bone marrow // Nauchnoe obozrenie. Meditsinskie nauki. – 2016. – Т. 6. – С. 54-74.
2. Odintsova I. A. Cryopreservation of Gametes: History and Current State of a Question // Genes and Cells. 2021. № 3 (16). С. 44–51.
3. Watson P.F. Recent developments and concepts in the cryopreservation of spermatozoa and the assessment of their post-thawing function // Reproduction, Fertility and Development – 1995 - 7(4), P.871 – 891.

УДК 539.23, 529.266

Нуждин А.Д., Волков Ю.О., Тихонов А.М.

**О конденсации мицелл органических ПАВ при фазовых переходах на границе раздела масло-вода**

Нуждин Александр Дмитриевич — аспирант 1 года, научный сотрудник; nuzhdin.a@crys.ras.ru  
 Волков Юрий Олегович — кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник;  
 volkov.y@crys.ras.ru

ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Россия, Москва, 119333, Ленинский проспект, дом 57.

Тихонов Алексей Михайлович — доктор физико-математических наук, зам. директора по науке, ведущий научный сотрудник;

Институт Физических Проблем им. П.Л. Капицы РАН, Россия, Москва, 119334, ул. Косыгина, 2.

*В статье рассмотрено изменение структуры мицеллярного слоя, адсорбированного на пленках октадеканамида на границе толуол-вода и 1-додеканол на границе гексан-вода, в ходе лиотропного и термотропного фазовых переходов по данным рентгеновской рефлектометрии на синхротронном источнике.*

*Ключевые слова: жидкие границы раздела, адсорбционные пленки, рентгеновская рефлектометрия*

**On the condensation of micelles of organic surfactants during phase transitions at oil-water interface**

Nuzhdin A.D.<sup>1</sup>, Volkov Y.O.<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 micellar layer, adsorbed on films of octadecanamide at toluene-water interface and 1-dodecanol at hexane-water interface, during lyotropic and thermotropic phase transitions, according to data obtained with synchrotron X-ray reflectometry.*

*Keywords: liquid interfaces, adsorption films, X-ray reflectometry*

**Введение**

Одной из ключевых проблем в области физики поверхностных явлений является определение структуры переходного слоя на границе раздела жидких конденсированных фаз. Адсорбционную пленку поверхностно-активного вещества (ПАВ) на этой поверхности можно описать в терминах двумерной термодинамической системы Гиббса с параметрами  $(p, T, c)$ , где  $p$  — давление,  $T$  — температура, и  $c$  — концентрация ПАВ в объеме растворителя. Примером таких систем могут служить растворы насыщенных спиртов и амидов в системе неполярный растворитель (масло) — вода, где между различными мезофазами пленки ПАВ могут наблюдаться баротропные, термотропные и лиотропные фазовые переходы с образованием пространственно-неоднородных структур на границе раздела [1, 2]. В частности, ранее в работах [3, 4] обсуждался фазовый переход замерзания-испарения в пленках насыщенных алканолов и фтор-алканолов.

В настоящей работе была исследована динамика структуры адсорбционных слоев 1-додеканол на границе н-гексан—вода в области термотропного фазового перехода и октадеканамида на границе толуол—вода в области лиотропного фазового перехода. Информация о распределении плотности образцов по глубине была получена методом рентгеновской рефлектометрии — измерением коэффициента зеркального отражения при различных углах скольжения.

**Материалы и методы**

Образцы межфазных систем приготавливались в термостатированной герметичной ячейке по методике,

описанной в [5]. Одноступенчатый термостат обеспечивал контроль температуры с точностью в пределах 0.5°C. Водной субфазой служила деионизированная вода (pH = 7), а также растворы серной кислоты (pH ≈ 2) и гидроксида натрия (pH ≈ 11) в ней. В качестве масляной субфазы использовались растворы 1-додеканол  $C_{12}H_{25}OH$  в гексане  $C_6H_{14}$ , а также октадеканамида  $C_{18}H_{37}NO$  в толуоле  $C_7H_8$ , объёмной концентрацией ≈ 5 ммоль/л. Перед приготовлением образцов жидкости подвергались дегазации в ультразвуковой ванне.

Рентгеновские измерения проводились на станции X19C синхротрона NSLS [6] при энергии фотонов 15 кэВ (длина волны  $\lambda \approx 0.825 \pm 0.002 \text{ \AA}$ ). Зондирующий пучок обеспечивал интегральную интенсивность  $\sim 10^{10}$  имп/с при угловой расходимости  $< 10^{-5}$  рад.

Ранее сообщалось, что для пленки 1-додеканол на границе гексан—вода критическая температура испарения  $T_c \approx 37 \text{ }^\circ\text{C}$  [7]; исходя из этого, измерения для этой системы были проведены при температурах 20°C (нормальные условия) и 55°C. В свою очередь, для пленки октадеканамида измерения были проведены при нескольких различных составах водной субфазы.

Экспериментальные зависимости коэффициента отражения  $R(q_z) = I_{\text{exp}}/I_0$  от волнового вектора рассеяния  $q_z = 4\pi \sin \alpha / \lambda$  (где  $\alpha = \beta$  — углы скольжения и отражения), полученные для слоя 1-додеканол на границе гексан-вода, представлены на Рис. 1а; экспериментальные кривые  $R(q_z)$  для слоя октадеканамида на границе толуол-вода, соответственно, представлены на Рис. 2а. Для ясности все кривые отражения нормированы на теоретическую зависимость отражения от идеальной скачкообразной границы  $R_F$ .

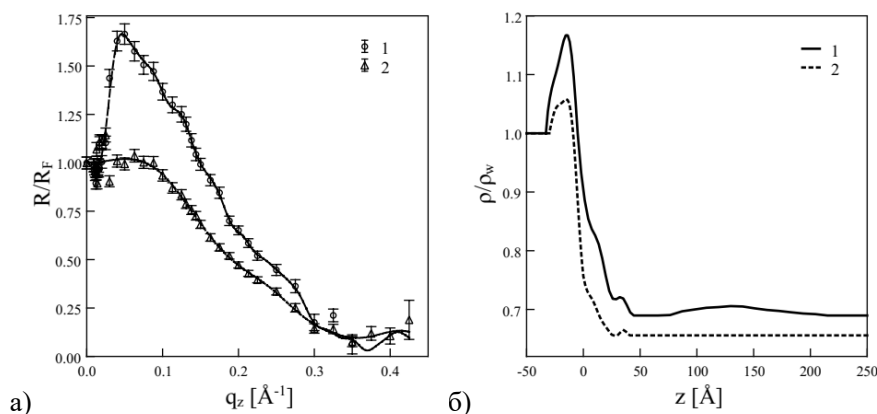


Рис.1. (а) Экспериментальные (точки) и расчётные (линии) кривые отражения, и (б) восстановленные распределения электронной плотности, нормированные на плотность воды  $\rho_w$ , для границы раздела гексан-вода при температурах 20°C (кривая 1) и 55°C (кривая 2).

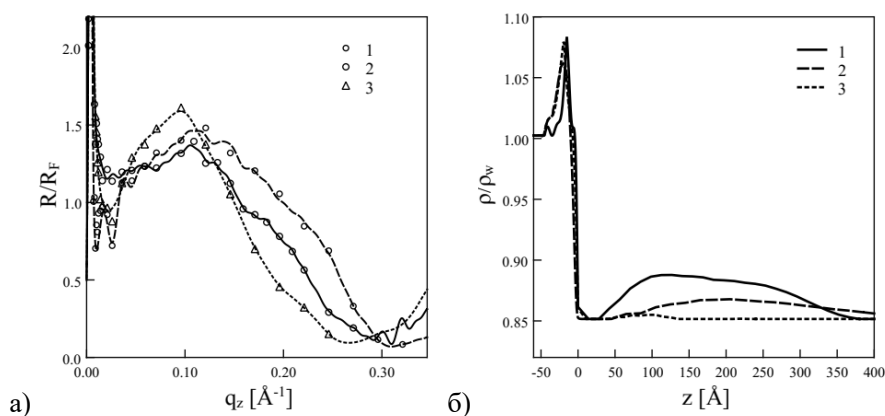


Рис.2. (а) Экспериментальные (точки) и расчётные (линии) кривые отражения, и (б) восстановленные распределения электронной плотности, нормированные на плотность воды  $\rho_w$ , для границы раздела толуол-вода при уровнях pH водной субфазы 2 (кривая 1), 7 (кривая 2) и 11 (кривая 3).

Анализ экспериментальных данных и расчёт распределений объёмной электронной концентрации  $\rho$  по глубине проводились в рамках модельно-независимого подхода [8], 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  $\rho(z)$  непосредственно.

Расчитанные распределения электронной концентрации, нормированное на табличное значение электронной концентрации воды  $\rho_w = 0.333 \text{ \AA}^{-3}$ , приведены для границы гексан-вода на Рис. 1б, и для границы толуол-вода на Рис. 2б, соответственно.

### Результаты и обсуждение

В литературе адсорбционный слой сурфактанта на границе масло—вода, как правило, описывается моделью Гиббсовского монослоя ориентированных молекул. Однако для обеих исследованных систем при нормальных условиях вблизи границы раздела, помимо адсорбционной пленки, присутствует также широкий (до 300 Å) рыхлый слой в объёме

растворителя. Известно, что в системе «неполярный растворитель/амфифильный ПАВ/вода» при превышении критической концентрации ПАВ ( $> 1 \text{ ммоль/л}$ ) в масляном растворе формируются мицеллы, находящиеся в термодинамическом равновесии с мономерами ПАВ [9]. В то же время для обеих систем между адсорбционной пленкой и мицеллярным слоем наблюдается область разрежения шириной  $\approx 30 \text{ \AA}$ , указывающая на существование плоскости наименьшего сближения мицелл с границей раздела; отметим, что ранее в работах по исследованию многослойной адсорбции на интерфейсах жидкость/жидкость её наличие не рассматривалось в рамках использованных моделей структуры.

В пленке 1-додеканола на границе гексан—вода при нормальных условиях наблюдается переходная структура суммарной толщиной  $L \approx 75 \text{ \AA}$ , состоящая из трех молекулярных слоев с плотностью, убывающей при удалении от подложки. Оценочная интегральная плотность переходной области  $\int_L \rho(z) dz$  в  $\approx 1.4$  раза ниже значения для монослоя; таким образом пленка, предположительно состоит из алкановой жидкости (смеси молекул алканола и

растворителя) на поверхности молекулярного монослоя Гиббса. В свою очередь, при температуре  $T > T_c$  (высокотемпературная фаза) интегральная плотность пленки додеканола падает в  $\approx 1.2$  раза, что соответствует плавлению Гиббсовского монослоя и испарению алкановой жидкости из переходной области. Также наблюдается почти полное исчезновение мицеллярного слоя.

Пленка октадеканамида на границе толуол-вода при нормальных условиях хорошо соответствует структуре кристаллического молекулярного монослоя, толщиной  $\approx 26 \text{ \AA}$  и оценочной удельной площадью на молекулу  $\approx 18 \text{ \AA}^2$  в плоскости интерфейса. Отметим, что при повышении уровня pH параметры монослоя практически не изменяются. Однако в то же время структура и плотность мицеллярного слоя существенно изменяется с повышением pH, вплоть до почти полного исчезновения мицелл при  $\text{pH} \approx 11$ . Предположительно, данный эффект обусловлен изменением направления поляризации в электрическом двойном слое на границе водной субфазы или знаком электрического потенциала на границе монослоя Гиббса — водный раствор электролита.

*Работа выполнена в рамках Государственных заданий ИФП РАН и ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН. Теоретическая часть работы выполнена за счет гранта Российского научного фонда (проект № 23-12-00200).*

#### Список литературы

1. Lin M., Ferpo J.J., Mansaura P., Baret J.F. A phase transition of the adsorbed layer: High pressure effect on fatty alcohol adsorption at an oil–water interface // J.

Chem. Phys. – 1979 – V. 71. – P. 2202. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.438551>

2. Motomura K. Thermodynamics of interfacial monolayers // Adv. Colloid Interface Sci. – 1980 – V. 12. – P. 1. DOI: [https://doi.org/10.1016/0001-8686\(80\)85001-9](https://doi.org/10.1016/0001-8686(80)85001-9)

3. Zhang Z., Mitrinovic D.M., Williams S.M., Huang Z., Schlossman M.L. X-ray scattering from monolayers of  $\text{F}(\text{CF}_2)_{10}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$  at the water–(hexane solution) and water–vapor interfaces // J. Chem. Phys. – 1999 – V. 110. – P. 7421. DOI: [10.1063/1.478644](https://doi.org/10.1063/1.478644)

4. Tikhonov A.M., Schlossman M.L. Vaporization and layering of alkanols at the oil/water interface // J. Phys.: Condens. Matter – 2007 – V. 19. – P. 375101. DOI: [10.1088/0953-8984/19/37/375101](https://doi.org/10.1088/0953-8984/19/37/375101)

5. Schlossman M.L., Li M., Mitrinovic M., Tikhonov A.M. X-ray scattering from liquid-liquid interfaces // High Perform. Polymers – 2000 – V. 12. – P. 551. DOI: [10.1088/0954-0083/12/4/310](https://doi.org/10.1088/0954-0083/12/4/310)

6. Schlossman M.L., Synal D., Guan Y., Meron M., Shea-McCarthy G., Huang Z., Acero A., Williams S.M., Rice S.A., Viccaro P.J. A synchrotron x-ray liquid surface spectrometer // Rev. Sci. Instrum. – 1997 – V. 68. – P. 4372. DOI: [10.1063/1.1148399](https://doi.org/10.1063/1.1148399)

7. Tikhonov A.M., Pingali S.V., Schlossman M.L. Molecular ordering and phase transitions in alkanol monolayers at the water–hexane interface // J. Chem. Phys. – 2004. – V. 120. – P. 11822. DOI: [10.1063/1.1752888](https://doi.org/10.1063/1.1752888)

8. Kozhevnikov I.V. Physical analysis of the inverse problem of X-ray reflectometry // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A – 2003 – V. 508. – P. 519. DOI: [10.1016/S0168-9002\(03\)01512-2](https://doi.org/10.1016/S0168-9002(03)01512-2)

9. Becher P. *Emulsions: Theory and Practice*, 3rd ed. Oxford: Oxford University Press, 2001. 514 p.

УДК 54.07

Петров И.И., Элиович Я.А., Аккуратов В.И., Благов А.Е., Писаревский Ю.В., Ковальчук М.В.

**Быстрые измерения карт обратного пространства с помощью адаптивных элементов рентгеновской оптики на основе LiNbO<sub>3</sub> в режиме резонансных колебаний**

Петров Иван Игоревич – студент; инженер лаборатории рентгеновских методов анализа и синхротронного излучения; [ivan.petrov24@mail.ru](mailto:ivan.petrov24@mail.ru);

Элиович Ян Александрович – кандидат физико-математических наук, научный сотрудник лаборатории рентгеновских методов анализа и синхротронного излучения;

Аккуратов Валентин Иванович – младший научный сотрудник лаборатории рентгеновских методов анализа и синхротронного излучения;

ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Россия, Москва, 119333, Ленинский проспект, д. 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, д. 1.

Писаревский Юрий Владимирович – доктор физико-математических наук, зав. лаборатории акустооптики;

ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Россия, Москва, 119333, Ленинский проспект, дом 59

Ковальчук Михаил Валентинович – профессор, чл.-кор. РАН, президент НИЦ «Курчатовский институт»;

НИЦ «Курчатовский институт», Россия, Москва, 123182, площадь Академика Курчатова, д. 1.

*В статье предложена методика быстрого измерения карт обратного пространства (КОП) перспективных кристаллических кристаллов, основанная на одновременном применении в резонансном режиме двух адаптивных элементов рентгеновской оптики (АЭРО), расположенных на лабораторном рентгеновском дифрактометре в положениях монохроматора и анализатора. На примере модельного объекта – совершенного кристалла кремния – показано, что предложенная методика позволяет проводить быстрые и прецизионные измерения КОП, обеспечивая значительный прирост как по быстродействию, так и по точности получаемых данных, что открывает возможности для исследования эволюции дефектной структуры различных перспективных кристаллических материалов в условиях внешних воздействий с временным разрешением.*

*Ключевые слова:* адаптивные элементы рентгеновской оптики, карты обратного пространства, времяразрешающие методы исследования.

**Rapid reciprocal space mapping using LiNbO<sub>3</sub>-based adaptive elements of x-ray optics in the resonant oscillation mode**

Petrov I.I.<sup>1</sup>, Eliovich Ya.A.<sup>1</sup>, Akkuratov V.I.<sup>1,2</sup>, Blagov A.E.<sup>1,2</sup>, Pisarevsky Yu.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

*In this article new approach is proposed for fast recording Reciprocal Space Maps (RSM) of perspective crystals without using mechanical systems. It based on the simultaneous use of two Adaptive Bending X-ray Optics (ABXO) in resonant mode located on a laboratory X-ray diffractometer in the positions of the monochromator and analyzer. The technique has been tested on a model sample – silicon crystal. It was shown that the proposed technique allows fast and precision measurements of the RSM, providing significant progress both in speed and accuracy of the data obtained. It opens up opportunities for time-resolve studying the evolution of the defective structure of various prospective crystalline materials under external loading.*

*Key words:* Adaptive Bending X-ray Optics, Reciprocal Space Maps, time-resolved research methods.

**Введение**

Эффективным методом исследования структуры кристаллических материалов является трехкристальная рентгеновская дифрактометрия. Данный метод позволяет проводить измерение карт обратного пространства (КОП), анализируя которые можно сделать выводы не только о качестве исследуемых образцов, но и о природе наблюдаемых в них дефектов [1, 2]. Традиционным способом получения таких дифракционных данных является гониометрическое сканирование. Однако, высокая инертность и ограниченная точность механических систем серьезно ограничивают возможности быстрых измерений, особенно актуальных при изучении динамики происходящих в образце процессов. Таким образом, для возможности реализации экспериментов с временным

разрешением особенно актуальным вопросом является развитие методик быстрых дифракционных измерений на основе альтернативных подходов. К ним относятся методики на основе Адаптивных элементов рентгеновской оптики (АЭРО), одна из которых рассмотрена в данной работе.

**Методика проведения измерений**

АЭРО были предложены и разработаны в коллективе ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН и представляют собой изгибные пьезоактуаторы, изготовленные из кристаллов ниобата лития с бидоменной структурой с закрепленными на них кристаллами рентгенооптического качества, взаимодействующими с пучком (Рис. 1) [3]. Благодаря изгибным колебаниям актуатора, при приложении к нему электрического поля, АЭРО могут быть

использованы для осуществления быстрой и контролируемой прецизионной перестройки углового положения рентгеновского пучка и выступать в качестве эффективной замены использованию гониометра.

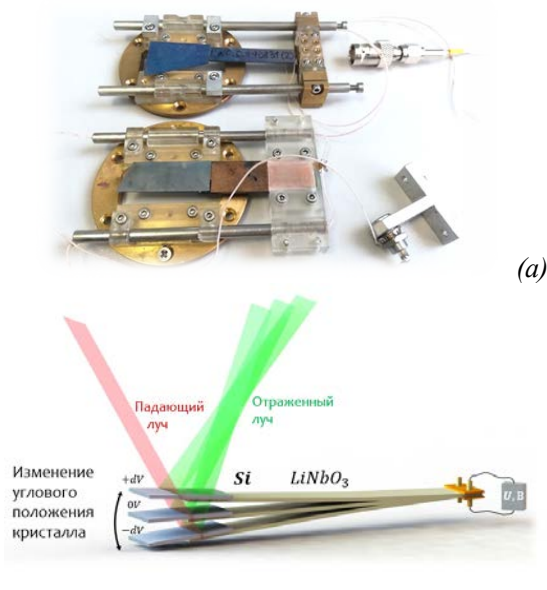


Рис. 1. АЭРО на изгибных колебаниях (а) и схема его работы при включении электрического поля (б).

Ранее было показано, что АЭРО могут быть использованы для измерения Кривых дифракционного отражения (КДО) [4, 5] и регистрации КОП в комбинированном режиме: при одновременном использовании одного адаптивного элемента в положении монохроматора для модулирования падающего пучка и гониометра для управления угловым положением кристалла-анализатора [6]. Также рассматривалась возможность создания аппаратно-методического комплекса для быстрой регистрации КОП, основанного на одновременном применении сразу двух АЭРО, устанавливаемых в положении монохроматора и анализатора в трехкристалльной схеме рентгеновской дифракции [7]. Однако до сих пор не удавалось синхронизировать колебания двух АЭРО друг с другом, и на один из адаптивных элементов подавался ступенчатый сигнал.

Впервые реализовать такую синхронизацию удалось в данной работе. Конфигурация соответствующей экспериментальной схемы показана на Рис. 2: в качестве основных элементов схемы были выбраны три кристалла кремния (220) высокого рентгенооптического качества, один из которых выступал в роли исследуемого образца, а два других входили в состав адаптивных элементов и были расположены в положении монохроматора и анализатора на лабораторном дифрактометре. На АЭРО подавались синусообразные сигналы на разных резонансных частотах, таких, чтобы в один полный период колебаний монохроматора укладывалось целое число периодов колебаний анализатора ( $T_A = 249.376$  мкс,  $T_M = 50 \cdot 249.376$  мкс = 12468.8 мкс). Такие экспериментальные параметры позволяют измерить весь интересующий диапазон в окрестностях точного брэгговского отражения за время всего одного периода

колебаний монохроматора, по истечению которого вся система возвращается к первоначальному состоянию и готова к повторению цикла для накопления достаточных значений интенсивности. Стоит отметить, что накопление данных происходит с помощью многоканального анализатора, записывающего данные интенсивности дифрагированного пучка с детектора по каналам в зависимости от фазы колебаний монохроматора. Таким образом, увеличивая число каналов и параллельно уменьшая время накопления на 1 канал, мы можем увеличить число экспериментальных точек, измеряемых за 1 период колебаний АЭРО, тем самым повысив точность получаемых данных.

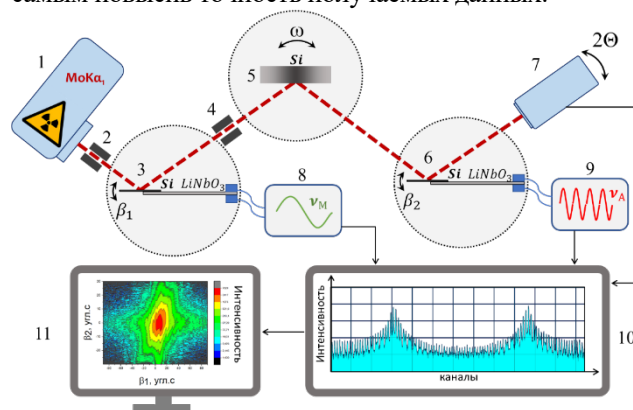


Рис. 2. Экспериментальная схема, оснащенная двумя АЭРО в положении монохроматора (3) и анализатора (6), реализованная на базе лабораторного дифрактометра ТРС: 1 – источник РИ, 2, 4 – коллимирующие щели, 3, 6 – адаптивные элементы ( $Si + LiNbO_3$ ), 5 – образец (Si), 7 – детектор, 8, 9 – генераторы электрического поля, 10 – многоканальный анализатор, 11 – ПК.

Так, в ходе описанного эксперимента для накопления данных на многоканальном анализаторе было использовано 51750 каналов длительностью по 240 нс каждый, что суммарно составляет 12420 мкс. То есть, за каждый повторяющийся цикл колебаний АЭРО (12468.8 мкс) было получено 51750 значений интенсивности для разных положений двух изгибных элементов, и после каждого цикла эти данные интегрально накапливались по тем же каналам до достаточных значений интенсивности в течение десяти минут. Для каждого канала были рассчитаны фазы сигналов, подаваемых на монохроматор и на анализатор, и после процедуры калибровки, подробно описанной в [6], измеренные значения интенсивности были представлены в виде зависимости от угловых положений анализатора и монохроматора. Полученная зависимость в дальнейшем была преобразована в карту узла обратного пространства.

Для того, чтобы сравнить результаты предложенной методики с методом традиционного гониометрического сканирования, такая же карта обратного пространства была измерена с помощью механических поворотных систем дифрактометра без подачи сигнала на АЭРО, которые в данном случае выступали в роли обычного монохроматора и анализатора. Измерения интенсивности проводились при 40 различных положениях плеча  $2\theta$ , в каждом из которых была

измерена интенсивность для 81 различных значений  $\omega$  (угловых положений образца). Полученные значения также были преобразованы в карту узла обратного пространства, причем для построения КОП всего было использовано  $81 \times 40 = 3200$  точек. Однако из-за ограниченной скорости вращения моторов длительность измерений составила 2 часа.

### Полученные результаты

В ходе работы с помощью описанной методики, основанной на одновременном применении двух АЭРО в резонансном режиме, был проведен модельный эксперимент и получены КОП кристалла кремния (рефлекс 220, угол Брэгга  $10,67^\circ$ ). Причем в отличие от ранее описанных способов получения КОП с использованием АЭРО, предложенная методика позволила полностью исключить использование гониометрических систем в ходе эксперимента и синхронизовать работу двух изгибных элементов.

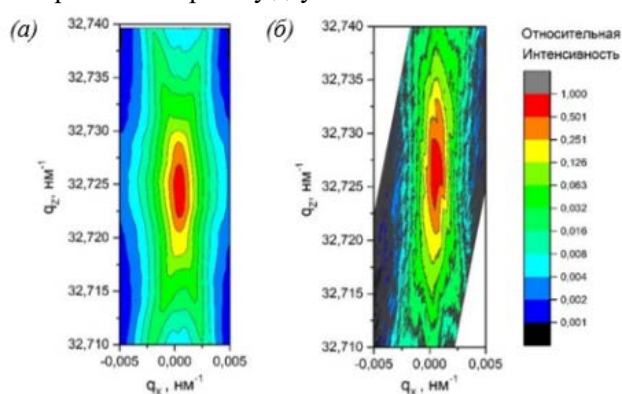


Рис. 3. Карты обратного пространства кристалла кремния, полученные с помощью гониометра (а) и сканирования с помощью двух АЭРО в резонансном режиме (б).

На Рис. 3 представлено сравнение полученных данных с результатами обычного гониометрического сканирования: на обеих КОП видны так называемые дифракционные полосы, направленные вдоль диагоналей (соответственно, полосы анализатора, монохроматора и самого образца), а форма центрального пика, полученного с помощью гониометра, в сечении повторяет аналогичную кривую, измеренную с помощью АЭРО, что говорит о достоверности данных, получаемых с помощью предложенной методики.

### Заключение

В ходе проделанных работ была предложена методика быстрого измерения карт обратного пространства, основанная на одновременном применении в резонансном режиме двух АЭРО, расположенных на лабораторном рентгеновском дифрактометре в положениях монохроматора и анализатора. Данная методика была протестирована на модельном объекте – совершенном кристалле кремния (рефлекс 220, угол Брэгга  $10,67^\circ$ ). Было показано, что предложенная методика обеспечивает выигрыш по скорости в десятки раз даже на маломощном лабораторном источнике: для снятия КОП вместо 2

часов в случае сканирования с помощью гониометра (Рис. 3а) потребовалось всего 10 минут (Рис. 3б). А благодаря тому, что удалось синхронизовать работу двух АЭРО, весь диапазон, необходимый для построения КОП измеряется за десяток микросекунд, а далее – лишь накапливается по тем же каналам до необходимых для построения КОП значений интенсивности. При масштабировании данной методики на более мощный источник открывается возможность измерений в режиме реального времени. При этом точность получаемых результатов при использовании данной методики возрастает (51750 точек на карту в случае сканирования с помощью АЭРО по сравнению с 3200 точек при сканировании гониометром), ограничена лишь выбранным числом каналов и может быть дополнительно увеличена. Таким образом предложенная методика обеспечивает значительный прирост как по быстродействию, так и по точности получаемых данных, что открывает возможности для исследования динамики процессов в кристаллах с временным разрешением.

*Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках проведения исследований по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН в части подготовки образцов, а также в рамках гранта №075-15-2021-1362 в части проведения рентгеновских измерений.*

### Список литературы

1. Боуэн Д. К., Таннер Б. К. Высокоразрешающая рентгеновская дифрактометрия и топография. – Наука, 2002.
2. Pietsch U., Holy V., Waumbach T. High-resolution X-ray scattering: from thin films to lateral nanostructures. – Springer Science & Business Media, 2004.
3. Благов А. Е. и др. Электромеханический рентгенооптический элемент на основе безгистерезисного монолитного биморфа // Приборы и техника эксперимента. – 2016. – №. 5. – С. 109-114.
4. Blagov A. E. et al. Bimorph actuator: A new instrument for time-resolved X-ray diffraction and spectroscopy // Experimental Techniques. – 2017. – V. 41. – №. 5. – P. 517-523.
5. Элиович Я. А. и др. Методика регистрации КДО при внешнем механическом воздействии с использованием адаптивного рентгенооптического изгибного монохроматора // Кристаллография. – 2018. – Т. 63. – №. 5. – С. 708-712.
6. Элиович Я. А. и др. Методика регистрации карт обратного пространства с временным разрешением с применением адаптивных элементов рентгеновской оптики // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2020. – №. 8. – С. 3-9.
7. Elievich Y. et al. Rapid non-mechanical reciprocal space mapping using LiNbO<sub>3</sub>-based bimorph piezoactuator // Sensors and Actuators A: Physical. – 2022. – V. 343. – P. 113674.

УДК 532.6:544.2/7: 54-14/-16: 548.3/5

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

### Новые люминесцентные материалы на основе битиофен-бензотиадиазола и его производных

Кулишов Артем Андреевич - кандидат физико – математических наук, младший научный сотрудник; kulishov.a@crys.ras.ru

Постников Валерий Анатольевич – кандидат химических наук, старший научный сотрудник

Юрасик Георгий Анатольевич - младший научный сотрудник

Лясникова Мария Сергеевна - младший научный сотрудник

Сорокина Наталья Ивановна – доктор химических наук, ведущий научный сотрудник

Сорокин Тимофей Андреевич – младший научный сотрудник;

Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук, Россия, Москва, 119333, Ленинский проспект, 59;

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

Скоротецкий Максим Сергеевич - кандидат химических наук, старший научный сотрудник

Попова Влада Вячеславовна – инженер-исследователь

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

Россия, Москва, 117393, Профсоюзная улица, 70

*В работе представлены результаты исследования роста из растворов кристаллов 4,7-би(тиофен-2-ил)-бензотиадиазола (T-BTD) и его новых производных с концевыми триметилсилильными (TMS-T-BTD), n-гексилными (Hex-T-BTD) и n-децильными (Dec-T-BTD) группами заместителей. Методом монокристаллической рентгеновской дифракции при 293 К для T-BTD и TMS-T-BTD расшифрована кристаллическая структура. Методами ДСК и ТГА определены параметры фазовых переходов и исследована термическая стабильность соединений. Изучены спектрально-люминесцентные характеристики растворов в n-гексане.*

*Ключевые слова: органические люминофоры, бензотиадиазол, тиофен, рост кристаллов, монокристаллическая рентгеновская дифракция, большой Стоксов сдвиг*

### New luminescent materials based on bithiophene-benzothiadiazole and its derivatives

Postnikov V. A.<sup>1</sup>, Yurasik G. A.<sup>1</sup>, Kulishov A. A.<sup>1</sup>, Lyasnikova M. S.<sup>1</sup>, Sorokina N. I.<sup>1</sup>, Sorokin T. A.<sup>1</sup>, Skorotetsky M. S.<sup>2</sup>, Popova V.V.<sup>2</sup>, Borshchev O. V.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Federal Scientific Research Centre “Crystallography and Photonics” of Russian Academy of Science, Moscow, Russia

<sup>2</sup> Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials, a foundation of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

*The results of crystal growth from solutions of 4,7-bi(thiophen-2-yl)-benzothiadiazole (T-BTD) and its new derivatives with end trimethylsilyl (TMS-T-BTD), n-hexyl (Hex-T-BTD) and n-decyl (Dec-T-BTD) substituent groups are presented. The crystal structure at 293 K for T-BTD and TMS-T-BTD was solved by single-crystal X-ray diffraction. 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 n-hexane solutions have been studied.*

*Keywords: organic luminophores, benzothiadiazole, thiophene, crystal growth, single crystal X-ray diffraction, large Stokes shift*

#### Введение

Линейные сопряженные молекулы на основе групп тиофена и бензотиадиазола представляют интерес для органической оптоэлектроники как стабильные в широком интервале температур полупроводниковые люминофоры [1]. Данные соединения характеризуются большим стоксовым сдвигом, высокой внешней квантовой эффективностью и достаточно коротким временем жизни флуоресценции ( $\tau_F$ ) в растворах и кристаллическом состоянии (~5÷15 нс) [2–4]. Кристаллические материалы на основе тиофен-бензотиадиазольных линейных молекул имеют большой потенциал как для разработки оптоэлектронных устройств (светодиоды и полевые транзисторы), так и сцинтилляционных детекторов. Однако

кристаллизация данных веществ ещё практически не изучена.

Настоящая работа посвящена исследованиям роста, структуры и спектрально-флуоресцентных свойств растворов в n-гексане 4,7-би(тиофен-2-ил)-бензотиадиазола (T-BTD) и его производных с концевыми группами заместителей: 4,7-бис(5-(триметилсилил)тиофен-2-ил)бензотиадиазола (TMS-T-BTD), 4,7-бис(5-гексилтиофен-2-ил)бензотиадиазола (Hex-T-BTD) и 4,7-бис(5-децилтиофен-2-ил)бензотиадиазола (Dec-T-BTD) (рис. 1а). Растворы данных соединений хорошо флуоресцируют (рис.1б). Структура кристаллов T-BTD ранее была исследована в [1,3]. Так же в [1] для T-BTD и Hex-T-BTD методом ДСК и ТГА были установлены параметры плавления и изучена термическая стабильность.



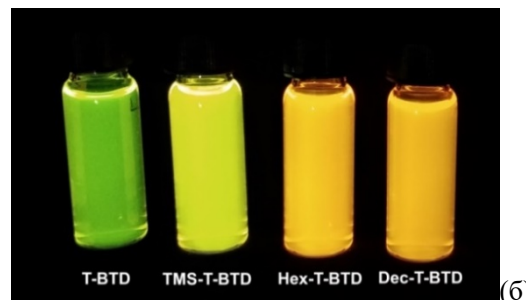
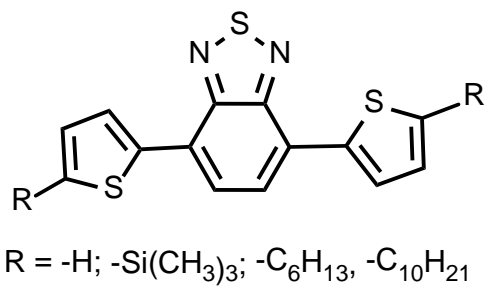


Рис. 1. а - Общая структурная формула исследуемых люминофоров; б - растворы соединений в *n*-гексане под УФ освещением.

### Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Тепловые свойства кристаллов исследовались в диапазоне температур от 20 до 250 °С методом синхронного термического анализа; одновременно измерялись тепловой поток (ДСК) и потеря массы (ТГА) на термоаналитическом комплексе STA Netzsch 449 F1 в потоке сухого аргона со скоростью 10 К/мин. По данным ДСК определены температуры плавления соединений: 117 (Т-BTD), 162 (ТMS-Т-BTD), 76 (Hex-Т-BTD) и 77 °С (Dec-Т-BTD). Выполненные методом ТГА исследования показали высокую устойчивость соединений к испарению. Потеря массы соединений при нагреве до 250 °С: Т-BTD – 1.1%, ТMS-Т-BTD – 1.9%, Hex-Т-BTD – 0.1% и Dec-Т-BTD – 0.1%. Для Т-BTD и Hex-Т-BTD полученные данные по температуре плавления согласуются с литературными сведениями [1], однако термическая стабильность, установленная в наших условиях, оказалась значительно выше.

Рост кристаллов осуществляли из растворов методом изотермического испарения растворителя при комнатной температуре. Для кристаллизации использовали серию различных растворителей, в т. ч. их комбинации. Структура монокристаллических образцов размером до 0.3 мм исследована при температуре 293 К на рентгеновском дифрактометре XtaLAB Synergy-DW, HyPix-Arc 150' (RigakuOxfordDiffraction). Спектры поглощения молекулярных растворов в растворителях измеряли на спектрофотометре Shimadzu UV-2501PC. Спектры фотолюминесценции измеряли на спектрофлуориметре Shimadzu RF-5301PC. Кинетики затухания флуоресценции измеряли с помощью спектрофлуориметра с время-коррелированным счётом фотонов FluoTime 300 (PicoQuant) в растворах *n*-гексана ( $5 \times 10^{-5}$  М). Измерения производились в кварцевой кювете при комнатной температуре (25 °С).

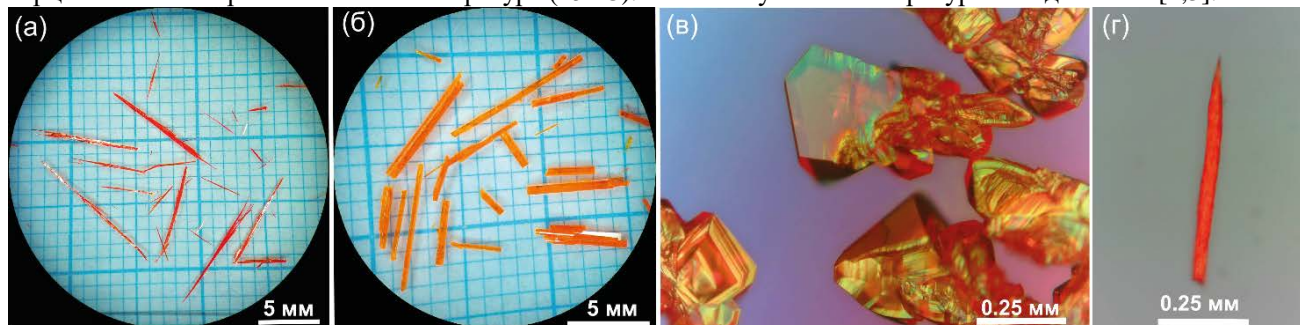


Рис. 2. Выращенные из растворов кристаллы исследуемых люминофоров: Т-BTD (а), ТMS-Т-BTD (б), Hex-Т-BTD (в) и Dec-Т-BTD (г).

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).

На рис. 2 представлены изображения выращенных кристаллов исследуемых люминофоров. Наличие концевых групп заместителей приводит к заметному улучшению растворимости соединений. Кристаллы Т-BTD в форме тонких игл длиной до 10 мм были получены из раствора ацетона в течение 10 суток (рис. 2а). Представленные на рис. 2б удлиненные призматические кристаллы ТMS-Т-BTD толщиной до 500 мкм были выращены из смеси метанола и тетрагидрофурана в течение 48 суток. Из раствора метанола с небольшим добавлением тетрагидрофурана кристаллы Hex-Т-BTD также, как и Т-BTD, формировались в виде тонких игл длиной свыше 5 мм. Однако при высыхании капли раствора анизола на стеклянной подложке в закрытой чашке Петри Hex-Т-BTD воспроизводимо кристаллизуется в форме выпуклых огранённых кристаллов (рис. 2в). В таких же условиях кристаллы Dec-Т-BTD разрастаются во множестве из центров кристаллизации в виде небольших иголок с низким морфологическим качеством (рис. 2г).

Расшифрована кристаллическая структура монокристаллов Т-BTD и ТMS-Т-BTD. Поиск для двух исследуемых монокристаллов при температуре 293 К завершился выбором ромбической ячейки для монокристалла Т-BTD и моноклинной ячейки для монокристалла ТMS-Т-BTD с параметрами, указанными в табл. 1, что позволило проиндентифицировать более 75% измеренных рефлексов. Полученные для Т-BTD результаты по кристаллической структуре согласуются с литературными данными [1,3].

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки для кристаллов T-BTD и TMS-T-BTD при 293 К.

Вещество	T-BTD	TMS-T-BTD
Хим. формула	C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> S <sub>3</sub> Si <sub>2</sub>
Пр. гр.	P <sub>cab</sub>	P 2 <sub>1</sub> /c
Z	8	4
a (Å)	9.9571(2)	6.5497(2)
b (Å)	12.7688(2)	20.9594(10)
c (Å)	20.2639(3)	17.2242(8)
α (град)	90	90
β (град)	90	90.751(3)
γ (град)	90	90
V <sub>o</sub> (Å <sup>3</sup> )	2576.36(8)	2364.3(2)

Оптические спектры растворов исследуемых соединений по форме похожи. В табл. 2 представлены спектрально-люминесцентные характеристики исследуемых соединений в растворах *n*-гексана. Для

спектра поглощения указаны значения для длинноволнового максимума. Как видно, исследуемые люминофоры характеризуются большим Стоксовым сдвигом. Времена жизни люминесценции в растворах *n*-гексана для исследуемых соединений лежат в пределах 9÷11 нс. В ряду молекул T-BTD – TMS-T-BTD – Hex/Dec-T-BTD при переходе от T-BTD к замещенным соединениям в аналогичной последовательности наблюдается bathochromный сдвиг спектров поглощения и флуоресценции (рис. 1б), а также уменьшение величины Стоксовского сдвига. В сравнении с незамещенным соединением T-BTD наличие концевых триметилсилильных групп приводит к небольшому уменьшению, а для производных с алкильными концевыми группами – к увеличению времени жизни флуоресценции.

Таблица 2. Спектрально-люминесцентные характеристики растворов исследуемых соединений в *n*-гексане.

Вещество	λ <sub>max</sub> <sup>*</sup> / погл. (нм)	0-0 переход (см <sup>-1</sup> /нм)	Стоксов сдвиг (см <sup>-1</sup> /нм)	λ <sub>max</sub> / флуор. (нм)	τ <sub>F</sub> (нс)
T-BTD	446	20284/493	3800/91	537	9.8
TMS-T-BTD	457	19841/504	3700/93	550	9.1
Hex-T-BTD	470	19268/519	3609/96	566	10.9
Dec-T-BTD	470	19268/519	3609/96	566	10.8

### Заключение

Как показали исследования, представленные органические люминофоры являются термически стабильными соединениями, спектрально-флуоресцентные характеристики которых делают их перспективными для применения в фотонных технологиях в качестве растворов или кристаллических материалов (сцинтилляторы, оптические спектральные преобразователи, красители, люминесцентные метки и пр.). Наличие концевых групп заместителей повышает термическую устойчивость веществ к испарению и улучшает растворимость в сравнении с незамещенным соединением T-BTD. Оптические спектры растворов замещенных соединений в *n*-гексане обнаруживают сдвиг в длинноволновую область, причем более сильный для алкильных производных. Установлено, что соединения T-BTD и TMS-T-BTD склонны кристаллизоваться из растворов в виде крупных игольчатых или стержневидных монокристаллов. Учитывая хорошую растворимость, высокую термическую устойчивость к испарению и приемлемо низкую температуру плавления, данные соединения можно охарактеризовать как перспективные для получения объемных монокристаллов с помощью растворных или расплавных методов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ (№ 22-13-00255).

### Список литературы

1. 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 Appl. Mater. Interfaces. –2013. –V. 5, № 23. –P. 12460–12468.
2. Iagatti A., Patrizi B., Basagni A., Marcelli A., Alessi A., Zanardi S., Fusco R., Salvalaggio M., Bussotti L., Foggi P. Photophysical properties and excited state dynamics of 4,7-dithien-2-yl-2,1,3-benzothiadiazole // Phys. Chem. Chem. Phys. –2017. –V. 19, № 21. –P. 13604–13613.
3. He G., Du L., Gong Y., Liu Y., Yu C., Wei C., Yuan W.Z. Crystallization-Induced Red Phosphorescence and Grinding-Induced Blue-Shifted Emission of a Benzobis(1,2,5-thiadiazole)-Thiophene Conjugate: research-article // ACS Omega. –2019. –V. 4, № 1. –P. 344–351.
4. Skorotetcky 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 // Dye. Pigment. –2018. –V. 155. –P. 284–291.

УДК 547.8.546.34.543.426

Рунина К.И., Стрекалов П.В., Зыкова С.С., Попкова Л.В., Петрова О.Б., До Динь Чунг, Та Тху Чанг

### Новый сцинтилляционный и рентгенолюминесцентный пленочный материал на основе 8-оксихинолята лития

Рунина Кристина Игоревна – к.х.н., н.с. кафедры ХТК;  
Стрекалов Павел Викторович – аспирант, м.н.с. кафедры ХТК;  
Зыкова Софья Сергеевна – студент магистратуры кафедры ХТК, инженер лаборатории ФМСиФЭ;  
Попкова Лидия Владимировна – студент магистратуры кафедры ХТК, [ehco871@gmail.com](mailto:ehco871@gmail.com);  
Петрова Ольга Борисовна – д.х.н., профессор ХТК;  
ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева».  
Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.  
До Динь Чунг – к.т.н., г.н.с.;  
Та Тху Чанг – к.ф.н., н.с.

Институт тропической стойкости, Вьетнамско-российский тропический центр, Ханой, Вьетнам.

*Люминесцентные пленки были получены методом капельного послойного нанесения из суспензии органического металлокомплекса 8-оксихинолята лития (Liq) и полимерной матрицы – поливинилового спирта. Пленки были нанесены на полиэтилентерефталатную пленку и экспонированы в условиях тропического климата Юго-Восточной Азии в течение 5 месяцев. Исследовали спектрально-люминесцентные характеристики пленок при различном возбуждении. Провели сравнение рентгенолюминесценции порошка люминофора и пластикового коммерческого сцинтиллятора. Амплитудные спектры альфа-частиц снимали со спрессованных таблеток Liq-поливинбутираль.*

**Ключевые слова:** сцинтиллятор, рентгенолюминесценция, люминесценция, устойчивость, тропический климат

### New scintillation and X-ray luminescent film material based on lithium 8-hydroxyquinolate

Runina K.I.<sup>1</sup>, Strekalov P.V.<sup>1</sup>, Zyкова S.S.<sup>1</sup>, Popkova L.V.<sup>1</sup>, Petrova O.B.<sup>1</sup>, Do Dinh Trung<sup>2</sup>, Ta Thu Trang<sup>2</sup>

<sup>1</sup> D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

<sup>2</sup> Institute of Tropical Durability, Vietnam - Russia Tropical Centre, Hanoi, Vietnam

*Luminescent films were obtained by layer-by-layer deposition from a suspension of an organic metal complex of lithium 8-hydroxyquinolate (Liq) and a polymer matrix, polyvinyl alcohol. The films were applied to polyethylene terephthalate film and exposed to the tropical climate of Southeast Asia for 5 months. The spectral and luminescent characteristics of the films were studied under different excitation. A comparison was made between the X-ray luminescence of the phosphor powder and a commercial plastic scintillator. Pulse height spectra of alpha particles were taken from compressed Liq-polyvinbutyral tablets.*

**Keywords:** scintillator, X-ray luminescence, luminescence, durability, tropical climate

#### Введение

Существующие органические сцинтилляторы обладают сверхбыстрой кинетикой высвечивания, однако их световыход ограничен использованием дополнительных люминофоров, так называемых шифтеров. Повышение световыхода можно достичь, создав органический сцинтиллятор, который генерирует кванты в диапазоне чувствительности фотоэлектронных умножителей (460-520 нм) непосредственно при воздействии ионизирующего излучения [1]. Такие сцинтилляторы будут экономически выгодны, так как световод будет находиться непосредственно в контакте со сцинтиллятором, что позволит уменьшить объем органического сцинтиллятора и снизить потери на границах. Комплексы 8-оксихинолина с металлами в виде порошков проявляют эффективную фотолюминесценцию (ФЛ) [2] и могут использоваться в качестве светоизлучающих материалов, в том числе для изготовления устройств на органических светоизлучающих диодах (ОСИД) [3], а 8-оксихинолят лития (Liq) потенциально может

проявлять люминесценцию при воздействии ионизирующих излучений.

#### Экспериментальная часть

Исследование фотолюминесценции (ФЛ) пленок проводили на спектрофлуориметре Fluorolog FL3-22 (Horiba Jobin Yvon, Франция) в диапазоне длин волн от 375 до 725 нм с шагом 0,1 нм при возбуждении ксеноновой лампой Ushio UXL-450S/O мощностью 450 Вт. Съемку проводили при комнатной температуре. Обработку спектров ФЛ проводили в программе OriginPro 8 SR4 (OriginLab Corp., США).

Пленки были получены на основе Liq. Порошок органического люминофора диспергировали в водном растворе поливинилового спирта (ПВС) (5 %) и тщательно перемешивали с помощью УЗ-ванны. Пленки Liq (3мас.%) – ПВС наносили на ПЭТ пленку капельным послойным нанесением (КПН). Часть пленок покрыли цианоакрилатным клеем (ЦА) для улучшения устойчивости [4].

Для исследования стабильности спектрально-люминесцентных характеристик пленки Liq-ПВС были экспонированы во Вьетнамско-Российском

тропическом центре в Ханое с декабря 2022 по май 2023 на микологической площадке (в джунглях на крытых стеллажах в условиях повышенной влажности и тропической микрофлоры).

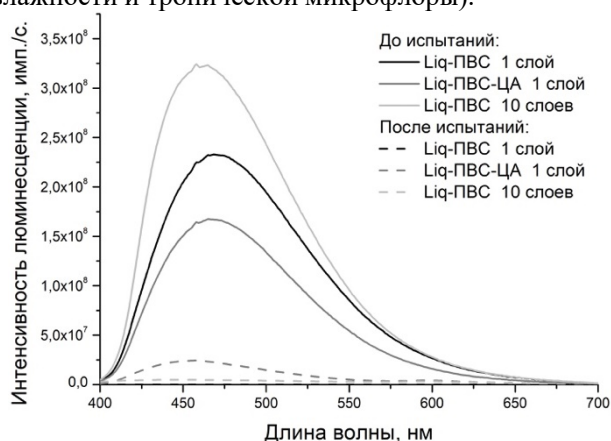


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции пленок Liq-PVC до и после экспонирования в Ханое.

На спектрах ФЛ (рис. 1) видно, что интенсивность зависит от толщины пленочных структур и наличия цианоакрилата (ЦА). Таким образом, до испытаний на устойчивость наиболее интенсивной люминесценцией обладают образцы Liq-PVC большей толщины и без ЦА, видимо, причиной является не полная полимеризация ЦА, что мешает передаче света через поверхность раздела. После испытаний образец Liq-PVC-ЦА напротив продемонстрировал наибольшую устойчивость к условиям тропического климата, что хорошо согласуется с результатами, полученными ранее на других люминофорах [5], при этом максимум ФЛ практически не смещается для каждого из образцов после испытаний.

Исследование рентгенолюминесценции (РЛ) проводили на спектрофотометрическом комплексе Ocean Optics QE65000 (Ocean Optics Inc., США) в диапазоне 350-575 нм при возбуждении рентгеновской трубкой БС-1 с напряжением 30 кВ. Порошок исходного органического металлокомплекса сравнивали с коммерческим пластиковым сцинтиллятором EJ-212 (рис. 2).

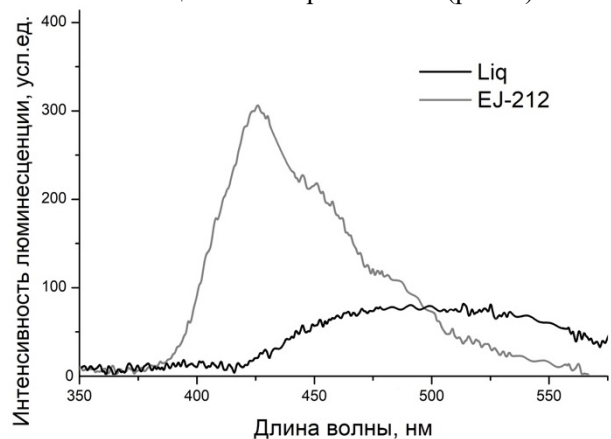


Рис. 2. Спектры рентгенолюминесценции порошка Liq и коммерческого пластикового сцинтиллятора EJ-212.

По спектру видно, что интенсивность РЛ для коммерческого сцинтиллятора ( $\lambda_{РЛ}^{max} = 423 \text{ нм}$ ) примерно в три раза выше, чем для исследованного органического металлокомплекса Liq ( $\lambda_{РЛ}^{max} = 503 \text{ нм}$ ). Это можно объяснить отсутствием в составе Liq тяжелых ядер.

Сцинтилляционные измерения проводились на таблетках Liq-ПВБ (поливинилбутираль). Подготовленные смеси органического люминофора и связующего в массовом соотношении 95/5, 90/10 и 85/15 подвергали нагрузке 200 бар в пресс-форме (Lab Tools, Санкт-Петербург, Россия) в течение 2 мин для получения таблеток (толщина ~500 мкм). Образцы фиксировались в светонепроницаемой камере под углом  $45^\circ$  к источнику альфа-частиц  $^{238}\text{Pu}$  с энергией 5,5 МэВ; сцинтилляционные фотоны регистрировались на ФЭУ Hamamatsu R329 при напряжении 1800 В, для усиления и обработки сигнала применяли электронику ORTEC. Время накопления спектров составило 300 сек. В качестве референсного образца для оценки световыхода использовали монокристалл YAG:Ce, поверхности которого были искусственно заглажены для достижения схожих параметров светосбора с непрозрачными образцами. Известный световыход YAG:Ce при возбуждении 5.5 МэВ альфа-частицами составляет 6000 фотон/МэВ. Амплитудные спектры снимали при комнатной температуре (рис. 3).

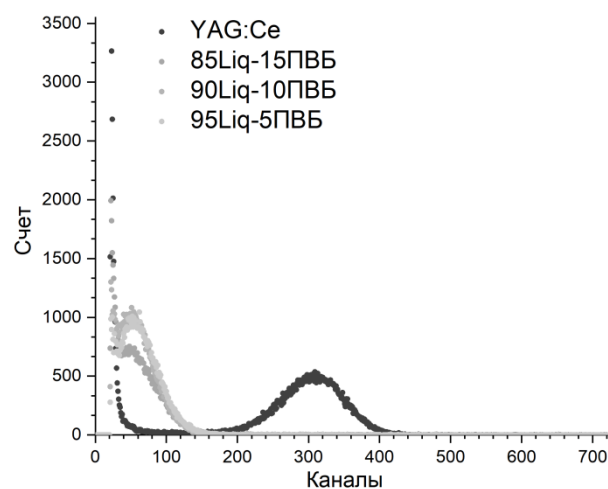


Рис. 3. Амплитудные спектры таблеток Liq с различным содержанием ПВБ и монокристалла YAG:Ce.

По рис. 3 видно, что наибольший счет демонстрирует образец 90Liq – 10ПВБ, таким образом данное соотношение компонентов является оптимальным для получения сцинтилляционных структур. По положению пика можно оценить световыход относительно эталонного образца по формуле:

$$I_{\text{образец}} = I_{\text{реф}} \times \frac{L_{\text{обр}}}{L_{\text{реф}}}, \quad (1)$$

где  $I_{\text{обр}}$  – световыход образца;

$I_{\text{реф}}$  – световыход референса (YAG:Ce = 6000 фотон/МэВ);

$L_{\text{обр}}$  – положение пика фотопоглощения образца;

$L_{\text{реф}}$  – положение пика фотопоглощения референса.

Таким образом, световыход для альфа-частиц с энергией 5,5 МэВ составил ~1200 фотон/МэВ. Для достижения больших значений необходимо использовать дополнительные активаторы.

Исследование сцинтилляции таблеток Liq-ПВБ с источниками  $\gamma$ - и  $\beta$ -излучения [6], показало, что чувствительность к  $\alpha$ -частицам данного сцинтиллятора намного выше. Таким образом, сцинтиллятор на основе Liq может использоваться совместно с неселективными сцинтилляторами для определения доли  $\alpha$ -излучения.

*Авторы выражают благодарность проекту «Тропическое материаловедение: Защита технологий и материалов от внешних воздействий тропического климата» (Эколан Т-1.7) за возможность исследования стабильности пленок в условиях тропического климата во Вьетнамско-Российском тропическом центре.*

*Работа выполнена в рамках финансирования прикладного научно-исследовательского проекта РХТУ им. Д. И. Менделеева № ВИГ 2022-062.*

#### Список литературы

1. Bell Z. W. Organic scintillators for neutron detection / Bell Z. W., Ho C. H., Brown G. M., Sloop Jr. F. V. // X-Ray and Gamma-Ray Detectors and

Applications IV. International Society for Optics and Photonics. 2003. V. 4784. P. 150–163.

2. So F. Organic Electronics. Materials, Processing, Devices and Applications. New York: CRC Press, 2010. P. 581.

3. Singh D. Electroluminescent materials: Metal complexes of 8-hydroxyquinoline: A review / Singh D., Nishal V., Bhagwan S., Saini R.K., Singh I. // Materials & Design. 2018. V. 156. P. 215–228.

4. Zykova M. Luminescent properties of organic–inorganic hybrid films fabricated by capillary coating technique / 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. // Applied Physics A. 2022. V. 128. No 3. P. 240.

5. Рунина К.И. Структура и устойчивость люминесцентных гибридных материалов на основе  $\text{CaF}_2$  и 8-оксихинолята лития в условиях тропического климата / Рунина К.И., Попкова Л.В., Аветисов Р.И., Петрова О.Б., До Динь Чунг, Та Тху Чанг, Нгуен Ван Лыонг // Успехи в химии и химической технологии. 2022. Т. 36. No 7. С. 125–128.

6. Рунина К.И. Получение нового пленочного сцинтиллятора на основе (8-оксихинолята) лития / Рунина К.И., Зыкова С.С., Стрекалов П.В., Попкова Л.В., Петрова, О.Б., Чепурнов, А.С., До, Д.Ч., Та, Т.Ч. // Стекло и керамика. 2022. Т.95, № 12. С. 56–62.

УДК 548.23

Рыков И.В., Марченкова М.А., Казак А.В., Набатов Б.В.

**Морфология и оптические свойства ленгмюровских пленок тетрапорфина H<sub>2</sub>TPP**

Рыков Илья Владимирович – студент физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова, инженер лаборатории рентгеновских методов анализа и синхротронного излучения; rykov.iv17@physics.msu.ru;

Марченкова Маргарита Александровна – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории рентгеновских методов анализа и синхротронного излучения;

ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН

Россия, Москва, 119333, Ленинский проспект, дом 59

Казак Александр Васильевич – кандидат химических наук, старший научный сотрудник;

НИИ наноматериалов «Ивановский государственный университет»

Россия, Иваново, 153025, улица Ермака, дом 37/7

Набатов Борис Викторович – старший научный сотрудник лаборатории рентгеновских методов анализа и синхротронного излучения;

ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН

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

*В статье рассмотрен новый производный фталоцианина: тетрапорфин - H<sub>2</sub>TPP. Из данного соединения получены ленгмюровские монослои и тонкопленочные образцы, состоящие из 5 и 20 монослоев, перенесенных при различной степени сжатия (площадах на молекулу). Оптические свойства образцов вещества исследуются при помощи микроскопии под углом Брюстера, спектрофотометрии, спектрофлуориметрии и конфокальной микроскопии.*

*Ключевые слова: производные фталоцианинов, тетрапорфин, ленгмюровский монослой, тонкослойные пленки.*

**Morphology and optical properties of Langmuir films of tetraporphin H<sub>2</sub>TPP**

Rykov I.V.<sup>1</sup>, Marchenkova M.A.<sup>1,2</sup>, Kazak A.V.<sup>3</sup>, Nabatov B.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

<sup>3</sup> Ivanovo State University “Nanomaterials Research Institute”, Ivanovo, Russian Federation

*A new phthalocyanine derivative of tetraporphin (H<sub>2</sub>TPP) is discussed. Langmuir monolayers and a thin-film samples consisting of 5 and 20 monolayers transferred at different areas per molecule were obtained from this compound. The optical properties of H<sub>2</sub>TPP samples are studied using a Brewster angle microscopy, spectrophotometry, spectrofluorometry, as well as using confocal microscopy.*

*Keywords: phthalocyanine derivatives, tetraporphine, Langmuir monolayer, thin-layer films.*

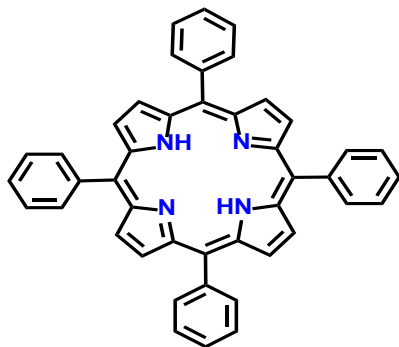
**Введение**

Производные порфина привлекают внимание исследователей множеством уникальных линейных и нелинейных оптических свойств, благодаря которым эти красящие вещества широко используются в различных областях науки и техники, в частности, в качестве красителей в промышленном производстве стеклянных покрытий, фотоэлектрических приборов [1-7], газовых датчиков и биосенсоров [15], полупроводников, органических светодиодов (OLED), оптических ограничителей и других различных органических электронных устройств [8-14]. Актуальность исследования производных порфина обусловлена острой необходимостью получения новых дешевых и высокоэффективных материалов для устройств нанoeлектроники, в том числе элементов фотоэлектрических устройств на основе тонкопленочных органических наноматериалов. Важной фундаментальной задачей, имеющей большое практическое значение, является контроль структуры таких материалов. В свою очередь, управление структурой приводит к непосредственному созданию тонкопленочных наноматериалов с оптимальными физико-химическими свойствами, что необходимо для

создания современных эффективных нанoeлектронных устройств [1-3].

Однако для разработки новых высокоэффективных функциональных материалов на основе наноразмерных тонких пленок, необходимо контролировать их структуру, в том числе проводить оценку однородности пленок. Поэтому для получения плёнок из производных порфина используют ленгмюровскую технологию, позволяющую получать структурированные плёнки с молекулярным контролем их толщины и состава. Кроме того, многие исследования показали, что органические светодиоды на основе пленок Ленгмюра-Блоджетт обладают лучшими эксплуатационными характеристиками, чем OLED, полученные другими методами. В то же время изучение плавающих слоев производных порфина необходимо, так как структура и свойства получаемых тонкопленочных материалов зачастую зависят от надмолекулярной организации плавающих слоев [2].

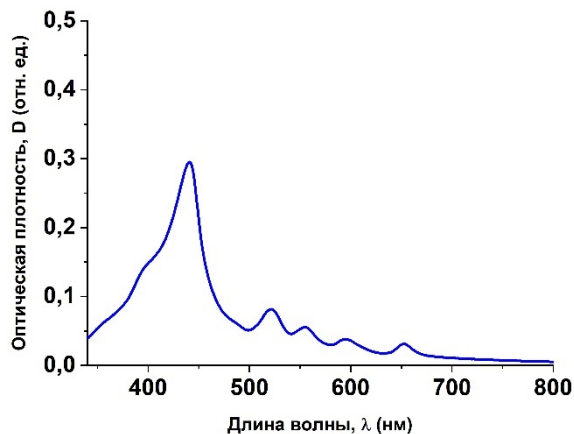
В связи с этим в настоящей работе получены тонкопленочные образцы тетрапорфина H<sub>2</sub>TPP, структурная формула которого изображена на рисунке 1, и исследованы их оптические свойства.

Рис. 1. Структурная формула H<sub>2</sub>TPP**Методика проведения измерений**

Ленгмюровские монослои были сформированы из раствора исследуемого соединения в хлороформе с использованием ванны KSV 5000 (Финляндия). Морфология слоев была исследована при помощи установки KSVMiniTrough с брестеревским микроскопом BAM300. В качестве субфазы использовали сверхчистую воду  $\rho = 18.2$  МОм·см (Millipore Elix 3, Millipore Simplicity 185). Температуру субфазы и окружающей среды поддерживали постоянной ( $18.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$ ). Начальная степень покрытия водной поверхности молекулами тетрапорфина рассчитана в соответствии с методом [16]. Сформированные монослои были перенесены методом Ленгмюра–Шеффера кварцевые подложки (КУ-1) при двух площадях переноса, указанных в таблице 1. Количество переносов равно 5 и 20.

Электронные спектры поглощения получены с помощью двухлучевого спектрофотометра Cary 5000 (Varian) в диапазоне длин волн 250–1000 нм. Спектры флуоресценции регистрировали на спектрофлуориметре Cary Eclipse (Varian) в диапазоне длин волн 450–900 нм. Спектры растворов соединений в хлороформе (с концентрацией  $2 \times 10^{-6}$  моль/л) регистрировали в стандартных кварцевых кюветах с длиной оптического пути 1 см. Анализ спектральных данных всех растворов проводили после вычитания вклада растворителя.

Для получения изображений тонких пленок использовался конфокальный микроскоп Leica TCS SPE с 4 монохроматическими лазерами, которые излучают на длинах волн  $\lambda_{\text{изл}}$ : 405 нм, 488 нм, 532 нм и 635 нм.



Исходя из спектров флуоресценции растворов были определены диапазоны наблюдения флуоресценции для каждого из соединений, а также длины волн возбуждения, приведенный в таблице 1.

Таблица 1. Условия возбуждения и наблюдения флуоресценции в тонких пленках

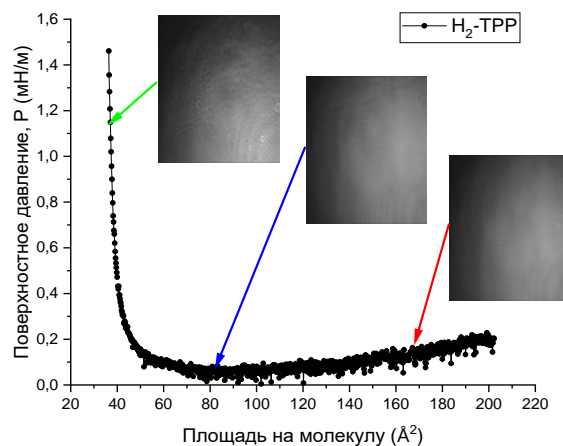
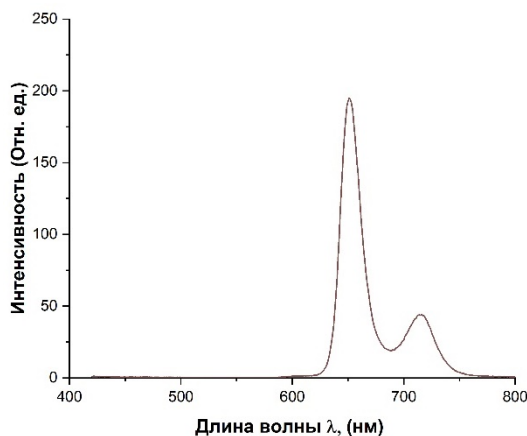
Вещество:	H <sub>2</sub> -TPP
Длина волны возбуждения, $\lambda_{\text{ex}}$ (нм)	419
Диапазон наблюдения флуоресценции (нм)	600–760
Площадь переноса, S <sub>1</sub> (нм <sup>2</sup> )	3,2
Площадь переноса, S <sub>2</sub> (нм <sup>2</sup> )	6

**Полученные результаты***Супермолекулярная организация плавающих слоев*

На рис. 2 приведены  $\pi$ -Å изотерма, полученная при образовании монослоя исследуемого соединения, а также его изображения. Достаточно плавное изменение поверхностного давления и изображения брестеревской микроскопии говорят о гомогенности слоя.

*Оптические свойства раствора соединения в хлороформе*

На рисунке 3 представлены спектры поглощения и флуоресценции растворов данного соединения. Полоса Сорэ располагается на 419 нм. Для данного соединения характерна полоса свечения, находящаяся в области красных длин волн.

Рис. 2.  $\pi$ -Å изотерма плавающего монослоя. Стрелками указаны точки, в которых снимались изображенияРис. 3. Спектры поглощения (а) и флуоресценции(б) раствора H<sub>2</sub>TPP в хлороформе

*Оптические свойства тонкопленочных образцов*

Перенос пленок осуществлялся из edge-on монослоя. Сначала был снят спектр флуоресценции тонкой пленки, состоящей из 5 слоев при площади переноса  $S_1 - 3,2 \text{ нм}^2/\text{молекулу}$ . Полученная кривая представлена на рисунке 4. Исходя из графика, можно сказать лишь о том, что интенсивность флуоресценции настолько мала, что измерительный прибор не может зарегистрировать сигнал. Слабая интенсивность связана с малым количеством нанесенного вещества. В связи с этим были получены изображения данной пленки при помощи конфокального микроскопа, которые представлены на рисунке 5а. У соединения  $\text{H}_2\text{TPP}$  на темном фоне заметны крупно флуоресцирующие области, что свидетельствует об образовании плотно расположенных друг с другом агрегатов. Большое количество образованных агрегатов говорит о том, что степень сжатия пленок оказалась большой.

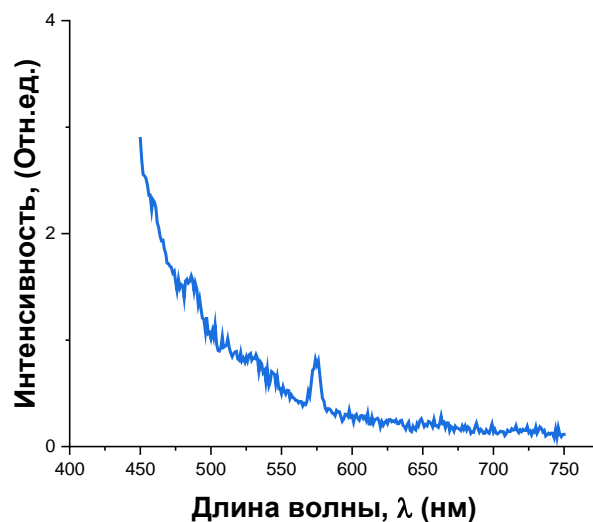


Рис. 4. Спектры флуоресценции пленки  $\text{H}_2\text{TPP}$  из 5 слоев

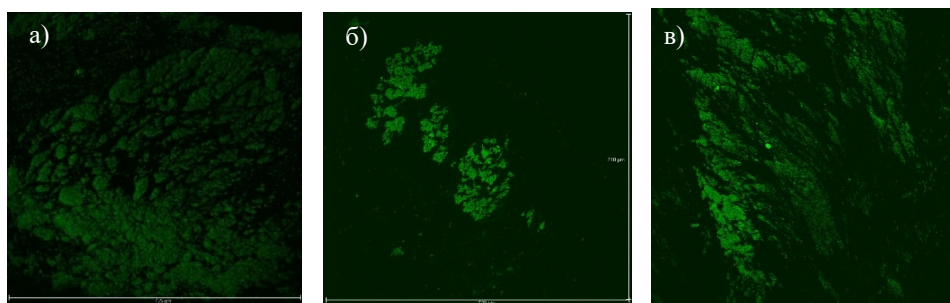


Рис. 5. Изображения пленки  $\text{H}_2\text{TPP}$  при различных условиях переноса: а) 5 слоев,  $S_{\text{пер}} = 3,2 \text{ нм}^2$ ; б) 5 слоев,  $S_{\text{пер}} = 6 \text{ нм}^2$ ; в) 20 слоев,  $S_{\text{пер}} = 6 \text{ нм}^2$

В связи с этим были сформированы и получены пленки при большей площади, приходящейся на молекулу  $S_2 (6 \text{ нм}^2)$ , то есть при меньшей степени сжатия. Тем не менее у данного соединения остаются крупные флуоресцирующие области на темном фоне, но с увеличенной интенсивностью флуоресценции. Для большего усиления сигнала флуоресценции образца были получены пленки при площади переноса  $S_2$ , содержащие 20 слоев, изображенные на рисунке 5в.

**Заключение**

В результате проведенного исследования был сформирован монослой тетрапорфина  $\text{H}_2\text{TPP}$  на поверхности воды и далее охарактеризован изотермой сжатия и изображениями микроскопии под углом Брюстера. Методом Ленгмюра-Шеффера были получены многослойные плёнки изучаемого макрогетероциклического соединения при разных площадях переноса, охарактеризованные спектрами поглощения и флуоресценции и изображениями, полученными при помощи конфокального микроскопа. Установлено, что пленка тетрапорфина  $\text{H}_2\text{TPP}$  светит за счет образования агрегатов. Интенсивность флуоресценции в пленках возрастает при увеличении площади на молекулу при переносе для  $\text{H}_2\text{TPP}$  от  $3,2 \text{ нм}^2$  до  $6 \text{ нм}^2$ .

*Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках проведения исследований по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН. Работа поддержана Министерством науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Ивановскому государственному университету для выполнения научно-исследовательских работ (грант № FZZM-2023-0009). Работа выполнена при финансовой поддержке Московского политехнического университета в рамках гранта имени Петра Капицы.*

**Список литературы**

1. Kazak A. V. et al. Influence of 2, 3-naphthalocyanines structure on their supramolecular organization in floating layers //Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2020. – Т. 1560. – №. 1. – С. 012034.
2. Kazak A. V. et al. Self-organization of octa-phenyl-2, 3-naphthalocyaninato zinc floating layers //New Journal of Chemistry. – 2020. – Т. 44. – №. 10. – С. 3833-3837.
3. Hirao A. et al. Soluble precursors of 2, 3-naphthalocyanine and phthalocyanine for use in thin film transistors //Chemical communications. – 2008. – №. 39. – С. 4714-4716.



4. Lu R. et al. Liquid crystal alignment using naphthalocyanine Langmuir-Blodgett films //Physics Letters A. – 1997. – Т. 231. – №. 3-4. – С. 289-293.
5. Wang Y. L. et al. Tetra-methyl substituted copper (II) phthalocyanine as a hole injection enhancer in organic light-emitting diodes //AIP Advances. – 2015. – Т. 5. – №. 10. – С. 107205.
6. J. Kroger, T.G. Gopakumar // J. «Encyclopedia of Interfacial Chemistry», 2018. V. 2.1. P. 86-87.
7. Kim C. H. et al. Multi-rate optimal controller design for electromagnetic suspension systems via linear matrix inequality optimization //Journal of Applied Physics. – 2015. – Т. 117. – №. 17. – С. 17B506.
8. Urbani M. et al. Phthalocyanines for dye-sensitized solar cells //Coordination Chemistry Reviews. – 2019. – Т. 381. – С. 1-64.
9. Urbani M. et al. Meso-substituted porphyrins for dye-sensitized solar cells //Chemical Reviews. – 2014. – Т. 114. – №. 24. – С. 12330-12396.
10. Yum J. H. S. r. Jang, R. Humphry-Baker, M. Graetzel, JJ Cid, T. Torres, and M. Nazeeruddin //Langmuir. – 2008. – Т. 24. – С. 5636-5640.
11. Uemura T. et al. Local-plasmon-enhanced up-conversion fluorescence from copper phthalocyanine //Chemical Physics Letters. – 2007. – Т. 448. – №. 4-6. – С. 232-236.
12. Topal S. Z. et al. Silver and proton driven fluorescent multiple-mode molecular logic gates employing phthalocyanines //Materials Chemistry and Physics. – 2010. – Т. 121. – №. 3. – С. 425-431.
13. De La Torre G. et al. Role of structural factors in the nonlinear optical properties of phthalocyanines and related compounds //Chemical Reviews. – 2004. – Т. 104. – №. 9. – С. 3723-3750.
14. Claessens C. G., González-Rodríguez D., Torres T. Subphthalocyanines: singular nonplanar aromatic compounds synthesis, reactivity, and physical properties //Chemical reviews. – 2002. – Т. 102. – №. 3. – С. 835-854.
15. Attia M. S. et al. Phthalocyanine-doped polystyrene fluorescent nanocomposite as a highly selective biosensor for quantitative determination of cancer antigen 125 //Talanta. – 2019. – Т. 201. – С. 185-193. Makinde Z. O. et al. Spectroscopic and nonlinear optical properties of alkyl thio substituted binuclear phthalocyanines //Dyes and Pigments. – 2019. – Т. 162. – С. 249-256.
16. Kazak A. V. et al. Floating layers and thin films of mesogenic mix-substituted phthalocyanine holmium complex //Thin Solid Films. – 2020. – Т. 704. – С. 137952.

УДК 548.5

Тихонова К.В., Марченкова М.А.

## Влияние температуры и осадителей на рост кристаллов белков лизоцима и глюкозоизомеразы

Тихонова Ксения Владимировна<sup>1</sup> – лаборант, tikhonova.kseniya.030502@gmail.com

Марченкова Маргарита Александровна<sup>1,2</sup> – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник РМАиСИ;

<sup>1</sup> ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Россия, г. Москва, 119333, Ленинский проспект, д. 59, ИК РАН

<sup>2</sup> НИЦ «Курчатовский институт», Россия, г. Москва, 123182, пл. Академика Курчатова, д. 1

*В статье рассмотрены и отработаны методики кристаллизации белков лизоцима и глюкозоизомеразы под воздействием температуры и некоторых типов осадителей, определены зависимости результатов роста кристаллов белков от температуры, а также определена степень влияния некоторых типов осадителей на рост кристаллов белков.*

*Ключевые слова: кристаллизация белков, кристаллизация лизоцима, кристаллизация глюкозоизомеразы, оптимальная температура кристаллизации, температурная зависимость кристаллизации.*

## Effects of temperature and precipitators on the crystal growth of lysozyme and glucose isomerase proteins

Tikhonova K.V.<sup>1</sup>, Marchenkova M.A.<sup>1,2</sup>

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

<sup>2</sup>NRC "Kurchatov Institute", Moscow, Russia

*In the article the methods of crystallization of protein lysozyme and glucose isomerase under the influence of temperature and some types of precipitators are considered and worked out, the dependences of protein crystal growth on temperature are determined, and the degree of influence of some types of precipitators on protein crystal growth is determined.*

*Key words: protein crystallization, lysozyme crystallization, glucose isomerase crystallization, optimal crystallization temperature, temperature dependence of crystallization.*

### Введение

В различных исследованиях последних лет показано, что нахождение новых методов и оптимальных параметров проведения кристаллизации белков, изучение механизмов роста белковых кристаллов позволяют усовершенствовать результаты роста, что в свою очередь позволяет улучшить качество кристаллов, пригодных для различных методов анализа, для усовершенствования процессов определения структуры белка [1, 2].

Для оптимизации методов и параметров кристаллизации необходимо отработать методику определения зависимостей роста кристаллов, в данном случае, модельных белков лизоцима и глюкозоизомеразы от температуры и некоторых типов осадителей, для получения данных, которые в последующем можно применить для разработки методики температурно-управляемой кристаллизации белков.

### Методика проведения измерений

Для приготовления исследуемых образцов использовали белок лизоцим из куриного яйца производства Sigma-Aldrich (CAS# 12650-88-3), NaCl (CAS# 7647-14-5) и ацетат натрия (CAS# 6131-90-4) производства Helicon. Лизоцим и осадитель – хлорид натрия растворили в приготовленном 0,2 М натрий-ацетатном буфере с pH 4,5, с использованием ультрачистой воды (сопротивление 18,2 МОм). Все растворы фильтровали с использованием мембранных шприцевых фильтров Millex с размером пор 0.22 мкм, раствор белка центрифугировали при 10 000 об/мин, в течение 10 минут.

Для проведения исследования по определению зависимости результатов роста белка лизоцима от температуры и осадителей в качестве осадителей были использованы наборы для исследования белков Hampton research 110 и 144 с определённым набором химических реагентов. При проведении кристаллизации растворы лизоцима и осадителей были смешаны в равных количествах. Конечная концентрация лизоцима 30 мг/мл.

Для приготовления исследуемых образцов брали белок глюкозоизомеразу из клеточного экстракта *Streptomyces rubiginosus* в виде кристаллической суспензии в следующей среде: 33 мг/мл кристаллической глюкозоизомеразы, 6 мМ Tris- HCl pH 7, 120 мг/мл 0,91 М сульфата аммония, 1 мМ сульфата магния производства Hampton research. Глюкозоизомеразу посредством диализа переводили в 0,05 М Tris-HCl буфер, для приготовления которого использовали Trizma HCl (CAS# 1185-53-1) и Trizma base (2-амино-2-(гидроксиметил)-1,3-пропандиол) (CAS# 77-86-1), производства Sigma-Aldrich, и ультрачистую воду (сопротивление 18,2 МОм). Конечная концентрация глюкозоизомеразы при проведении кристаллизации была 17 мг/мл.

В качестве метода кристаллизации в данной работе использовался метод microbatch – кристаллизация в малом объёме под слоем парафинового масла в специализированных планшетах [3, 4]. Каждая кристаллизация при определённой температуре с использованием специализированного термостата проходила в течение 6 дней. При определении зависимости результатов роста белков от температуры проводили статистическую серию экспериментов: с

одним типом осадителя ставили 6 кристаллизаций при одной и той же температуре. Далее результаты анализировались вручную на появление в капле кристаллов или кристаллического осадка.

На рисунке 1 представлена ростовая установка, которая использовалась для проведения и оценки кристаллизаций.

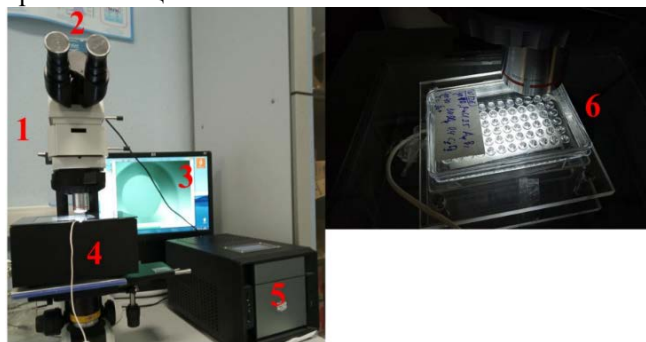


Рис. 1. Элементы ростовой установки: 1 – Микроскоп оптический Nikon ECLIPSE LV150; 2 – Цифровая камера «OptixCam»; 3 – Компьютер; 4 – Термостат; 5 – Блок управления термостатом; 6 – Пластина кристаллизационный для microbatch-кристаллизации.

### Полученные результаты

Далее в таблицах рассмотрены несколько случаев кристаллизации лизоцима и глюкозоизомеразы.

*Анализ результатов роста кристаллов белка лизоцима*

На приведенном примере в таблице 1 показано, что при увеличении температуры уменьшаются размеры кристаллов, а также при температуре 40 °C ухудшается

качество кристаллов – появляются кристаллы с дефектами, множество мелких кристаллов, образовавшиеся из одного центра кристаллизации. При температурах 30 и 40 °C во многих случаях не происходит образование кристаллов, что тоже определяет зависимость от увеличения температуры. Хороший рост кристаллов проявляется в присутствии солей.

В таблице 2 показано влияние кислоты, которая вызвала частичную денатурацию белка при 10 °C, за счет чего происходит понижение концентрации, при которой образуются несколько кристаллов совместно с кристаллическим осадком, что подтверждается литературными данными, в которых сказано, что выпадение белка в виде осадка связано с денатурацией белковых частиц и образованием солей белка с кислотами [5].

В примере, приведенном в таблице 3, присутствует спирт – 2-пропанол, который может влиять на кристаллизацию данного белка. С увеличением температуры спирт в составе может стать причиной денатурации белка. Но если происходит денатурация белка при низких температурах, то получаемые осадки можно вновь растворить без потери биологических свойств белка [6].

В общем случае зависимость результатов роста лизоцима от температуры такая, что с увеличением температуры процент успешных кристаллизаций у лизоцима уменьшается. Так при 10 °C процент успеха составляет 100%, при 20 °C – 82,8%, при 30 °C – 48,3%, при 40 °C – 27,6%. Самая оптимальная температура для роста кристаллов лизоцима – 10 °C.

Таблица 1 – Успешный случай кристаллизации лизоцима

Состав осадителя	10 °C	20 °C	30 °C	40 °C
0.2 М Моногидрат сульфата лития, 0.1 М TRIS HCl pH 8.5, 30% масс. полиэтиленгликоль 4,000				Нет кристаллов

Таблица 2 – Влияние кислоты на рост кристаллов лизоцима

Состав осадителя	10 °C	20 °C	30 °C	40 °C
2.1 М DL-яблочная кислота pH 7				

Таблица 3 – Влияние спирта на рост кристаллов лизоцима

Состав осадителя	10 °C	20 °C	30 °C	40 °C
0.1 М Дигидрат трёхосновного цитрата натрия pH 5.6, 20% об. 2-пропанол, 20% масс. полиэтиленгликоль 4,000				Нет кристаллов

*Анализ результатов роста кристаллов белка глюкозоизомеразы*

В таблице 4 приведен успешный случай кристаллизации глюкозоизомеразы, по которому можно сказать, что при увеличении температуры прослеживается тенденция увеличения размеров и ухудшения качества кристаллов в виде появления дефектов и множества мелких кристаллов,

образованных из одного центра кристаллизации. Как и в случае лизоцима, хороший рост кристаллов происходит в присутствии солей.

В таблице 5 наблюдается денатурация белка при 40 °С, что можно объяснить присутствием 2-пропанола в составе осадителей, который вызывает осаждение белка при увеличении температуры [6].

Таблица 4 – Успешный случай кристаллизации глюкозоизомеразы

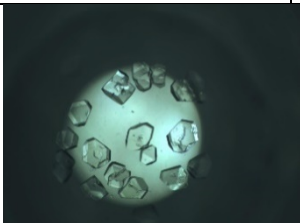
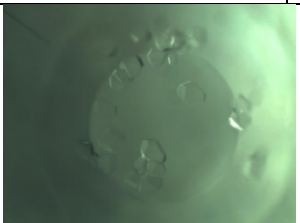





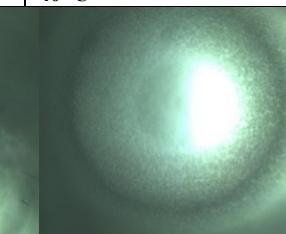
Состав	10 °С	20 °С	30 °С	40 °С
0.2 М Тригидрат ацетата натрия, 0.1 М TRIS HCl pH 8.5, 30% масс. полиэтиленгликоль 4,000				

Таблица 5 – Влияние спирта на рост кристаллов глюкозоизомеразы

Состав	10 °С	20 °С	30 °С	40 °С
0.2 М Гексагидрат хлорида магния, 0.1 М HEPES натриевая соль pH 7.5, 30% об. 2-пропанол				

Также присутствуют случаи, когда определённой зависимости не наблюдается, появляются монокристаллы без дефектов при 10 и 20 °С. Используемые осадители: 0.2 М Дигидрат формиата магния; 0.1 М Дигидрат трёхосновного цитрата натрия pH 5.6, 20% об. 2-пропанол, 20% масс. Полиэтиленгликоль 4,000 – можно использовать при получении монокристаллов для использования в рентгеноструктурном анализе и т.д.

В общем случае в результате кристаллизации белка глюкозоизомеразы получается, что при 10 °С процент успеха составляет 93,8%, при 20 °С – 100%, при 30 °С – 81,3%, при 40 °С – 87,5%. Самая оптимальная температура для роста кристаллов глюкозоизомеразы – 20 °С.

#### Заключение

В случае лизоцима при увеличении температуры уменьшается размер кристаллов, ухудшается их качество, оптимальная температура для кристаллизации лизоцима – 10 °С. В случае глюкозоизомеразы при увеличении температуры увеличивается размер и ухудшается качество кристаллов, оптимальная температура для кристаллизации глюкозоизомеразы – 20 °С. Хороший рост кристаллов наблюдается при использовании различных солей. Присутствие спирта в составе осадителей вызывает частичную денатурацию белка при высоких температурах, а при низких температурах в большинстве случаев получаются кристаллы без дефектов. Присутствие кислоты в составе осадителей при низких температурах вызывает денатурацию белка, однако если концентрация кислоты слишком

низкая для определённого белка возможно образование кристаллов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках проведения исследований по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН в части исследований по росту кристаллов белка глюкозоизомеразы и выполнения работ по гранту № 075-15-2021-1362 в части исследований по росту кристаллов белка лизоцима.*

#### Список литературы

1. Vaney M. C. et al. Structural effects of monovalent anions on polymorphic lysozyme crystals // Acta Crystallographica Section D: Biological Crystallography. – 2001. – V. 57. – №. 7. – P. 929-940.
2. Nam K. H. Glucose isomerase: Functions, structures, and applications // Applied Sciences. – 2022. – V. 12. – №. 1. – P. 428.
3. Куранова И. П., Ковальчук М. В. Кристаллы для изучения белковых структур // Природа. – 2014. – №. 3. – С. 12-21.
4. Weber P. C. Overview of protein crystallization methods // Methods in enzymology. – Academic Press, 1997. – V. 276. – P. 13-22.
5. Чиркин А. А. Практикум по биохимии. – 2002. – С. 28.
6. Плешков Б. П. Биохимия сельскохозяйственных растений. Под ред. д-ра химических наук академика ВАСХНИЛ ВМ Клечковского. М., изд. – 1965. – С. 61.

УДК 544.03+544.02

Туренко Б.А., Павлюк М.Д.

**Структурно-чувствительные свойства электромодуляторов на основе CdTe**Туренко Богдан Александрович – инженер; [b.tyrenko@mail.ru](mailto:b.tyrenko@mail.ru)

Павлюк Марина Дмитриевна – к.ф.-м.н., старший научный сотрудник;

ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН,

Россия, 119333, Москва, Ленинский проспект, 59

*Работа посвящена определению корреляции микроструктуры на свойства электромодуляторов на основе CdTe. Кристаллы получены модифицированным методом Обреимова – Шубникова с применением техники самозатравления. Выращены две группы монокристаллов CdTe. Первая группа с концентрацией  $N_{Cl} = 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ , вторая  $N_{Cl} = 3.85 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Методом катодолуминесценции установлено, что уменьшение легирующей примеси Cl приводит к более совершенной микроструктуре, а это ведет к воспроизводимой и ровной границе p-n перехода, что необходимо при изготовлении электромодуляторов.*

*Ключевые слова: рост кристаллов, электромодуляторы, CdTe*

**Structural-sensitive properties of electromodulators based on CdTe**

Turenko B.A., Pavlyuk M.D.

Federal Research Centre “Crystallography and Photonics”, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

*The work is devoted to determining the correlation of the microstructure on the properties of electromodulators based on CdTe. The crystals were obtained by the modified Obreimov-Shubnikov method using the self-seeding technique. Two groups of CdTe single crystals have been grown. The first group with concentration  $N_{Cl} = 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , the second  $N_{Cl} = 3.85 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Using the cathodoluminescence method, it was found that a decrease in the Cl dopant leads to a more perfect microstructure, and this leads to a reproducible and even p-n junction boundary, which is necessary in the manufacture of electromodulators.*

*Key words: crystal growth, electromodulators, CdTe*

**Введение**

Монокристаллический теллурид кадмия обладает благоприятным сочетанием оптических и электрических свойств, являясь перспективным материалом, как для детекторов ядерного излучения, так и для приборов, работающих в ИК-диапазоне спектра излучения. Наряду с высоким пропусканием в ИК-диапазоне (от 0,8 до 25 мкм) и низким коэффициентом поглощения ( $10^{-3} - 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ) CdTe демонстрирует высокий электрооптический коэффициент, в 4 раза больше чем у GaAs и InP. Кроме этого, CdTe превосходит эти материалы и по фоторефрактивным свойствам [1].

Однако столь высокие характеристики демонстрируют отнюдь не все кристаллы. В большинстве случаев электрические и оптические свойства кристаллов колеблются в широком диапазоне величин и во многом зависят от особенностей методов их получения. Так в работе [1] отмечается, что наиболее часто встречающееся высокое остаточное оптическое поглощение ( $0,2 - 0,3 \text{ см}^{-1}$ ) вызвано преимущественно не идентифицированными точечными дефектами, загрязнениями, оптически не активными микроучастками в кристалле, в которых сконцентрированы теллуриды преципитаты и определенные комплексы собственный дефект – примесный атом.

Создание p-n переходов в кристаллах CdTe является важным технологическим приемом, обеспечивающим снижение темновых токов в детекторах ядерного излучения, благодаря которому возможно повышение рабочих напряжений и тем

самым – улучшение характеристик детекторов (разрешения, чувствительной области).

При изготовлении электрооптических модуляторов создание p-n перехода требуется в случае осуществления модуляции световым потоком. Наиболее простой и распространенный путь создания p-n переходов это диффузия примеси из газовой фазы.

Тем не менее, это процесс трудоемкий, и он не гарантирует воспроизводимости равномерного залегания полученных p-n переходов. Кроме того, диффузионный отжиг получаемого материала, может привести к его раскомпенсации и, соответственно, к потере им полуизолирующих свойств.

Целью данной работы являлось определения корреляции микроструктуры на свойства электромодуляторов на основе CdTe.

**Экспериментальная часть**

Образцы для исследований изготавливали из монокристаллических слитков, выращенных модифицированным методом Обреимова – Шубникова с применением техники самозатравления. Исходные компоненты Cd и Te подвергнуты многократной вакуумной дистилляции, в результате которой достигается полупроводниковая степень чистоты на уровне 7N [2].

К загрузке теллурида кадмия добавляли навеску хлорида кадмия марки ОСЧ из расчета содержания хлора  $10^{17} - 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . В связи с протеканием интенсивного процесса комплексообразования в легированном CdTe во всех процессах проводилось контролируемое охлаждение слитка после его кристаллизации.

Выращены две группы монокристаллов CdTe. Первая группа с концентрацией  $N_{Cl} = 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ , вторая  $N_{Cl} = 3.85 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Из пластин CdTe путем скалывания во взаимно перпендикулярных направлениях изготавливали образцы для электромодуляторов с геометрией, показанной на рис.1.

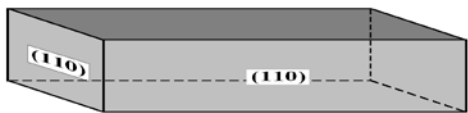


Рис.1. Схема геометрии плоскостей образцов

Плоскости (110) соответствуют плоскостям естественных сколов. На рис.2 показаны дислокации, выявленные методом катодолюминесценции с использованием растрового микроскопа Philips SEM 515.



Рис. 2. Изображение поверхности скола в режиме интегральной катодолюминесценции (а – первая группа, б – вторая группа)

Изображение получено при облучении электронами плоскости естественного скола (110). Средняя плотность дислокаций, рассчитанная из данных с разных участков кристалла, составляет  $1,25 \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$  для первой группы кристаллов и  $1,6 \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$  для второй, т.е. уменьшение легирующей примеси приводит к более совершенной микроструктуре.

Наряду с образцами для электромодуляторов был изготовлен образец площадью  $2 \times 2 \text{ см}^2$  для измерения пропускания в ИК-диапазоне спектра. Спектр пропускания, полученный на Фурье-спектрометре, показал пропускание  $T \geq 60\%$  в диапазоне длин волн 2-25 мкм, что соответствует требованиям, предъявляемым к кристаллам для электрооптических модуляторов.

В образцах, изготовленных для электрооптических модуляторов, была проведена

диффузия паров индия. Процесс диффузии проводили в откачанной и отпаянной при вакууме  $10^{-4}$  Па кварцевой ампуле.

Режим диффузионного отжига был подобран исходя из данных работы [3]. В связи с этим выбрана температура диффузии 623 К, коэффициент диффузии при этой температуре составляет  $D = 8,2 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ . Глубина перехода необходима порядка  $X=150$  мкм. Следовательно, рассчитанное, с учетом этих данных, время диффузии составило 2,6 часа. С заданной глубиной диффузии получено пять образцов для первой группы, для второй группы процесс диффузии не привел к появлению ровной границы p-n перехода на глубине 150 мкм. На рис. 3 показан p-n переход в изображении во вторичных электронах, полученном на скане Philips SEM 515.

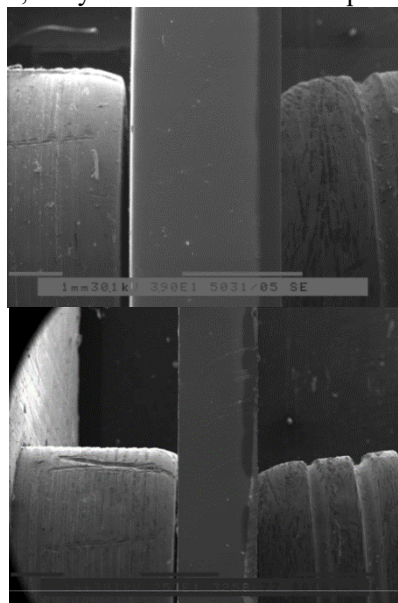


Рис. 3. РЭМ Микрофотография поверхности кристалла содержащий p-n переход с подачей на него обратного смещения в режиме вторичных электронов (а – первая группа, б – вторая группа)

### Результаты и обсуждения

На рис. 4 показана вольт-амперная характеристика одного из образцов. В таблице 1 приведены значения темновых и световых (засветка в ИК-области спектра проводилась посредством светодиода АЛ 115) токов при различных напряжениях в прямом и обратном направлениях.

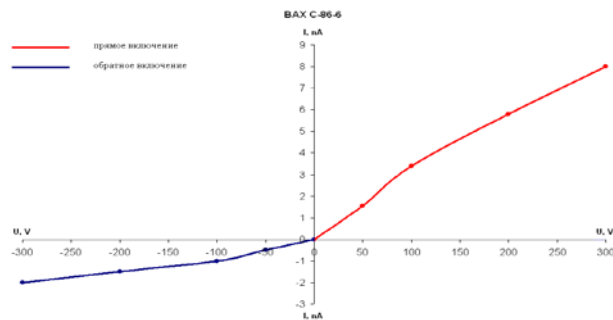


Рис.4. Вольт-амперная характеристика монокристаллов теллурида кадмия с p-n переходом.

Таблица 1. Характерные значения в зависимости от напряжения

U, V	I <sub>d</sub> (темновой), nA	R, Ом	I <sub>l</sub> (световой), nA	I <sub>l</sub> /I <sub>d</sub>
-300	-2	1,5·10 <sup>11</sup>	-25000	12500
-200	-1,5	1,34·10 <sup>11</sup>	-18000	12000
-100	-1	1·10 <sup>11</sup>	-11000	11000
-50	-0,5	1·10 <sup>11</sup>	-5600	11200
0	0			
50	1,55	3,2·10 <sup>10</sup>	12000	7742
100	3,4	2,9·10 <sup>10</sup>	23000	6765
200	5,8	3,4·10 <sup>10</sup>	48000	8276
300	8	3,7·10 <sup>10</sup>	70000	8750

Как видно из таблицы образцы демонстрируют высокую фоточувствительность, которая достигает тысяч при напряжении 300В, приложенном в обратном направлении. Аналогичные данные получены на остальных 4-х образцах.

При исследовании образцов в условиях освещения ганновских осцилляций фототока, показано, что для образцов первой группы: все кристаллы высокоомные, причем токовой релаксации от времени при освещении при любой полярности у них нет. Это свидетельствует о высокой чистоте и малом количестве мелкой примеси. О том же свидетельствуют и переходные процессы: на заднем фронте при высоких полях у них практически нет пиков связанных с захватом и освобождением носителей на примесные уровни и их освобождением полем. Спектральная зависимость фототока также четкая, т.е. есть граница по величине фототока при переходе освещения от собственного к примесному освещению. Для них временные характеристики: для переднего фронта = 1 мкс и заднего фронта 1-3 мкс достигаются при 800-900 В; для второй группы образцов, где р-п переход получился неоднородным и мелким, образцы выдерживали напряжение до 500 В, но при этом, фоточувствительность со стороны In низкая при всех значениях приложенного напряжения, что связано с недостаточной однородностью толщины In слоя, и его поведением при диффузии в объем. А также низкая прозрачность для сканирующего света с  $\lambda=1,3$  мкм. При сканировании образца от контакта до контакта линейно-поляризованным светом, внутри свет сильно располяризовывается, по-видимому, из-за наличия в объеме каких-то несовершенств.

Таким образом, образцы первой группы соответствует требованиям, предъявляемым к кристаллам для электрооптических модуляторов,

### Заключение

Результаты работы показали хорошую воспроизводимость глубины р-п перехода на всех полученных образцах первой группы с концентрацией хлора  $N_{Cl} = 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Ровная граница р-п перехода согласуется с хорошим качеством микроструктуры кристаллов.

Наличие малых величин прямых темновых токов в отожженных образцах согласуется с токами, полученными на однородных образцах до отжига, что свидетельствует об отсутствии раскомпенсации материала и деградации его сопротивления.

Расхождение в толщине и однородности диффузионного слоя в данной работе можно объяснить различием в микроструктуре образцов: образцы первой группы с более совершенной микроструктурой.

*Работа выполнена в рамках Государственного задания ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН. В работе использовано оборудование ЦКП ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.*

### Список литературы

1. Marfaing J. // J.Cryst. Growth. – 1999. – Vol. 197 – P. 707.
2. Павлюк М. Д., Каневский В. М., Иванов Ю. М. // Неорганич. Матер. – 2013. – №58(8) – С. 1082.
3. Павлова Г.С., Канунова Е.Л., Иванов Ю.М. // Неорганич. Матер. – 1991. – №27(2) – С. 263.

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



**При поддержке**

**Совет молодых ученых и специалистов (СМУС)**

**РХТУ им. Д.И. Менделеева**

**ООО «БИНАКОР-ХТ»**





Научное издание

**УСПЕХИ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ**

**Том XXXVII**

**№ 7 (269)**

Компьютерная верстка: Зверева О.В.  
Текст репродуцирован с оригиналов авторов

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

Совет молодых ученых и специалистов (СМУС)

Адрес университета: 125047, г. Москва,

Миусская пл., д. 9