

ISSN 0023-4761

Том 69, Номер 4

Июль - Август 2024



КРИСТАЛЛОГРАФИЯ



НАУКА

— 1727 —

СОДЕРЖАНИЕ

Том 69, номер 4, 2024

ДИФРАКЦИЯ И РАССЕЯНИЕ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ

- Численное моделирование эффекта фокусировки рентгеновских лучей с помощью рефракционно-дифракционной линзы 567
В. Г. Кон
- Быстрый численный расчет рентгеновской дифракции от кристаллических микросистем 575
В. И. Пунегов, Д. М. Мальков

КРИСТАЛЛОХИМИЯ

- Растворение примесей в натрий-гадолиниевом молибдате $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ 581
В. Б. Дудникова, Н. Н. Еремин

СТРУКТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

- Новые тройные интерметаллиды $R_4\text{Ru}_2\text{Ga}_3$ ($R = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$) 589
И. А. Грехов, Ж. М. Куренбаева, Е. В. Мурашова
- Разнообразие структурных блоков $[\text{M}(\text{IO}_3)_6]$ в семействах иодатов и новая тригональная разновидность $\text{Cs}_2\text{HIn}(\text{IO}_3)_6$ 597
О. В. Реутова, Е. Л. Белоконева, А. С. Волков, О. В. Димитрова

СТРУКТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

- Галогенные связи в производных 2,5-дииод-1,4-диметилбензола 612
К. Раджакумар, Д. А. Жеребцов, С. А. Найферт, А. А. Осипов, С. А. Адонин, Д. В. Спиридонова

ДИНАМИКА РЕШЕТКИ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

- Уточнение параметров элементарной ячейки на современных монокристалльных дифрактометрах. Изучение анизотропии теплового расширения монокристалла $\alpha\text{-}^{33}\text{S}$ 620
П. С. Серебrenникова, А. В. Панченко, Н. Б. Егоров, С. А. Громилов

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ

- Индуктирование вязких мод разрушения льда и радикальное повышение энергоемкости его деструкции путем введения наноразмерных добавок 630
Ю. И. Головин, В. М. Васюков, В. В. Родаев, А. А. Самодуров, Д. Ю. Головин, А. И. Тюрин, С. С. Разливалова, В. М. Бузник
- Исследование температурных свойств I.N.P.-структуры и ее применение для фильтров на поверхностных акустических волнах 639
А. С. Койгеров, О. Л. Бальшева

ПОВЕРХНОСТЬ, ТОНКИЕ ПЛЕНКИ

- Морфология и пространственное распределение упорядоченных доменов в $\text{GaInP}/\text{GaAs}(001)$ по данным просвечивающей электронной микроскопии 646
А. В. Мясоедов, Н. А. Берт, Н. А. Калужный, А. М. Минтаиров
- Тонкопленочные полидиацетилены стабильной голубой фазы на основе симметричных и несимметричных диацетиленовых *N*-арилкарбаматов 652
А. С. Алексеев, С. Ю. Вязьмин, А. Б. Иванов, В. В. Клечковская, М. С. Лукасов

НАНОМАТЕРИАЛЫ, КЕРАМИКА

Исследование электрических свойств и характеристика металлополимерного проводника на основе серебросодержащих нанопроволок

Д. В. Панов, И. С. Волчков, Н. П. Ковалец, П. Л. Подкур, И. О. Кошелев, В. М. Каневский 661

Электронные состояния зоны проводимости ультратонких пленок фуран-фениленового соолигомера на поверхности окисленного кремния и послойно выращенного оксида цинка

А. С. Комолов, И. А. Пронин, Э. Ф. Лазнева, В. С. Соболев, Е. А. Дубов, А. А. Комолова, Е. В. Жижин, Д. А. Пудиков, С. А. Пшеничный, К. С. Беккер, М. С. Казанцев, Ф. Дж. Акбарова, У. Б. Шаропов 670

Синтез наноразмерного твердого электролита $\text{Pr}_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$ и исследование влияния термообработки на ионную проводимость фторидной нанокерамики

Н. И. Сорокин, Н. А. Архарова, Д. Н. Каримов 676

Микрофлюидный синтез гибридных микрочастиц карбоната кальция, модифицированных наночастицами серебра

А. В. Ермаков, С. В. Чапек, Е. В. Ленгерт, П. В. Конарев, В. В. Волков, М. А. Солдатов, Д. Б. Трушина 685

РОСТ КРИСТАЛЛОВ

Влияние температуры на стабильность кластера-прекурсора кристалла термолизина

Ю. В. Кордонская, В. И. Тимофеев, М. А. Марченкова, Ю. В. Писаревский, С. Ю. Сильвестрова, Ю. А. Дьякова, М. В. Ковальчук 694

Исследование особенностей концентрационных неоднородностей при наземной отработке космического эксперимента по росту кристаллов Ge(Ga)

Е. Н. Коробейникова, В. И. Стрелов, С. И. Супельняк, В. Н. Власов 700

Переходы между равновесными и неравновесными явлениями в описании роста кристалла

В. И. Ракин 705

К вопросу о механизме роста кристаллов лактозы из пересыщенных растворов

Е. А. Фиалкова, В. Б. Шевчук, А. И. Гнездилова, Ю. В. Виноградова, В. И. Баронов 720

ПРИБОРЫ, АППАРАТУРА

Гиперспектральная рентгеновская камера на базе матриц прямого преобразования

А. И. Сафонов, К. В. Николаев, С. Н. Якунин 730

Светоизлучающие AlGaAs/GaAs-диоды на основе InGaAs скомпенсированных квантовых ям с минимизированными внутренними потерями на поглощение излучения 940 нм

Р. А. Салий, А. В. Малевская, Д. А. Малевский, С. А. Минтаиров, А. М. Надточий, Н. А. Калужный 743

ДИФРАКЦИЯ И РАССЕЯНИЕ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ

УДК 548.73

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭФФЕКТА ФОКУСИРОВКИ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ С ПОМОЩЬЮ РЕФРАКЦИОННО-ДИФРАКЦИОННОЙ ЛИНЗЫ

© 2024 г. В. Г. Ко^{1,*}¹Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

*E-mail: kohnvict@yandex.ru

Поступила в редакцию 31.08.2023 г.

После доработки 25.09.2023 г.

Принята к публикации 25.09.2023 г.

Теоретически исследуются особенности фокусировки рентгеновских лучей с помощью рефракционно-дифракционной линзы, состоящей из двух асимметрично отражающих кристаллов с факторами асимметрии, произведение которых равно единице, и преломляющей линзы с большим фокусным расстоянием. Кристаллы позволяют сократить фокусное расстояние линзы в b^2 раз, где b — фактор асимметрии второго кристалла. Выполнено детальное численное моделирование эффекта фокусировки излучения с помощью рефракционно-дифракционной линзы, для которого использовалась универсальная компьютерная программа XRWP, созданная для расчета эффектов когерентной рентгеновской оптики. Получены аналитические формулы для оптимальных значений апертуры и радиуса кривизны линзы, а также для ширины спектра излучения, который может быть сфокусирован.

DOI: 10.31857/S0023476124040011, EDN: XD XKNI

ВВЕДЕНИЕ

Показатель преломления рентгеновских лучей в веществе очень слабо отличается от единицы. Кроме того, для рентгеновских лучей не существует прозрачных веществ. По этой причине в течение ста лет после открытия рентгеновских лучей не удавалось сфокусировать рентгеновский пучок с использованием эффекта преломления. Проблему удалось решить в 1996 г. с помощью составной преломляющей линзы (СПЛ) [1]. СПЛ стали широко использоваться для фокусировки узких пучков на источниках синхротронного излучения (СИ) третьего поколения, особенно после того, как линзы стали делать плоскими и с параболическим профилем [2]. Весьма удачным оказалось то, что для рентгеновских лучей все вещества имеют действительную часть показателя преломления меньше единицы, т.е. $n_r = 1 - \delta$. При этом фокусирующая линза должна иметь не выпуклый, а вогнутый профиль поверхности, что существенно снижает потери на поглощение.

Например, двояковогнутая линза из бериллия с радиусом кривизны у вершины парабола $R = 1$ мм фокусирует плоскую волну на расстоянии $F_1 = R/2\delta = 448$ м для энергии фотонов $E = 17.48$ кэВ, равной $K_{\alpha 1}$ -линии в спектре молиб-

денового анода рентгеновской трубки. Ответ получен с помощью онлайн-программы [3]. При апертуре $A = 2$ мм такая линза имеет длину $p = A^2/4R = 1$ мм без учета толщины перемычки, которая может быть не более 1% от длины линзы. Если сложить вместе 400 таких линз, фокусное расстояние сократится в 400 раз и будет равно $F_{400} = 1.12$ м, что вполне приемлемо для экспериментов даже в лаборатории средних размеров при условии использования источника с малыми поперечными размерами.

Суммарная длина такой СПЛ будет более 40 см, поэтому приближение тонкой линзы для нее уже не является точным. Необходимо использовать более сложную теорию [4]. Кроме того, поглощение на краях апертуры приведет к тому, что реально будет фокусироваться пучок на эффективной апертуре A_e меньшего размера. Расчет в онлайн-программе [3] в этом случае дает результат: $F_{400} = 1.18$ м, если считать от середины длины СПЛ, и $A_e = 0.473$ мм. Хотя апертура сокращается в 4 раза, она все еще достаточно большая. Размер пучка в фокусе для точечного источника равен $w_f = 0.084$ мкм, в то время как максимальная относительная интенсивность $I_m/I_0 = 5296$. Здесь I_0 — интенсивность излучения перед СПЛ, I_m — максимальная интенсивности в фокусе СПЛ.

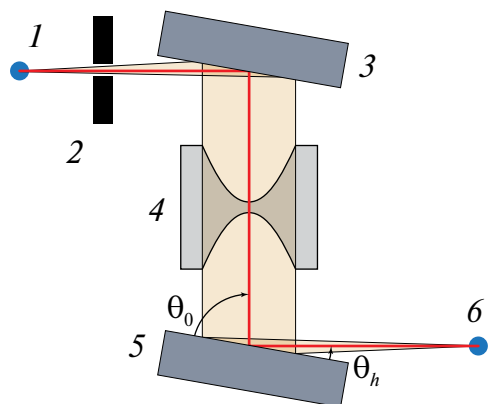


Рис. 1. Схема эксперимента: 1 — точечный источник, 2 — щель, ограничивающая пучок, 3 — первый кристалл, расширяющий пучок, 4 — линза, фокусирующая пучок, 5 — второй кристалл, сжимающий пучок, 6 — фокус, т.е. место, где пучок становится вторичным источником.

Другой способ сократить фокусное расстояние линзы, состоящей из одного элемента, рассмотрен в [5]. Было предложено перед линзой и после нее асимметрично отражать пучок рентгеновских лучей от атомных плоскостей кристалла кремния. Такая линза использует комбинированный эффект рефракции в линзе и дифракции в кристаллах. Она была названа рефракционно-дифракционной линзой (РДЛ). Кристаллы в форме пластинки вырезали так, чтобы поверхность пластинки составляла относительно большой угол с атомными плоскостями, на которых отражается пучок. Ориентация кристаллов такова, что пучок при отражении от первого кристалла расширяется, т.е. его ширина делится на коэффициент $b_1 = 1/b$. При отражении от второго кристалла пучок сжимается, т.е. его ширина делится на коэффициент $b_2 = b$.

Параметр $b = \sin(\theta_0)/\sin(\theta_h) \gg 1$ равен фактору асимметрии для второго кристалла, он значительно больше единицы. Здесь b_k ($k = 1, 2$) — параметр асимметрии для конкретного кристалла, θ_0 и θ_h — углы между поверхностью кристалла и направлениями падающего и отраженного пучков соответственно. Схему возможного эксперимента иллюстрирует рис. 1, на котором показаны углы θ_0 и θ_h , точечный источник (1), щель, ограничивающая пучок (2), первый кристалл, расширяющий пучок (3), линза, фокусирующая пучок (4), второй кристалл, сжимающий пучок (5), и фокус, т.е. место, где пучок становится вторичным источником (6). Расстояния между объектами 1 и 2, а также 5 и 6 в реальном эксперименте намного больше, они уменьшены на рисунке для его компактности. Остальные расстояния малы, в расчете ими можно пренебречь. В этой схеме первый кристалл необходим,

чтобы сократить расстояние от источника до линзы, второй кристалл сокращает фокусное расстояние линзы. Известно, что расходимость электромагнитного излучения определяется его первой зоной Френеля, диаметр которой для сферической волны равен $2(\lambda z)^{1/2}$, где $\lambda = hc/E$ — длина волны излучения, h — постоянная Планка, c — скорость света, z — расстояние от объекта до точки наблюдения. Поэтому при сжатии пучка в b раз фокусное расстояние сокращается в b^2 раз. Этот факт на год ранее публикации [5] был отмечен и использован в [6] для другой цели.

С учетом указанного факта, если выбрать $b = 20$, можно получить фокусное расстояние 1.12 м для одной линзы, указанной выше, при отражении от второго кристалла, и складывать вместе 400 линз не обязательно. Такой метод кажется привлекательным, если принять во внимание большую стоимость преломляющих линз для фокусировки СИ. Первый кристалл с обратной асимметрией необходим и для того, чтобы положение фокуса в поперечной плоскости не зависело от длины волны излучения. В [6] первый кристалл отражал симметрично, отражение вторым кристаллом использовалось для разделения разных длин волн СИ в пространстве.

Численный расчет параметров сфокусированного с помощью РДЛ пучка рентгеновских лучей выполнен в [5] по аналитическим формулам для интенсивности излучения в фокусе, полученным с использованием пропагаторов кристалла и линзы сразу в прямом пространстве. Формулы имеют относительно сложный вид, расчеты были выполнены в малом числе точек и с низкой точностью. Другой подход к численному моделированию эффектов рентгеновской оптики разработан и реализован в универсальной компьютерной программе XRWP [7]. В ней используется модульный принцип волновой оптики. Он состоит в том, что изменение волновой функции (ВФ) в плоскости, перпендикулярной направлению пучка, учитывается на системе точек в заданной расчетной сетке. При этом изменение ВФ последовательно пересчитывается при прохождении каждого объекта и каждого расстояния от одного объекта до другого.

Имея набор расчетных модулей для каждого объекта и включая в расчет пустое пространство, можно рассчитать любую экспериментальную схему, в том числе РДЛ. В том случае, когда расчет сводится к свертке двух функций, используется фурье-преобразование из прямого пространства в обратное и наоборот. При этом расчет выполняется по алгоритму быстрого преобразования Фурье (БПФ) [8], что резко сокращает время расчетов. Преимущество такого метода решения задач рентгеновской оптики состоит и в том, что для алгоритма БПФ нужна сетка с большим числом точек

и маленьким шагом. При этом легко описать осцилляции интенсивности с любым сколь угодно малым периодом, обычно имеющие место в когерентной оптике.

В данной работе выполнено численное моделирование эффекта фокусировки СИ с помощью РДЛ по программе XRWP, а также проведен теоретический анализ недостатков этого метода фокусировки, связанных с тем, что дифракционное отражение пучка СИ кристаллом реализуется в очень малой угловой области. Получены аналитические формулы для оптимальных значений апертуры и радиуса кривизны преломляющей линзы, а также ширины спектра, который РДЛ способна фокусировать. Такой анализ в [5] не проводился. Вместе с тем результаты расчета новым способом в целом соответствуют результатам, полученным в [5], но выполнены более детально.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ И МЕТОД ЕЕ РЕШЕНИЯ

Основные расчетные формулы, использованные в программе XRWP, описаны в [9]. Двухволновая дифракция на атомной решетке в кристалле реализуется в плоскости (x, z) , причем ось z выбирается вдоль направления пучка, а ось x — перпендикулярно оси z . Ограничимся рассмотрением одномерной линзы, фокусирующей излучение в этой же плоскости. Пусть $F(x)$ — ВФ монохроматического излучения с заданной энергией фотонов E в некоторой точке траектории пучка, т.е. при фиксированном значении координаты z . Перенос ВФ по пустому пространству на некоторое расстояние $z = z_2 - z_1$, где $z_{1,2}$ — начальное и конечное расстояния в пустом пространстве, вычисляется в виде свертки $F(x)$ с пропагатором Френеля, что является математическим аналогом принципа Гюйгенса—Френеля.

Свертка вычисляется в три этапа. На первом вычисляется образ Фурье ВФ $F(q)$, где q — координата в обратном пространстве, связанная с x . На втором этапе эта функция умножается на образ Фурье пропагатора Френеля

$$P(q, z) = \exp(-i(\lambda z/4\pi)q^2). \quad (1)$$

На третьем этапе вычисляется обратное преобразование Фурье. Такой метод используется в большом числе публикаций автора. Отметим, что этот метод хорош еще и тем, что позволяет быстро получить двумерный массив в плоскости (x, z) для распределения интенсивности СИ в пустом пространстве. Если известна ВФ на некотором расстоянии z_1 , для расчета ВФ на расстоянии z_2 не надо пересчитывать всю экспериментальную схему. Достаточно просто вычислить свертку.

Прохождение ВФ через двояковогнутую фокусирующую линзу с малой толщиной можно учитывать умножением ВФ на трансмиссионную функцию линзы $T(x) = \exp(-i\pi x^2/\lambda F_1)$, если $|x| < A/2$. Обычно пучок СИ ограничивают щелью, тогда он имеет ширину, равную апертуре РДЛ, и за пределами указанного интервала $T(x) = 0$. Точность такого подхода для одной линзы вполне достаточна. Используемая программа XRWP выполняет расчеты СПЛ более сложными методами [10], применимыми для любого числа линз.

Асимметричное отражение монокристаллом учитывается методом расчета свертки с пропагатором кристалла, но в более сложном варианте. При этом образ Фурье пропагатора кристалла является решением задачи о дифракции плоской волны на атомной решетке, давно и подробно рассмотренной в учебниках [11, 12]. В программе реализован наиболее общий случай асимметричного отражения от многослойного кристалла с использованием рекуррентных формул. В общем виде рекуррентные формулы получены в [13]. В [14] расчетные формулы для многослойного кристалла представлены в наиболее удобном виде, но только для симметричного случая. Обобщение на асимметричный случай сделано в [6].

Ниже приведены формулы для расчета излучения в отраженном пучке для кристалла конечной толщины в асимметричном случае дифракции:

$$F(x) = \exp(-iq'_0 x b_k) F'(x b_k), \quad (2)$$

$$F'(x) = \int (dq/2\pi) \exp(iqx) P(q, z) P_c(q - q_0, b) F_0(q). \quad (3)$$

Здесь предполагается, что ВФ излучения $F_0(x)$ на расстоянии z_1 от кристалла известна, требуется найти ВФ на расстоянии z_2 после отражения кристаллом. Соответственно, обратное преобразование Фурье вычисляется от произведения образа Фурье ВФ на образ Фурье пропагатора Френеля для расстояния $z = z_1 + z_2 b_k^2$ и на образ Фурье пропагатора кристалла $P_c(q - q_0, b_k)$. При этом [14]:

$$P_c(q, b_k) = (R_1 - R_2 \text{Cexp}(i\phi)) / (1 - \text{Cexp}(i\phi)), \quad (4)$$

$$R_{1,2} = (\sigma \pm a) / s f, \quad a = (\sigma^2 - b f s^2)^{1/2}, \quad C = R_1 / R_2, \quad \phi = a t / \sin \theta_0, \quad (5)$$

$$\sigma = q b_k \sin(2\theta_B) - i\mu_0(1 + b)/2, \quad s = K\chi_h, \quad f = \chi_{-h} / \chi_h. \quad (6)$$

Здесь t — толщина кристалла, $K = 2\pi/\lambda$, χ_h и χ_{-h} — комплексные параметры дифракции, $\mu_0 = K\chi_{0i}$ — линейный коэффициент поглощения, χ_{0i} — мнимая часть комплексного параметра χ_0 .

С другой стороны, кристалл сильно реагирует на отклонение от условия Брэгга как при его повороте

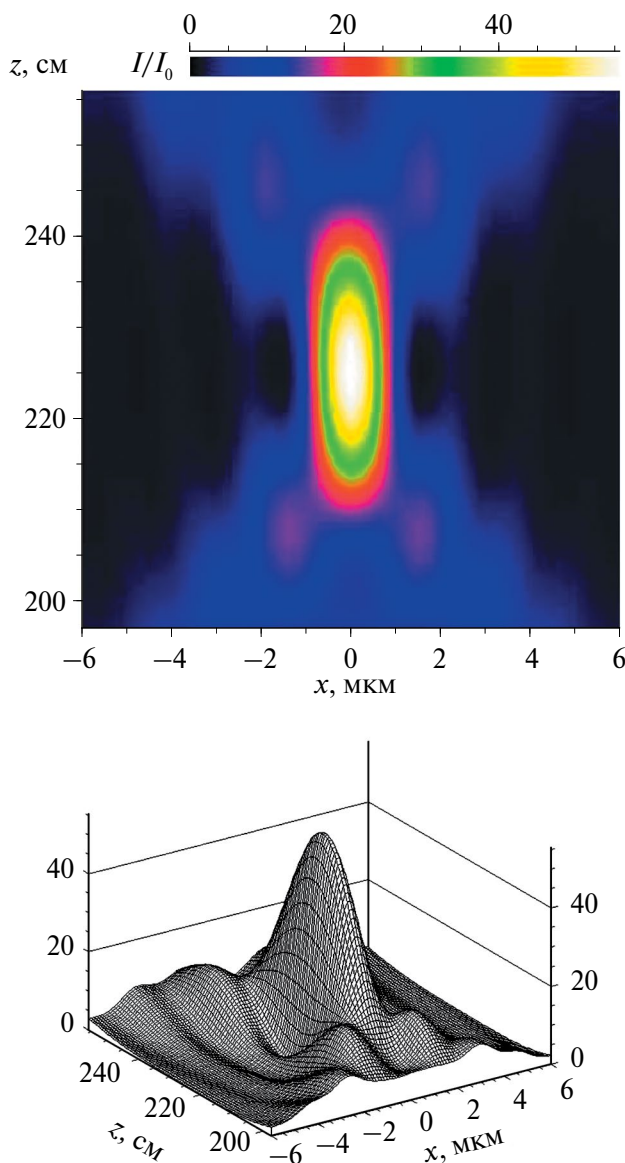


Рис. 2. Распределение относительной интенсивности излучения в пустом пространстве в области вблизи точки фокусировки с помощью РДЛ. Энергия фотонов 17.58 кэВ, расстояния от РДЛ до источника и фокуса $z_0 = z_1 = 2.24$ м, кристаллы кремния, 220 отражение, факторы асимметрии b равны 1/20 и 20 для первого и второго кристалла. Линза из бериллия, $R = 1$ мм, $A = 2$ мм.

на некоторый угол φ , так и при сдвиге энергии фотонов ΔE от значения, соответствующего условию Брэгга. При этом [6]:

$$q_0 = q_a + q_b, q_a = -K\varphi, q_b = K(\Delta E/E)\text{tg}(\theta_B), \quad (7)$$

$$q'_0 = q_a(1 + 1/b_k) + q_b(1 - 1/b_k). \quad (8)$$

Из (3) следует, что сначала вычисляется интеграл Фурье на стандартной сетке точек. Затем шаг сетки точек для результата вычисления надо разделить на значение параметра b_k согласно формуле (2). Если $b_k > 1$, шаг уменьшается. Сдвиг углового положения кристалла φ и сдвиг энергии фотонов ΔE от их значений, соответствующих условию Брэгга, приводят как к изменению отражения, так и к появлению дополнительного фазового множителя, за счет которого происходит отклонение направления отраженного пучка. Из (8) следует, что при $b_k = 1$ направление отраженного пучка не зависит от сдвига энергии фотонов. Аналогичная ситуация имеет место при отражении в двух кристаллах, когда $b_1 b_2 = 1$.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ И ИХ АНАЛИЗ

На рис. 2 представлены результаты расчета распределения интенсивности рентгеновского излучения в пустом пространстве после фокусировки с помощью РДЛ, описанной выше и рассмотренной в [5]. Результаты получены для следующих значений параметров: линза из бериллия с $R = 1$ мм, $A = 2$ мм, кристаллы из кремния, асимметричное отражение 220 с факторами асимметрии b_k , равными $1/b$ для первого кристалла и $b = 20$ для второго. РДЛ фокусирует монохроматическое излучение точечного источника с энергией фотонов $E = 17.48$ кэВ. Дифракционные параметры для кристаллов вычисляли по онлайн-программе [15]. Фокусное расстояние такой линзы для плоской волны и с учетом сокращения при отражении вторым кристаллом примерно равно $F_s = R/(2\delta b^2) = 1.12$ м. Реальное расстояние z_1 от РДЛ до фокуса зависит от расстояния z_0 от источника до РДЛ. Все три расстояния удовлетворяют формуле линзы $z_0^{-1} + z_1^{-1} = F_s^{-1}$.

На рис. 2 представлен случай, когда $z_0 = z_1$. Соответственно, $z_1 = 2F_s$, и фокусировка происходит при расстоянии примерно 224 см. Рисунок показывает двумерное распределение интенсивности в плоскости (x, z) , координата z изменяется в диапазоне, соответствующем глубине фокуса линзы. Нормировка интенсивности выполнена с учетом закона сохранения энергии, т.е. интенсивность в фокусе относится к интенсивности перед РДЛ. При этом перед РДЛ относительная интенсивность равна единице. Интегральная интенсивность, попадающая в фокус, соответственно равна апертуре РДЛ. Если РДЛ не поглощает, вся интенсивность в фокусе сжимается в пик, интеграл от которого примерно равен произведению ширины пучка на половине высоты на максимум интенсивности. Грубое говоря, во сколько раз сжимается пучок, во столько же раз увеличивается его максимальная интенсивность. Если этого не происходит, значит, есть потери интенсивности.

Верхняя часть рис. 2 показывает распределение интенсивности цветом с низкой точностью, зато точно представлены значения координат x и z . На нижней части рисунка распределение интенсивности показано в аксонометрической проекции поверхности в трехмерном пространстве. Хорошо видно, как меняется интенсивность, но все изменения искажены проектированием. На рис. 2 видно, что распределение интенсивности не является чисто гауссовским, а имеет сложные хвосты с дополнительными низкими максимумами. Главный пик почти соответствует стандартной форме, аналогичной фокусировке преломляющей линзой с конечной апертурой и без поглощения. Видно, что РДЛ фокусирует излучение, но в сравнении с параметрами пучка в фокусе, которые имеют место в случае СПЛ, имеющей 400 элементов, эффект более чем скромный.

Действительно, полуширина пика в фокусе равна $w_f = 1.5$ мкм, а высота $h_f = 51$. При таких параметрах интеграл от гауссиана равен $S = 1.065w_f h_f = 81$ мкм, в то время как эффективная апертура РДЛ с учетом отражения кристаллом равна $2 \text{ мм}/b = 100$ мкм. То есть небольшие потери все же есть. Отметим, что в [5] результаты расчета показывают такую же полуширину пика, но максимум в 4 раза больше. Это различие связано с тем, что в [5] представлено отношение сфокусированной интенсивности в точке фокуса РДЛ к значению интенсивности в той же точке без фокусировки, т.е. на расстоянии в 2 раза большем, чем в данной работе. А зависимость интенсивности от расстояния при отсутствии РДЛ показана квадратичной. Это и привело к эффективному увеличению интенсивности в 4 раза. Результат расчета, выполненный в [5] совсем другим способом и с очень низкой точностью, совпадает с результатом расчета в данной работе.

Необходимо отметить, что РДЛ является аналогом СПЛ только в том, что имеет такое же фокусное расстояние. Полуширина пика в фокусе для СПЛ по данным онлайн-программы [3] равна 0.161 мкм, а высота пика — 2904. То есть СПЛ фокусирует во много раз эффективнее. Причиной такого различия является то, что эффективная апертура СПЛ для этих условий равна 510 мкм. Она формируется поглощением, поэтому сжимает пучок не в 5, а почти в 10 раз сильнее, чем РДЛ. Особенности фокусировки линзой с поглощением обсуждались в [4]. При этом максимум относительной интенсивности для СПЛ более чем в 50 раз выше, чем для РДЛ. Интересно, что если бы первый кристалл отражал пучок симметричным образом, то РДЛ все равно не смогла бы нормально функционировать. Имеются две причины для этого.

Первая причина состоит в том, что положение фокуса при асимметричном отражении сильно зависит от энергии фотонов. В этом случае линза

показывает спектр излучения с высокой точностью. Такой вариант был предложен в [6] в качестве спектрометра нового типа. В этом случае расстояние от РДЛ до источника должно быть очень большим, чтобы апертура имела малую угловую ширину, иначе даже симметричное отражение не сработает. Рассмотрим предельный случай, когда на линзу падает плоская волна, т.е. $z_0 \gg z_1$. Тогда $z_2 = F_s$. Пусть $F_0(x)$ определяет ВФ излучения сразу за вторым кристаллом. Излучение фокусируется на расстоянии z_2 в точке x_0 , а ВФ в фокусе $F_1(x)$ определяется интегралом

$$F_1(x) = (i\lambda z_2)^{-1} \int dx_1 \exp(i(\pi/\lambda z_2)(x - x_1)^2) F_0(x_1). \quad (9)$$

Согласно (2) при малом сдвиге энергии фотонов на ΔE функция $F_0(x)$ получает дополнительный фазовый множитель $\exp(-iq'_0 b x)$. Остальные изменения функции малы, поэтому ими можно пренебречь. Добавляя экспоненту в подинтегральное выражение, легко обнаружить, что точка фокуса получит смещение

$$\Delta x_0 = -z_2 q'_0 b / K = -z_2 (\Delta E / E) \text{tg}(\theta_b) (b - 1). \quad (10)$$

При рассматриваемых параметрах смещение точки фокуса на 1 мкм получается при $\Delta E / E = 2.5 \times 10^{-7}$. Такую сильную чувствительность к спектру возможно подавить только в экспериментальной схеме, когда произведение параметров асимметрии в двух кристаллах РДЛ равно единице.

Вторая причина состоит в том, что угловая область асимметричного отражения вторым кристаллом весьма мала, и кристалл не смог бы отразить всю угловую апертуру линзы даже в том случае, когда линза имеет большое фокусное расстояние. На рис. 3 показано распределение интенсивности вблизи фокуса для такой же РДЛ, но при $z_0 = 50$ м (расстояние, типичное для источников СИ третьего поколения). В этом случае, согласно формуле линзы, пучок фокусируется при $z_1 = 1.15$ м. Так как фокусное расстояние сократилось, полуширина пика в фокусе стала меньше и равна $w_f = 0.898$ мкм. Интересно, что при этом пик немного смещается из центра. Сдвиг равен 0.5 мкм. При неравенстве расстояний нарушается симметрия, а отражение пучка СИ кристаллами не является симметричным, поэтому при отражении происходит небольшой сдвиг. Относительная интенсивность в максимуме равна $h_f = 61.5$.

Интересно, что в данном случае интегральная интенсивность примерно равна $S = 1.065w_f h_f = 55$ мкм, т.е. потеряна почти половина интенсивности пучка, который фокусируется линзой. Это объясняется тем, что более короткое фокусное расстояние увеличило угловую апертуру линзы, а угловая ширина отражения вторым кристаллом не изменилась, т.е. второй кристалл отразил не всю

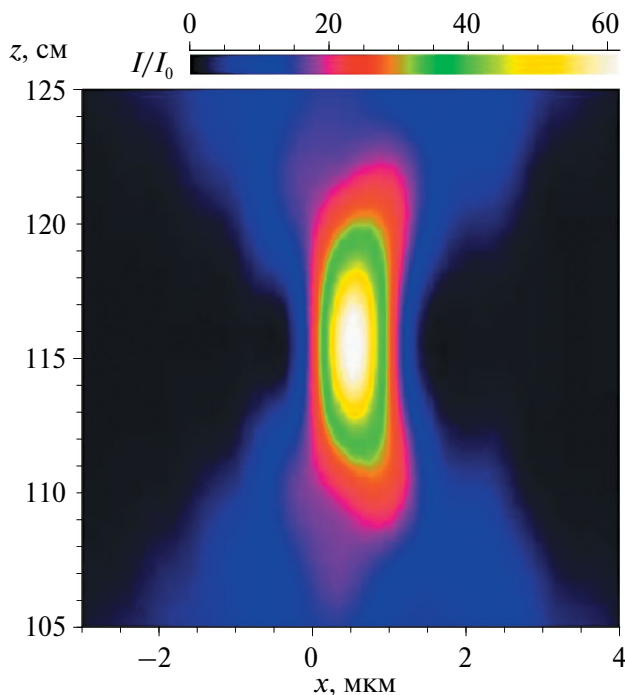


Рис. 3. Распределение относительной интенсивности излучения в пустом пространстве в области vicinity точки фокусировки с помощью РДЛ при тех же параметрах, что и на рис. 2, кроме $z_0 = 50$ м, $z_1 = 1.15$ м.

интенсивность. Угловая ширина Δ_θ для падающего на второй кристалл (входного) пучка определяется областью значений угла $\theta = q/K$, в которой параметр a в формуле (5) является чисто мнимым при нулевом поглощении. Вычисляя, получаем

$$\Delta_\theta = 2|\chi_h|/(b^{1/2}\sin(2\theta_B)). \quad (11)$$

При рассматриваемых значениях параметров $\Delta_\theta = 2.4 \times 10^{-6}$ рад. С другой стороны, угловая апертура рассматриваемой линзы для плоской волны равна $A_\theta = A/F_1 = 4.5 \times 10^{-6}$ рад. То есть кристалл отразил только половину угловой апертуры линзы.

При падении на линзу расходящегося излучения ее угловая апертура уменьшается, и отражение вторым кристаллом становится более полным. Однако в этом случае возможно неполное отражение пучка первым кристаллом. Для первого кристалла угловая ширина для входного пучка в $b = 20$ раз больше, но угловая ширина линзы определяется реальным расстоянием до источника z_0 после уменьшения апертуры линзы в b раз.

Очевидно, что при заданных параметрах кристаллов, индексов отражения, энергии фотонов и материала линзы нельзя произвольно выбирать такие параметры линзы, как R и A . Для лабораторных экспериментов наиболее оптимальным

является случай с малым расстоянием от источника до фокуса $z_i = z_0 + z_1$, если детектор устанавливать в точке фокуса. Из условия $\Delta_\theta = A_\theta$ и из формулы линзы формулы для расчета апертуры и радиуса кривизны имеют вид

$$\begin{aligned} A &= 2|\chi_h|z_2b^{3/2}/\sin(2\theta_B), \\ R &= 2\delta z_2b^2/(1 + M), \quad M = z_2/z_1. \end{aligned} \quad (12)$$

Формулы позволяют получить зависимость параметров A и R от M . При этом A определяет интегральную относительную интенсивность как $A_e = A/b$, а формула $w_f = \lambda z_2/A_e$ дает оценку размера пучка в фокусе. Оценка делается по линзе для ее реального расстояния фокусировки z_2b^2 и с учетом сжатия пучка в b раз. С другой стороны, формула является стандартной, если использовать экспериментальное расстояние после второго кристалла и эффективную апертуру линзы перед первым кристаллом.

Из приведенных формул следует, что размер пучка в фокусе при оптимальных параметрах не зависит от M , так как оптимальная эффективная апертура линейно зависит от расстояния z_2 . Размер пучка в фокусе зависит от угловой апертуры линзы, а она не меняется. На рис. 4 показаны зависимости A и R от M при $z_i = 4.48$ м. Значения при $M = 1$ близки к данным рис. 2, т.е. $A = 2$ мм, $R = 1$ мм. Видно, что интегральная интенсивность растет с ростом M . Но надо помнить, что с ростом M растет и проекция размеров источника, что может существенно увеличить размер пучка в фокусе. Кроме того, линзы с большой апертурой эффективно работают только при очень высокой когерентности излучения, что всегда является проблемой в лабораторных экспериментах.

Как известно, дифракционное отражение кристаллами существует только в ограниченной области спектра излучения. Можно установить кристаллы на правильные угловые позиции, но нельзя и неразумно создавать монохроматический пучок. Любое излучение имеет спектр. Фокусировка преломляющей линзой невозможна для излучения с широким спектром, но чувствительность к спектральной ширине у СПЛ все же не очень высокая. Чувствительность дифракционного отражения намного выше. Можно скомпенсировать поперечный сдвиг сфокусированного пучка, но нельзя получить отражение при невыполнении условия Брэгга.

Согласно (3) при отклонении энергии фотонов ΔE излучения от значения, точно соответствующего условию Брэгга для фиксированной угловой ориентации кристалла, угловая область отражения смещается на угол $\Delta\theta_0 = q_b/K = (\Delta E/E)\text{tg}(\theta_B)$. С другой стороны, угловая область, которая фокусируется линзой, не меняется. При правильной ориентации кристаллов она соответствует угловой области отражения вторым кристаллом. Угловая область

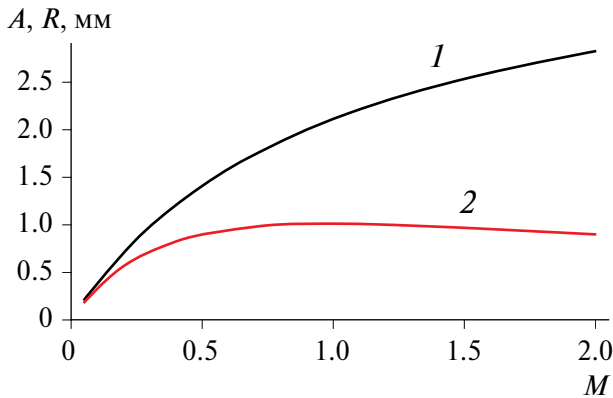


Рис. 4. Зависимость оптимальных значений апертуры A (1) и радиуса кривизны поверхности R (2) линзы от параметра $M = z_1/z_0$ при фиксированном расстоянии $z_t = z_0 + z_1 = 4.48$ м. Все остальные параметры те же, что и на рис. 2.

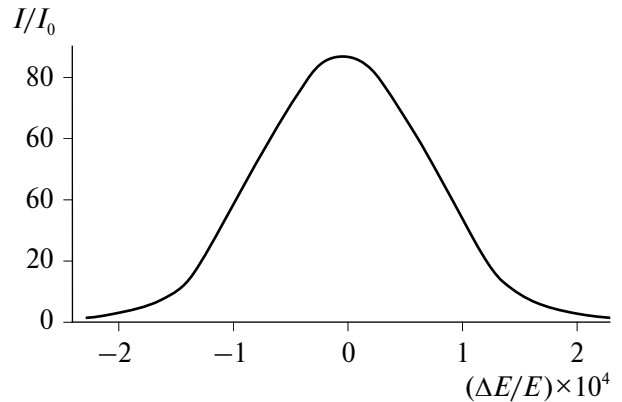


Рис. 5. Энергетический спектр сфокусированного с помощью РДЛ излучения, т.е. интегральная по координате x интенсивность в фокусе в зависимости от энергии фотонов для параметров РДЛ, как на рис. 2.

отражения первым кристаллом может быть больше, и ее смещение ничего не изменит. Но при отражении первым кристаллом направление лучей изменяется на угол $\Delta\theta_1 = -\Delta\theta_0(b_1 - 1)$. Смещение угловой области относительно направления лучей равно $\Delta\theta_2 = \Delta\theta_0 - \Delta\theta_1 = \Delta\theta_0/b$. Известно, что линза не меняет общее направление пучка, которое соответствует лучу, проходящему через центр линзы, поэтому в данном рассмотрении линзу можно не учитывать. Очевидно, что при $\Delta\theta_2 = C\Delta\theta_0$ интенсивность отраженного кристаллом пучка уменьшится вдвое. Параметр C при грубой оценке равен $(1 - 2^{-1/2}) = 0.3$. Практика показала, что более точное совпадение с расчетом получается при $C = 0.36$.

Это условие дает оценку ширины спектра излучения, который способна сфокусировать РДЛ, в виде

$$(\Delta E/E)_{fwhm} = 1.44b^{1/2}|\chi_h|/(\sin(2\theta_B)\text{tg}(\theta_B)), \quad (13)$$

где коэффициент 1.44 равен $4C$. Эта оценка никак не связана с фокусировкой и определяется только кристаллами. Для рассматриваемого на рис. 2 случая $(\Delta E/E)_{fwhm} = 1.8 \times 10^{-4}$, что хорошо совпадает с результатами численных расчетов по программе XRWP, а также результатами расчетов в [5].

Зависимость интегральной по координате x относительной интенсивности от энергии фотонов для рассматриваемой РДЛ при параметрах, как на рис. 2, показана на рис. 5. Отметим, что эта зависимость не вполне симметричная, а максимум немного сдвинут из центра. Но отклонения от симметричной кривой невелики. Интересно, что фокусировка имеет место практически для всех энергий, изменяется только максимальная интенсивность. Снижение интенсивности связано с тем, что уменьшается часть апертуры линзы, фокусирующей лучи.

А другая часть либо в линзу не попадает, либо не отражается вторым кристаллом.

В заключение можно сформулировать вывод о том, что в рассматриваемой схеме эксперимента весьма сложно получить увеличение интенсивности более чем в 100 раз, а ширина пучка в фокусе не может быть существенно меньше чем 1 мкм. Эти ограничения определяются малой угловой шириной асимметричного отражения кристаллом с уменьшением ширины пучка.

Работа выполнена при частичной поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (грант № 075-15-2021-1362) и в рамках Государственного задания ФНИЦ (Кристаллография и фотоника) РАН (в части выполнения численных расчетов).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Snigirev A., Kohn V., Snigireva I., Lengeler B. // Nature. 1996. V. 384. P. 49.
2. Lengeler B., Schroer C., Tummler J. et al. // J. Synchrotron Rad. 1999. V. 6. P. 1153. <https://doi.org/10.1107/S0909049599009747>
3. Кон В.Г. Онлайн-программа. <http://kohnvict.ucoz.ru/jsp/1-crlpar.htm>
4. Кон В.Г. // ЖЭТФ. 2003. V. 124. P. 224.
5. Grigoryan A.H., Balyan M.K., Toneyan A.H. // J. Synchrotron Rad. 2010. V. 17. P. 332. <https://doi.org/10.1107/S0909049510003754>
6. Kohn V.G., Chumakov A.I., Ruffer R. // J. Synchrotron Rad. 2009. V. 16. P. 635. <https://doi.org/10.1107/S090904950902319X>
7. Кон В.Г. Программа XRWP. <http://xray-optics.ucoz.ru/XR/xrwp.htm>

8. Cooley J.W., Tukey J.W. // Math. Comput. 1965. V. 19. P. 297.
9. Кон В.Г. <http://xray-optics.ucoz.ru/XR/xrwp-equations.pdf>
10. Kohn V.G. // J. Synchrotron Rad. 2022. V. 29. P. 615. <https://doi.org/10.1107/S1600577522001345>
11. Authier A. Dynamical Theory of X-ray Diffraction. 3rd ed. Oxford University Press, 2005. 696 p.
12. Pinsker Z.G. Dynamical Scattering of X-Rays in Crystals. Springer-Verlag, 1978. 390 p.
13. Kohn V.G. // Phys. Status Solidi. B. 2002. V. 231. P. 132.
14. Kohn V.G., Kazimirov A. // Phys. Rev. B. 2007. V. 75. P. 224119. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.224119>
15. Кон В.Г. Онлайн-программа <http://kohnvict.ucoz.ru/jsp/3-difpar.htm>

COMPUTER SIMULATION OF THE EFFECT OF FOCUSING X RAYS BY MEANS OF REFRACTIVE-DIFFRACTIVE LENS

V. G. Kohn^{a,*}

^a*National Research Centre “Kurchatov Institute”, Moscow, Russia,*

^{*}*e-mail: kohnvict@yandex.ru*

Abstract. The features of focusing X rays using a refractive-diffractive lens (RDL), which is a system of two asymmetrically reflecting crystals with asymmetry factors, the product of which is equal to unity, and a refractive lens with a large focal length, are theoretically studied. Crystals make it possible to shorten the focal length of the lens by b^2 times, where b is the asymmetry factor of the second crystal. A detailed numerical simulation of the effect of radiation focusing using the RDL has been performed. The universal computer program XRWP was used which is created to calculate the effects of coherent X-ray optics. Analytical formulas are obtained for the optimal aperture and radius of curvature of the lens, as well as for the width of the radiation spectrum that can be focused.

ДИФРАКЦИЯ И РАССЕЯНИЕ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ

УДК 548.73

БЫСТРЫЙ ЧИСЛЕННЫЙ РАСЧЕТ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ ОТ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МИКРОСИСТЕМ

© 2024 г. В. И. Пунегов^{1,*}, Д. М. Мальков¹

¹Физико-математический институт ФИЦ “Коми научный центр УрО РАН”, Сыктывкар, Россия

*E-mail: vpunegov@dm.komisc.ru

Поступила в редакцию 17.11.2023 г.

После доработки 29.11.2023 г.

Принята к публикации 29.11.2023 г.

Разработан метод быстрого численного расчета рентгеновской дифракции в кинематическом приближении от тонких кристаллических микросистем. Скорость вычислений карт интенсивности рассеяния вблизи узла обратной решетки с использованием этого подхода на 3–4 порядка выше, чем скорость расчетов на основе уравнений Такаги–Топена или двумерных рекуррентных соотношений. В рамках полученных решений выполнено численное моделирование картографирования рентгеновской дифракции в обратном пространстве для трех моделей кристаллических чипов микросистем.

DOI: 10.31857/S0023476124040021, EDN: XDWGDS

ВВЕДЕНИЕ

В микроэлектромеханических системах (МЭМС), которые применяются в аэрокосмической, автомобильной или часовой промышленности, используются тонкие полупроводниковые кристаллы [1]. Данные системы создают высокий спрос на контроль качества, поэтому требуют развития новых методов в области тестирования и анализа структуры. Монокристаллические материалы, такие как кремний, обладают высокой потенциальной устойчивостью к старению. На качество кристаллов влияют этапы всего инженерного процесса, включая производство и компоновку чипов. Термический отжиг, нарезка и склеивание влияют на кристаллическую структуру кремния и увеличивают вероятность выхода чипов из строя. Для понимания процесса деградации чипов МЭМС важно получить информацию о напряженном материале в атомном масштабе. Экспериментальные измерения локальных напряжений и деформаций проводятся с использованием методов высокоразрешающей рентгеновской дифракции [2]. Анализ экспериментальных результатов, как правило, сопровождается численным моделированием, например на основе метода конечных элементов [3]. Однако этот подход, а также другие методы компьютерного моделирования с использованием уравнений Такаги–Топена [4, 5] и двумерных рекуррентных

соотношений [6, 7] являются трудоемкими и затратными по времени вычислений. Поскольку в основе конструкции МЭМС в ряде случаев используются тонкие структуры, например кристаллы кремния толщиной ~4 мкм [2], для численного моделирования рентгеновского рассеяния вместо уравнений динамической дифракции можно использовать решения в кинематическом приближении. В данной работе представлены новые решения кинематической рентгеновской дифракции ограниченных пучков от тонких планарных, градиентных и изогнутых кристаллов.

Метод высокоразрешающей трехосевой рентгеновской дифракции является наиболее эффективным для тестирования микроструктур. Этот метод позволяет регистрировать карты интенсивности рентгеновского рассеяния вблизи узла обратной решетки (reciprocal space map, RSM). Расчеты карт RSM для когерентной дифракции возможны только для случая латеральных кристаллов [6, 7] и (или) пространственно ограниченных рентгеновских пучков [4, 5].

КИНЕМАТИЧЕСКАЯ ДИФРАКЦИЯ НА ИЗОГНУТОМ КРИСТАЛЛЕ

В общем случае дифракция в деформированном кристалле в симметричной геометрии Брэгга описывается уравнениями Такаги–Топена [8, 9]:

$$\left\{ \begin{array}{l} (\cot \theta_B \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial z}) E_0(\eta; x, z) = \\ = i a_0 E_0(\eta; x, z) + i a_{-h} \varphi(x, z) E_h(\eta; x, z) \\ (\cot \theta_B \frac{\partial}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial z}) E_h(\eta; x, z) = \\ = i(a_0 + \eta) E_h(\eta; x, z) + i a_h \varphi^*(x, z) E_0(\eta; x, z) \end{array} \right. , (1)$$

где $E_{0,h}(\eta; x, z)$ — амплитуды проходящей и дифрагированной волны, $a_0 = \pi \chi_0 / (\lambda \gamma_0)$, $a_{h,-h} = C \pi \chi_{h,-h} / (\lambda \gamma_{0,h})$, $\gamma_{0,h} = \sin \theta_B$, θ_B — угол Брэгга, $\eta = 2k(\cos \theta_B) \omega$ — угловой параметр, используемый в двухкristальной дифрактометрии в режиме θ – 2θ -сканирования, ω — отклонение рентгеновского пучка от угла Брэгга θ_B , $k = 2\pi/\lambda$ — волновое число, λ — длина волны рентгеновского излучения в вакууме, C — поляризационный фактор, $\chi_g = -r_0 \lambda^2 F_g / (\pi V_c)$ ($g = 0, h, -h$) — фурье-компоненты рентгеновской поляризуемости, V_c — объем элементарной ячейки, $r_0 = e^2/(mc^2)$ — классический радиус электрона, e , m — заряд и масса электрона, F_g — структурный фактор.

В уравнениях (1) присутствует фазовый фактор $\varphi(x, z) = \exp(ihu_z(x, z))$, при этом “звездочка” означает комплексное сопряжение, $h = 2\pi/d_{hkl}$ — величина вектора обратной решетки, d_{hkl} — межплоскостное расстояние, $u_z(x, z)$ — проекция вектора атомных смещений на направление вектора обратной решетки.

В случае изогнутого кристалла проекция вектора атомных смещений запишется как

$$u_z(x, z) = \frac{1}{2R} [x^2 + v z^2],$$

где R — радиус изгиба кристалла, v — постоянная величина, которая зависит от модулей упругости и ориентации кристалла. Фазовый фактор в уравнениях (1) можно записать в виде произведения

$$\varphi(x, z) = \varphi_x(x) \varphi_z(z), \quad \text{где} \quad \varphi_x(x) = \exp\left(-ih \frac{x^2}{2R}\right)$$

$$\text{и} \quad \varphi_z(z) = \exp\left(-ih \frac{v z^2}{2R}\right) - \text{одномерные фазовые}$$

функции по координате x и z в условиях дифракции в изогнутом кристалле. Далее, выполняя фурье-преобразование амплитуд рентгеновских полей в двумерных уравнениях (1):

$$E_{0,h}(\eta; x, z) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dq_x \exp(iq_x x) E_{0,h}(q_x, \eta; z), (2)$$

и фазовой функции

$$\varphi_x(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dq_x \exp(iq_x x) \varphi_x(q_x), (3)$$

получаем систему одномерных уравнений для полей $E_{0,h}(q_x, \eta; z)$ [4]. Эта система описывает кинематическую дифракцию при условии $a_{-h} = 0$, что означает отсутствие влияния дифракционного пучка на проходящую рентгеновскую волну. Заменяя амплитуды рентгеновских волн

$$\left\{ \begin{array}{l} E_0(q_x, \eta; z) = \\ = \hat{E}_0(q_x, \eta; z) \exp(i(a_0 - q_x \cot \theta_B)z) \\ E_h(q_x, \eta; z) = \\ = \hat{E}_h(q_x, \eta; z) \exp(-i(a_0 + \eta - q_x \cot \theta_B)z) \end{array} \right. ,$$

запишем уравнения дифракции в виде

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \hat{E}_0(q_x, \eta; z)}{\partial z} = 0 \\ -\frac{\partial \hat{E}_h(q_x, \eta; z)}{\partial z} = i a_h \varphi_z^*(z) \varphi_x^*(q_x) \times \\ \times E_0(\eta; x, z) \exp[i(a_0 + \eta - q_x \cot \theta_B)z] \end{array} \right. . (4)$$

В трехосевой дифрактометрии угловое положение образца ω и анализатора (позиционно чувствительного детектора) ϵ связаны с проекциями отклонения вектора дифракции от узла обратной решетки соотношениями: $q_x = k \sin(\theta_B)(2\omega - \epsilon)$, $q_z = \cos(\theta_B)\epsilon$. В этом случае угловая переменная η в уравнениях (4) выражается как $\eta = q_x \cot(\theta_B) - q_z$.

Используя граничные условия $E_0(\eta; x, 0) = 1$ и $E_h(\eta; x, z = L_z) = 0$, а также вводя функцию

$$\Phi(q_x) = \int_{-L_x/2}^{L_x/2} dx \varphi_x(x) \exp(iq_x x), \quad \text{где } L_x - \text{ширина}$$

поверхности и L_z — толщина изогнутого кристалла, для амплитуды дифракционной волны получаем решение

$$E_h(q_x, q_z) = i a_h \Phi(q_x) \int_0^{L_z} dz \exp(i(a_0 - q_z)z) \varphi_z(z). (5)$$

МОДЕЛИ ЧИПОВ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МИКРОСИСТЕМ

Рассмотрим рентгеновскую дифракцию от трех моделей чипов МЭМС шириной L_x и толщиной L_z . Кристаллические чипы “купаются” в падающем рентгеновском пучке, т.е. поперечная ширина рентгеновского пучка больше размера микросистем. Угловое распределение интенсивности рассеяния в обратном пространстве (RSM) описывается выражением $I_h(q_x, q_z) = |E_h(q_x, q_z)|^2$, где $E_h(q_x, q_z)$ — амплитуда дифрагированной волны.

Первая модель представляет собой изогнутый кристалл толщиной L_z . Решение для амплитуды дифракционной волны описывается формулой (5).

Вторая и третья модели МЭМС выбраны в виде двухслойной кристаллической системы. В обоих случаях верхняя часть представляет собой изогнутый кристалл толщиной L_{z1} , дифракция в котором описывается решением (5). В нижних слоях изгиб атомных плоскостей отсутствует из-за действия латеральных сил при креплении чипа на печатную плату [1]. Полная толщина структуры $L_z = L_{z1} + L_{z2}$, где $L_{z1, z2}$ – толщины верхней и нижней частей чипа МЭМС (рис. 1). Нижней частью второй модели служит совершенный кристалл толщиной L_{z2} , а для третьей модели – градиентный по глубине слой той же толщины. Для такой структуры решение в общем случае имеет вид

$$E_{2h}(q_x, q_z) = ia_h \Phi_2(q_x) \int_0^{L_{z2}} dz \exp(i(a_0 - q_z)z) \Phi_{2z}(z), \quad (6)$$

где $\Phi_{2z}(z) = \exp(ih u_{2z}[z])$ для градиентного слоя и $\Phi_{2z}(z) = 1$ для совершенного кристалла, $u_{2z}(z)$ – проекция вектора атомных смещений градиентного слоя на направление вектора обратной решетки; $\Phi_2(q_x) = \sin(q_x L_x/2)/(q_x/2)$.

Решение задачи дифракции от двухслойной структуры с учетом граничных условий записывается в виде

$$E_h(q_x, q_z) = E_{1h}(q_x, q_z) + \exp(iq_z L_{z1}) E_{2h}(q_x, q_z), \quad (7)$$

где $E_{1h, 2h}(q_x, q_z)$ – амплитуды отраженной рентгеновской волны от верхнего и нижнего слоя чипа МЭМС.

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Численные расчеты рентгеновской дифракции от трех моделей чипов МЭМС толщиной 4 мкм выполнены для симметричного (333) отражения σ -поляризованного рентгеновского $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучения. Результаты расчетов представлены с учетом сдвига системы координат на угловое расстояние, связанное с преломлением рентгеновских лучей, которое пропорционально вещественной части коэффициента a_0 в уравнениях (1). Значения коэффициентов Фурье рентгеновских поляризуемостей $\chi_0 = (-15.127 + i 0.350) \times 10^{-6}$ и $\chi_h = (-4.497 + i 0.218) \times 10^{-6}$ получены с использованием вычислительной процедуры сервера “X-Ray Server” [10]. Длина первичной брэгговской экстинкции для

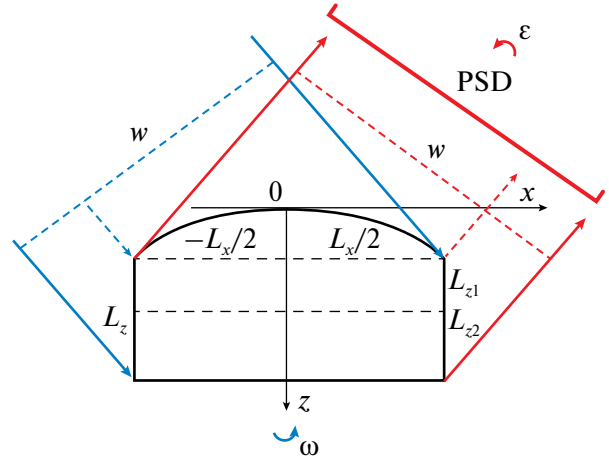


Рис. 1. Схематическое изображение рентгеновской дифракции от чипа МЭМС, состоящего из верхней изогнутой части толщиной L_{z1} и нижней совершенной или градиентной области кристалла толщиной L_{z2} . Ширина падающего и отраженного рентгеновского пучка w , засветка поверхности структуры имеет размер L_x . PSD – позиционно чувствительный детектор.

(333) отражения от кремния $l_{ext} = \lambda |\gamma_h| / (\pi |\chi_h|) = 8.03$ мкм. Угол Брэгга для выбранного отражения составляет 47.476° . Межплоскостное расстояние отражающих плоскостей равно $d = 0.1045$ нм. В расчетах размер пучка $w = 102$ мкм. Ширина засветки латеральной поверхности кристалла $L_x = 135$ мкм и боковой поверхности $L_z = 4$ мкм. Дифракционные интенсивности на всех расчетных картах RSM нормированы на единицу.

Численные расчеты карт RSM, а также их латеральных и вертикальных сечений выполнены для трех моделей чипов МЭМС. Согласно первой модели чип состоит из изогнутого кристалла кремния толщиной 4 мкм, в котором отсутствуют дополнительные градиентные деформации. Радиус изгиба $R = 1$ м. На карте RSM от данной структуры имеется уширенный главный максимум из-за изогнутости отражающих атомных плоскостей (рис. 2).

Вторая и третья модели чипов МЭМС представляют собой двухслойные системы. Верхней частью в обоих случаях является изогнутая область кристалла кремния толщиной 2 мкм с радиусом изгиба у поверхности $R = 1$ м. Изгиб отражающих атомных плоскостей на глубине $L_{z1} = 2$ мкм отсутствует. Для второй модели нижним слоем является кристалл толщиной $L_{z2} = 2$ мкм, в котором отсутствуют деформации кристаллической решетки. Карта RSM от второй модели показана на рис. 3.

Для третьей модели верхняя часть такая же, как для второй, однако нижний слой МЭМС имеет деформации с полем атомных смещений $u_{2z}(z) = \alpha z^2$,

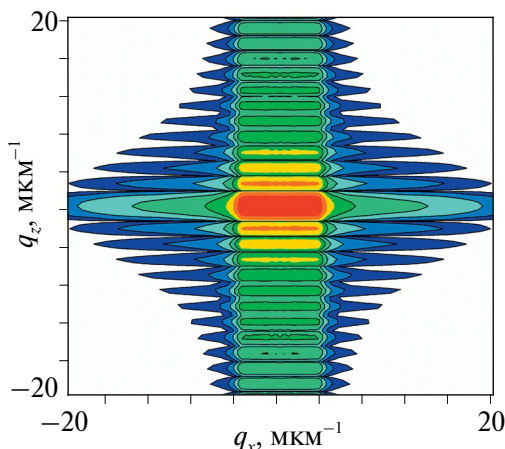


Рис. 2. Расчетная карта RSM от первой модели чипа МЭМС — изогнутого кристалла Si толщиной 4 мкм. Латеральная ширина кристалла $L_x = 135$ мкм.

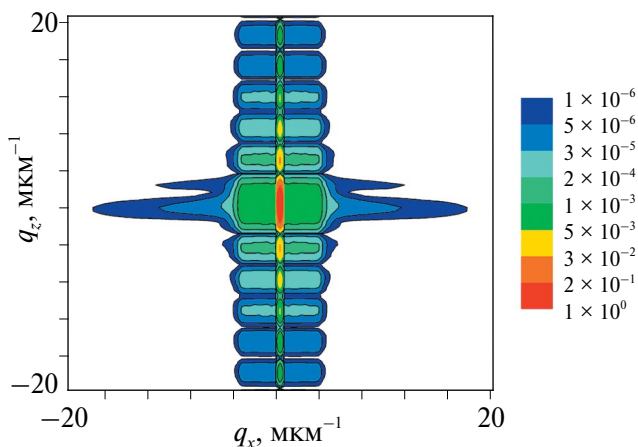


Рис. 3. Расчетная карта RSM от второй модели чипа МЭМС с изогнутой верхней частью толщиной 2 мкм. Нижним слоем является недеформированный кристалл толщиной $L_{z2} = 2$ мкм.

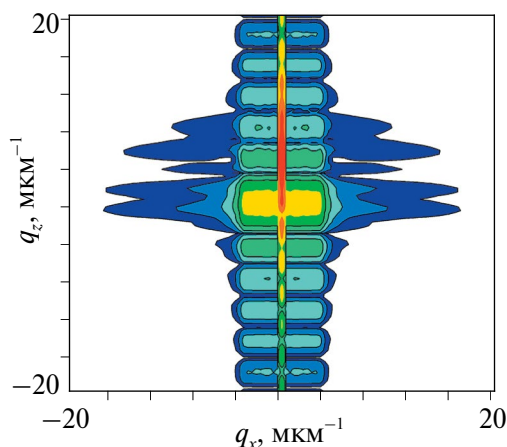


Рис. 4. Расчетная карта RSM от третьей модели чипа МЭМС с изогнутой верхней частью. Нижний слой имеет одномерный градиент деформации по глубине кристалла.

где $\alpha = 4 \times 10^{-5} \text{ мкм}^{-1}$. Рисунок 4 демонстрирует карту RSM от такой модели МЭМС.

В отличие от первой модели на картах RSM структур второй и третьей моделей имеются узкие вертикальные полосы, вызванные рентгеновской дифракцией на слое, в котором отсутствует изгиб отражающих атомных плоскостей.

На рис. 5 показаны q_x - и q_z -сечения карт RSM для трех рассмотренных моделей: полностью изогнутого чипа МЭМС (кривая 1), чипа с искривленной верхней и совершенной нижней частями (кривая 2), а также при наличии градиентной структуры в нижней части (кривая 3). Наличие изгиба отражающих атомных плоскостей приводит

к уширению профилей q_x -сечений (рис. 5а). На рис. 5б представлены вертикальные q_z -сечения карт RSM. При отсутствии дополнительных атомных смещений вглубь кристалла на q_z -сечениях наблюдаются типичные кинематические кривые качания (1 и 2 на рис. 5б). Дополнительный однородный градиент деформации вглубь кристалла с увеличением периода решетки изменяет профиль кривой отражения и смещает его в сторону меньших углов, так как $q_z \sim -\epsilon$ (кривая 3 на рис. 5б).

Расчетные карты RSM (рис. 3, 4) и q_x -сечения (рис. 5а, кривые 2, 3) согласуются с экспериментальными данными, полученными с использованием трехосевой рентгеновской дифракции высокого разрешения [2].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обычно карты RSM рассчитываются с использованием двумерных рекуррентных соотношений или уравнений Такаги–Топена [4]. Такие вычисления требуют больших затрат компьютерного времени даже в случае тонких кристаллов. Предложенный метод расчетов карт RSM сокращает вычислительное время на три–четыре порядка. Например, вычисление карты RSM с помощью нового метода в кинематическом приближении (рис. 2) выполняется за 10–15 с. Аналогичный по точности расчет на основе уравнений Такаги–Топена с применением алгоритма “полушаговой производной” (300 шагов вдоль вертикального направления вычислительной сетки, 5000 шагов вдоль латерального направления и 100×100 разбиений по угловым координатам (q_x, q_z)) требует порядка 3–4 ч.

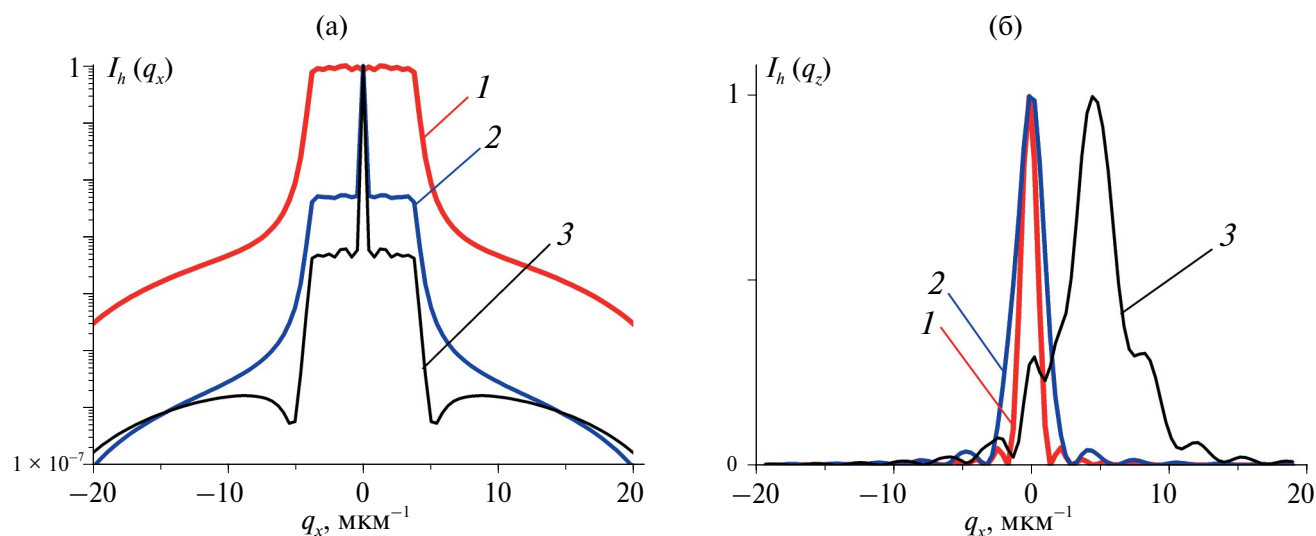


Рис. 5. Латеральные q_x -сечения (а) и вертикальные q_z -сечения (б) карт RSM от первой (1), второй (2) и третьей (3) моделей чипов МЭМС.

Поскольку на дифракционную картину от чипов МЭМС влияет достаточно много параметров, в частности изгиб некоторой области структуры, изменение параметров решетки по глубине кристалла, вариация толщин разных частей чипов МЭМС, дополнительные атомные смещения, вызванные процессами термического отжига, нарезки и склеивания, предложенный метод будет наиболее эффективным при анализе экспериментальных измерений карт RSM.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 23-22-00062, <https://rscf.ru/project/23-22-00062/>).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Neels A., Bourban G., Shea H. et al. // Proc. Chem. 2009. V. 1. P. 820. <https://doi.org/10.1016/j.proche.2009.07.204>
2. Neels A., Dommann A. // Techn. Proc. NSTI-Nanotechnology, 2010. (Conference and Expo, Anaheim, USA, 21–24 June 2010.) V. 2. P. 182.
3. Schifferle V., Dommann A., Neels A. // Sci. Technol. Adv. Mater. 2017. V. 18. P. 219. <https://doi.org/10.1080/14686996.2017.1282800>
4. Punegov V.I., Pavlov K.M., Karpov A.V., Faleev N.N. // J. Appl. Cryst. 2017. V. 50. P. 1256. <https://doi.org/10.1107/S1600576717010123>
5. Punegov V.I., Kolosov S.I. // J. Appl. Cryst. 2022. V. 55. P. 320. <https://doi.org/10.1107/S1600576722001686>
6. Punegov V.I., Kolosov S.I., Pavlov K.M. // Acta Cryst. A. 2014. V. 70. P. 64. <https://doi.org/10.1107/S2053273313030416>
7. Punegov V.I., Kolosov S.I., Pavlov K.M. // J. Appl. Cryst. 2016. V. 49. P. 1190. <https://doi.org/10.1107/S1600576716008396>
8. Takagi S. // Acta Cryst. 1962. V. 15 P. 1311. <https://doi.org/10.1107/S0365110X62003473>
9. Taupin D. // Bull. Soc. Fr. Miner. Crist. 1964. V. 87. P. 469.
10. Stepanov S., Forrest R. // J. Appl. Cryst. 2008. V. 41. P. 958. <https://doi.org/10.1107/S0021889808022231>

FAST NUMERICAL CALCULATION OF X-RAY DIFFRACTION FROM CRYSTAL MICROSYSTEMS

V. I. Punegov*, D. M. Malkov

Institute of Physics and Mathematics, Federal Research Center "Komi Scientific Center, the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences," 167982 Syktyvkar, Russia

**e-mail: vpunegov@dm.komisc.ru*

Abstract. In the kinematical approximation, a method for rapid numerical calculation of X-ray diffraction from thin crystalline microsystems has been developed. The speed of calculating of reciprocal space maps using this approach is three to four orders of magnitude higher than calculations based on the Takagi–Taupin equations or two-dimensional recurrence relations. Within the framework of the obtained solutions, numerical simulation of X-ray reciprocal space mapping was performed for three models of crystal chips of microsystems.

РАСТВОРЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ В НАТРИЙ-ГАДОЛИНИЕВОМ МОЛИБДАТЕ $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$

© 2024 г. В. Б. Дудникова^{1,*}, Н. Н. Еремин¹

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

*E-mail: VDudnikova@hotmail.com

Поступила в редакцию 17.01.2024 г.

После доработки 07.02.2024 г.

Принята к публикации 07.02.2024 г.

Методом межатомных потенциалов проведено моделирование примесных дефектов в натрий-гадолиниевом молибдате $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$. Оценена энергия растворения трех-, двух- и одновалентных примесей. Построены зависимости энергии растворения от ионного радиуса примеси. Для гетеровалентных замещений найден энергетически наиболее выгодный механизм компенсации заряда как за счет собственных дефектов кристалла, так и по схеме сопряженного изоморфизма. Определены позиции наиболее вероятной локализации дефектов. Оценено влияние разупорядочения ионов натрия и гадолиния на позиционные различия в энергии дефектов. Сравнение растворимости примесей в $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ и изоструктурном ему CaMoO_4 свидетельствует о том, что, хотя изовалентные замещения энергетически выгоднее, чем гетеровалентные, механизм сопряженного изоморфизма, обеспечивающего электронейтральность, может уравнивать эти процессы.

DOI: 10.31857/S0023476124040032, EDN: XDQOJB

ВВЕДЕНИЕ

Натрий-гадолиниевый молибдат $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ (NGM) имеет структуру шеелита CaWO_4 (тетрагональная сингония, пр. гр. $I4_1/a$). Натрий и гадолиний статистически распределены по “кальциевым” позициям [1, 2], которые обычно называют А-позициями. Ионы натрия и гадолиния координированы восемью ионами кислорода с двумя наборами межатомных расстояний, ионы молибдена координированы четырьмя ионами кислорода. Восьмивершинники AO_8 связываются между собой по ребрам, причем каждый полиэдр сопряжен с четверкой соседних AO_8 . Замещение катионов Ca^{2+} в повеллите CaMoO_4 ионами Na^+ и Gd^{3+} позволяет получать соединения с шеелитоподобной структурой во всем диапазоне составов [3].

NGM демонстрирует выраженный магнитокалорический эффект при температурах ниже 120 К [4]. Благодаря высокой физической и химической стабильности, хорошей устойчивости к легированию редкоземельными ионами NGM является прекрасной матрицей для целого ряда практических применений. Синтезу и исследованию монокристаллов, порошковых и нанокристаллических образцов NGM, легированных редкоземельными элементами, посвящено большое количество работ. Кристаллы NGM представляют интерес в качестве лазерных матриц, легированных, например,

Sm^{3+} [5], Tm^{3+} [6], Nd^{3+} [7], Ho^{3+} [8], Pr^{3+} [9]. Кристаллы $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2:\text{Sm}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ можно применять в современных лазерах и фотонных технологиях [10].

Кристаллы NGM, легированные разными редкоземельными элементами (Eu, Tb, Dy, Sm), демонстрируют сильное излучение света разных цветов, что важно в области создания люминесцентных ламп, оптоэлектронных устройств, светодиодов белого цвета [11–15]. NGM, легированный $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, описан как эффективный материал для преобразования инфракрасного излучения в видимый диапазон для оптических датчиков температуры и нагревателей [16–18]. Использование в качестве матрицы твердого раствора $\text{Na}(\text{Gd/La})(\text{MoO}_4)_2$ вместо NGM позволяет одновременно повысить интенсивность ап-конверсионной люминесценции и эффективность фототермического преобразования в системе $\text{Na}(\text{Gd/La})(\text{MoO}_4)_2:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ [19]. Отличным потенциалом в приложениях для оптического измерения температуры обладают системы $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2:\text{Sm}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ [20], $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2:\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ [21]. Многофункциональные ап-конверсионные люминесцентные нанонагреватели реализованы на основе нанокристаллов $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ [22]. Легирование NGM примесями обуславливает новые свойства. Исследование растворимости примесей является важным шагом на пути создания материалов с заданными свойствами.

Таблица 1. Используемые значения параметров межатомных потенциалов, зарядов атомов и энергии собственных дефектов (E_d) в кристалле NGM

Взаимодействие	Параметры потенциалов			Атом	Заряд, э	Дефект	E_d , эВ
	A , эВ	ρ , Å	C , эВ·Å ⁶				
Na–O _S	1271.504	0.3000	0.0	Na	1.00	v'_{Na}	8.24
Gd _S –O _S	866.339	0.3770	0.0				
Mo _S –O _S	1073.797588	0.368729	0.0	Gd _C	–0.973	Na _I [•]	–5.43
O _S –O _S	1868.561623	0.120368	10.909249	Gd _S	3.973		
χ , эВ/Å ²				Mo _C	0.268423		
Mo _S –Mo _C	74.480726			Mo _S	5.731577	v''_{O}	20.93
Gd _S –Gd _C	299.96			O _C	0.306187		
O _S –O _C	13.804354			O _S	–2.306187	O _I [•]	–14.70

Примечание. A , ρ и C – эмпирические параметры короткодействующих потенциалов.

Настоящая работа посвящена оценке энергии растворения легирующих примесей в NGM.

МЕТОДИКА МОДЕЛИРОВАНИЯ

Моделирование проведено методом межатомных потенциалов с помощью программы GULP 4.0.1 (General Utility Lattice Program) [23], в основе которой лежит процедура минимизации энергии кристаллической структуры.

Атомистический подход основан на использовании эмпирически определенных потенциалов, которые описывают взаимодействие между атомами или ионами в кристалле. Парный потенциал U_{ij} взаимодействия ионов i и j с зарядами q_i и q_j является алгебраической суммой нескольких составляющих:

$$U_{ij}(R_{ij}) = q_i q_j e^2 / R_{ij} + A_{ij} \exp(-R_{ij} / \rho_{ij}) - C_{ij} / R_{ij}^6. \quad (1)$$

Первый член учитывает кулоновское взаимодействие, второй – отталкивание, возникающее при перекрывании электронных оболочек соседних атомов, а последний – ван-дер-ваальсово взаимодействие, R_{ij} – межатомное расстояние, A_{ij} , ρ_{ij} , C_{ij} – эмпирические параметры короткодействующих потенциалов, область действия которых в настоящей работе составляла 15 Å для связи кислород–кислород и 10 Å в остальных случаях. Для ионов использовали формальные заряды. Ковалентный характер связи учитывали, вводя поляризуемость ионов с помощью “оболочечной модели”, в которой остов (с) с зарядом q_c и оболочка (s) с зарядом q_s связаны гармонической упругой константой χ_i :

$$U_i^s = (1/2)\chi_i l_i^2, \quad (2)$$

где l_i – расстояние между центрами остова и смещенной оболочки.

В табл. 1 приведены значения использованных в работе параметров межатомных потенциалов в кристаллах NGM. В качестве параметров потенциалов взаимодействия молибдена и кислорода брали значения, полученные ранее [24], для натрия и гадолиния – потенциалы из [25], трансферабельность этих потенциалов при моделировании молибдатов была показана в [26]. Этот набор параметров потенциалов межионного взаимодействия позволяет достаточно адекватно описать известные данные о NGM [27]. В табл. 1 также приведены значения собственных дефектов в NGM, определенные в [27].

Для дефектов использованы обозначения Крегера и Винка [28]: нижний индекс обозначает позицию в кристалле, верхний – заряд, избыточный положительный (•), избыточный отрицательный (') по отношению к заряду ненарушенной матрицы (×), v – вакансия, I – интерстиция (междоузлие).

Расчет проводили в сверхъячейке $2 \times 2 \times 1$ в изотропном приближении, сняв ограничения на симметрию (пр. гр. $P1$). Распределение ионов натрия и гадолиния по позициям сверхъячейки было получено с помощью программы Binar [29]. В качестве критерия степени неупорядоченности конфигурации в программе Binar использовали сумму квадратов отклонений числа разнородных связей во второй координационной сфере в случайной конфигурации от статистической теоретической гистограммы (критерий согласия Пирсона).

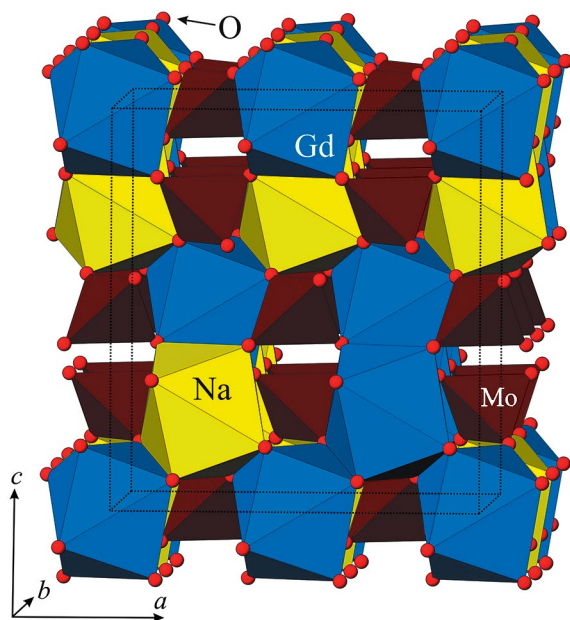


Рис. 1. Сгенерированная сверхъчейка NGM с неупорядоченным распределением натрия и гадолиния по *A*-позициям.

Энергию дефектов оценивали методом Мотта–Литтлтона [30], в основе которого лежит модель “вложенных сфер”. В расчетах радиус центральной области был 10 Å, следующей за ней сферы – 22.2 Å, что обеспечило хорошую сходимость результатов. Энергию дефекта оптимизировали при изменении положения атомов и дипольных моментов вокруг точечного дефекта. Для примесей брали параметры межатомного взаимодействия из [25].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показана сгенерированная сверхъчейка $2 \times 2 \times 1$ кристалла NGM, в которой получено нулевое значение критерия согласия Пирсона, что свидетельствует о статистическом распределении ионов по *A*-позициям.

Возможность различной структурной локализации ионов натрия и гадолиния в *A*-подрешетке делает локальное окружение замещающих их примесных ионов многовариантным. Детально локальное окружение иона европия в NGM исследовано в [31, 32]. Характерной чертой кристаллов NGM является позиционная зависимость энергии дефектов [27]. Так, энергия вакансий для одних и тех же ионов в структуре NGM при разной структурной локализации в сверхъчейке может варьироваться в пределах нескольких процентов [27]. На рис. 2 показан пример возможного окружения примесного иона иттербия ионами натрия и гадолиния в области ~ 6.9 Å.

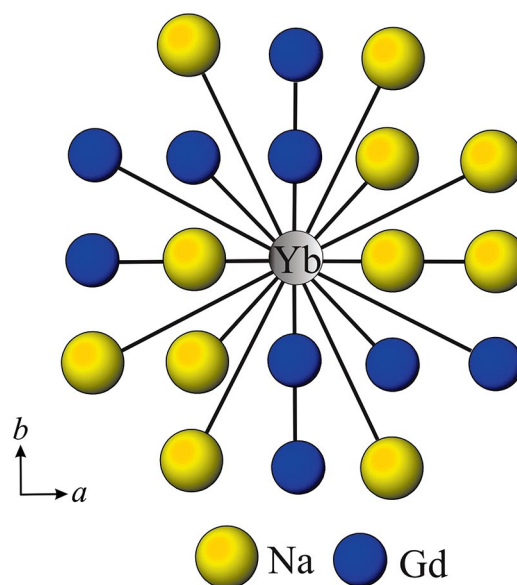


Рис. 2. Один из вариантов размещения катионов *A*-подрешетки вокруг примесного иона.

Процесс растворения примесей в NGM может быть записан в виде квазихимических реакций обмена между основным компонентом и примесным компонентом в виде оксида. Изовалентные замещения ионов гадолиния ионами других трехвалентных примесей, среди которых практическое значение имеют редкоземельные элементы, может быть представлено реакцией



Энергия растворения трехвалентных примесей $E_S(\text{Me}^{3+})$ может быть оценена следующим образом:

$$E_S(\text{Me}^{3+}) = E_d(\text{Me}_{\text{Gd}}^{\times}) + \frac{1}{2} E_L(\text{Gd}_2\text{O}_3) - \frac{1}{2} E_L(\text{Me}_2\text{O}_3), \quad (4)$$

где E_d – энергия дефекта, E_L – энергия решетки соответствующего оксида.

В табл. 2 приведены значения энергии растворения трехвалентных примесей в NGM. Для оценки влияния структурной локализации на сравнительную оценку растворения разных примесей была рассчитана энергия растворения пяти примесей (Al^{3+} , Ga^{3+} , Yb^{3+} , Tb^{3+} , La^{3+}), замещающих гадолиний во всех возможных позициях сверхъчейки. В табл. 2 они отмечены значком *av* и для них приведены средние значения энергии дефектов и энергии растворения примесей. Для остальных примесей энергия

Таблица 2. Энергия дефектов и растворения трехвалентных примесей в кристаллах NGM, а также используемые для расчета параметры потенциалов межатомного взаимодействия примесей

<i>Me</i>	<i>r</i> , Å	<i>A</i> , эВ	<i>ρ</i> , Å	<i>q_c</i> , э	<i>q_s</i> , э	<i>χ</i> , эВ/Å ²	<i>E_d</i> , эВ	<i>E_L</i> , эВ (<i>Me</i> ₂ O ₃)	<i>E_S</i> , эВ
Al_av	0.686	2409.505	0.2649	0.043	2.957	403.98	−12.11	−157.60	1.91
Ga_av	0.772	2339.776	0.2742	3.000	—	—	−10.24	−153.58	1.77
Fe	0.780	3219.335	0.2641	1.971	1.029	179.58	9.95	−152.34	1.44
Yb_av	0.985	991.029	0.3515	−0.278	3.278	308.91	−2.92	−137.43	1.02
Y	1.019	1519.279	0.3291	3.000	—	—	−3.25	−136.39	0.16
Tb_av	1.040	845.137	0.3750	−0.972	3.972	299.98	−0.54	−130.82	0.09
Eu	1.066	847.868	0.3791	−0.991	3.991	304.92	0.14	−129.28	0.00
Nd	1.109	13084.217	0.2550	1.678	1.322	302.35	−3.38	−133.02	−1.65
Pr	1.126	13431.118	0.2557	1.678	1.322	302.36	−3.09	−132.33	−1.70
La_av	1.160	5436.827	0.2939	5.149	−2.149	173.90	−0.77	−128.15	−1.47

Примечание. Ионные радиусы (*r*) Al³⁺, Ga³⁺ для координационного числа КЧ = 8 получены экстраполяцией зависимости *r* от КЧ.

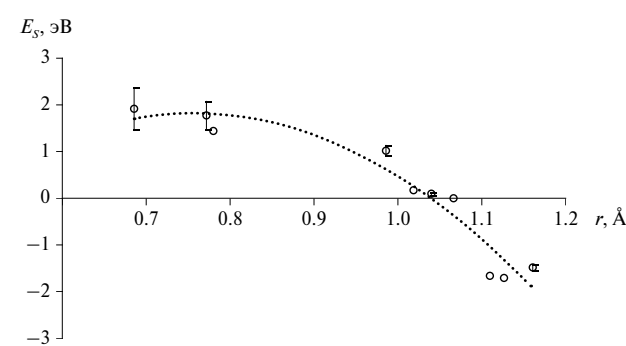


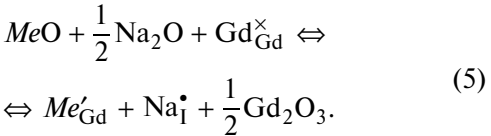
Рис. 3. Зависимость энергии растворения трехвалентных примесей в NGM от их ионного радиуса.

растворения рассчитана в случае замещения гадолиния с центром дефекта в позиции (000). Энергия решетки оксида гадолиния составляет −129.56 эВ. В качестве ионных радиусов *r* взяты значения из [33].

Зависимость энергии растворения трехвалентных примесей от их ионного радиуса показана на рис. 3, где для усредненных значений приведены стандартные отклонения. Видно, что зависимость энергии растворения примеси от ее ионного радиуса хорошо подчиняется общей тенденции для усредненных и единичных значений. Для Tb³⁺ и La³⁺ величины стандартных отклонений почти не видны, так как практически не выходят за пределы символа. Таким образом, сравнительный анализ растворимости разных примесей с достаточно хорошим приближением можно проводить без учета позиционных различий. Данные, полученные для трехвалентных примесей (рис. 3), аппроксимируются полиномом: $E_S(Me^{3+}) = -23.17r^2 + 35.16r - 11.51$ [эВ] с коэффициентом корреляции 0.93 (радиус выражен в ангстремах) и могут

быть использованы для примерной оценки энергии растворения других трехвалентных примесей. С увеличением их радиуса наблюдается тенденция уменьшения энергии растворения. Интересно сопоставить растворимость примесей в NaGd(MoO₄)₂ и его структурном аналоге CaMoO₄ по данным [26]. Изовалентный изоморфизм трехвалентных примесей в NaGd(MoO₄)₂ энергетически более выгоден, чем гетеровалентный изоморфизм в CaMoO₄ при компенсации избыточного положительного заряда собственными дефектами кристалла. Вместе с тем значения энергии растворения трехвалентных примесей в NGM и в CaMoO₄ довольно близки, если растворение примесей в повеллите происходит по механизму сопряженного изоморфизма с ионами Na⁺, особенно в виде кластеров Me³⁺–Na⁺.

Двухвалентные примеси могут растворяться в NGM, замещая гадолиний или натрий. При замещении гадолиния компенсация недостающего положительного заряда может происходить за счет образования межузельных ионов натрия:



В соответствии с этим уравнением энергия растворения двухвалентных примесей в NGM складывается из составляющих:

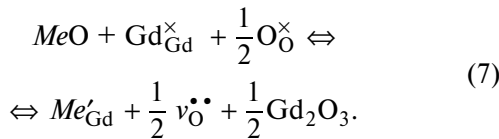
$$\begin{aligned} E_S(Me^{2+}) &= E_d(Me'_{Gd}) + E_d(Na^{\bullet}_I) + \\ &+ \frac{1}{2}E_L(Gd_2O_3) - E_L(MeO) - \frac{1}{2}E_L(Na_2O). \end{aligned} \tag{6}$$

Энергия решетки Na₂O составляет −26.29 эВ.

Таблица 3. Энергии растворения двухвалентных и одновалентных примесей в NGM

<i>Me</i>	<i>r</i> , Å	<i>A</i> , эВ	ρ , Å	q_c , э	q_s , э	χ , эВ/Å ²	<i>E_d</i> , эВ		<i>E_L</i> , эВ (<i>Me_iO_y</i>)	<i>E_S</i> , эВ (уравнение)				
							<i>Me</i> ' _{Gd}	<i>Me</i> ' _{Na}		(6)	(8)	(10)	(12)	(14)
Двухвалентные примеси										(6)	(8)	(10)	(12)	(14)
Mg	0.89	2457.243	0.2610	1.580	0.420	349.95	16.36	−18.37	−40.99	0.29	3.04	4.57	2.13	2.05
Ca	1.12	2272.741	0.2986	0.719	1.281	34.05	19.64	−14.97	−36.37	−1.24	1.51	3.17	0.72	−0.88
Sr	1.26	1956.702	0.3252	0.169	1.831	21.53	21.62	−12.98	−34.01	−1.44	1.31	2.98	0.53	−1.27
Ba	1.42	4818.416	0.3067	0.169	1.831	34.05	23.16	−11.42	−32.46	−1.44	1.30	2.98	0.54	−1.27
Одновалентные примеси										(16)		(18)		
Li	0.92	426.480	0.3000	1.0			−1.27		−30.51	0.84		2.37		
Li _I							−7.98							
K							1.57							
							−23.18			0.013				

Заряд может также компенсироваться за счет образования кислородных вакансий:



Энергия растворения:

$$\begin{aligned} E_S(\text{Me}^{2+}) &= E_d(\text{Me}'_{\text{Gd}}) + \frac{1}{2}E_d(\text{v}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}) + \\ &+ \frac{1}{2}E_L(\text{Gd}_2\text{O}_3) - E_L(\text{MeO}). \end{aligned} \quad (8)$$

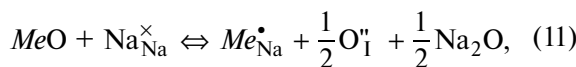
При замещении двухвалентными примесями ионов натрия избыточный положительный заряд могут компенсировать вакансии натрия:



Энергия растворения:

$$\begin{aligned} E_S(\text{Me}^{2+}) &= E_d(\text{Me}'_{\text{Na}}) + E_d(\text{v}'_{\text{Na}}) + \\ &+ E_L(\text{Na}_2\text{O}) - E_L(\text{MeO}). \end{aligned} \quad (10)$$

Компенсация заряда может также происходить при образовании межузельных ионов кислорода:



$$\begin{aligned} E_S(\text{Me}^{2+}) &= E_d(\text{Me}'_{\text{Na}}) + \frac{1}{2}E_d(\text{O}_{\text{I}}^{\bullet}) + \\ &+ \frac{1}{2}E_L(\text{Na}_2\text{O}) - E_L(\text{MeO}). \end{aligned} \quad (12)$$

Двухвалентные примеси в NGM могут растворяться при сопряженном замещении натриевых

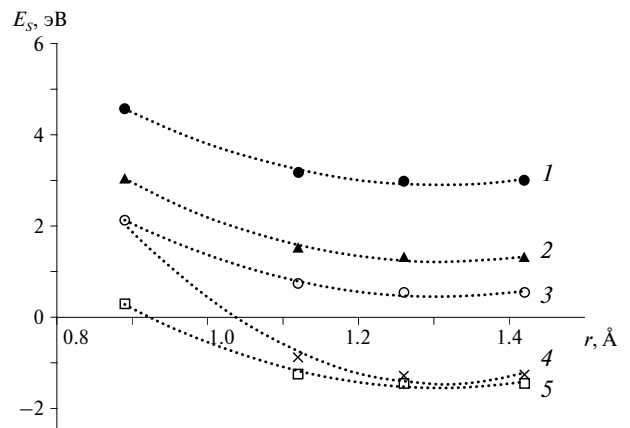
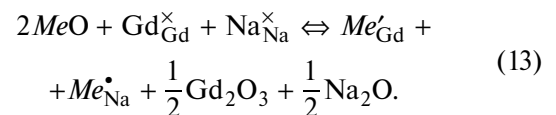


Рис. 4. Зависимость энергии растворения двухвалентных примесей в NGM от их ионного радиуса при разных механизмах растворения: 1, 2, 3, 4, 5 — уравнения (10), (8), (12), (14), (6) соответственно.

и гадолиниевых позиций с соблюдением электро-нейтральности:



В этом случае энергия растворения может быть оценена следующим образом:

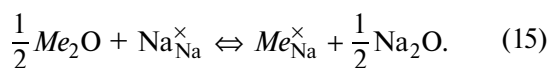
$$\begin{aligned} E_S(\text{Me}^{2+}) &= E_d(\text{Me}'_{\text{Gd}}) + E_d(\text{Me}'_{\text{Na}}) + \\ &+ \frac{1}{2}E_L(\text{Gd}_2\text{O}_3) + \frac{1}{2}E_L(\text{Na}_2\text{O}) - 2E_L(\text{MeO}). \end{aligned} \quad (14)$$

Результаты расчета энергии растворения двухвалентных примесей в кристаллах NGM по разным механизмам растворения и используемые значения

потенциалов межатомного взаимодействия представлены в табл. 3. На рис. 4 показана зависимость энергии растворения двухвалентных примесей от ионного радиуса.

Видно, что наиболее выгодным механизмом растворения двухвалентных примесей является замещение ионов гадолиния с компенсацией недостающего положительного заряда межузельными ионами натрия в соответствии с уравнением (6). Сопряженный изоморфизм с замещением двухвалентными примесями одновременно ионов натрия и гадолиния также энергетически выгоден, за исключением мелкого иона магния. Энергетически наиболее затратно замещение двухвалентным ионом иона натрия при зарядовой компенсации за счет образования натриевых вакансий (уравнение (10)). Выгодным способом зарядовой компенсации при растворении двухвалентных примесей является образование межузельных ионов: при замещении гадолиния — натрия, при замещении натрия — кислорода. Гетеровалентный изоморфизм двухвалентных примесей в $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ энергетически менее выгоден, чем изовалентный изоморфизм в CaMoO_4 [26]. Вместе с тем значения энергии растворения двухвалентных примесей в NGM и в CaMoO_4 довольно близки, если растворение примесей в NGM происходит по механизму сопряженного изоморфизма с одновременным замещением натриевых и гадолиниевых позиций.

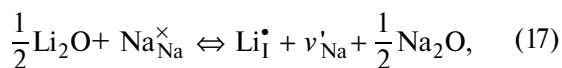
Одновалентные примеси могут замещать ионы натрия в соответствии с уравнением:



Энергия растворения:

$$E_S(\text{Me}^+) = E_d(\text{Me}_{\text{Na}}^{\times}) + \frac{1}{2} E_L(\text{Na}_2\text{O}) - \frac{1}{2} E_L(\text{Me}_2\text{O}). \quad (16)$$

В CaMoO_4 , изоструктурном NGM, межузельное вхождение лития энергетически довольно выгодно [26], поэтому его оценили и для NGM. Оно может проходить по следующей схеме:



$$E_S(\text{Li}_1^{\bullet}) = E(\text{Li}_1^{\bullet}) + E_d(v'_{\text{Na}}) + \frac{1}{2} E_L(\text{Na}_2\text{O}) - \frac{1}{2} E_L(\text{Li}_2\text{O}). \quad (18)$$

Результаты расчета энергии растворения одновалентных примесей в NGM представлены в табл. 3,

из которой видно, что при изоморфном замещении крупные ионы калия лучше растворимы в NGM, чем ионы лития. В отличие от CaMoO_4 межузельное вхождение ионов лития не дает выигрыша энергии растворения по сравнению с механизмом изоморфного замещения. Одновалентные примеси лучше растворяются в NGM, чем в повеллите.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что сравнительный анализ растворимости разных примесей с достаточно хорошим приближением можно проводить без учета позиционных различий, обусловленных случайным распределением ионов натрия и гадолиния по эквивалентным позициям. Зависимость энергии растворения примесей от их ионного радиуса хорошо описывается полиномом второй степени. Энергия растворения примесей в NGM уменьшается с увеличением радиуса примесного иона.

Наиболее выгодным механизмом растворения двухвалентных примесей является замещение ионов гадолиния с компенсацией недостающего положительного заряда межузельными ионами натрия. Сопряженный изоморфизм с замещением двухвалентными примесями одновременно ионов натрия и гадолиния также энергетически выгоден, за исключением мелкого иона магния. Энергетически наиболее затратно замещение иона натрия двухвалентным ионом при зарядовой компенсации за счет образования натриевых вакансий. Сравнение растворимости примесей в $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ и CaMoO_4 свидетельствует о том, что хотя изовалентные замещения энергетически более выгодны, чем гетеровалентные, механизм сопряженного изоморфизма, обеспечивающего электронейтральность, может уравнивать эти процессы.

Работа выполнена в рамках госбюджетной темы МГУ им. М.В. Ломоносова АААА-А16-116033010121-7.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Майер А.А., Провоторов М.В., Балашов В.А. // Успехи химии. 1973. Т. 42. С. 1788.
2. Трунов В.К., Ефремов В.А., Великодный Ю.А. Кристаллохимия и свойства двойных молибдатов и вольфраматов. Л.: Наука, 1986. 173 с.
3. Schmidt M., Heck S., Bosbach D. et al. // Dalton Trans. 2013. V. 42. P. 8387. <https://doi.org/10.1039/c3dt50146a>
4. Wang P., Zhang Z., Su W. et al. // Ceram. Int. 2019. V. 45. P. 21735. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.07.174>
5. Huang J., Huang J., Lin Y. et al. // J. Lumin. 2017. V. 187. P. 235. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.11.078>

6. Guo W., Chen Y., Lin Y. et al. // J. Phys. Appl. Phys. 2008. V. 41. P. 115409.
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/41/11/115409>
7. Wu L., Chen Z., Wu Y. et al. // Cryst. Res. Technol. 2016. V. 51 (2). P. 137.
<https://doi.org/10.1002/crat.201500228>
8. Wang Z., Li X., Wang G. et al. // Opt. Mater. 2008. V. 30. P. 1873.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2007.12.012>
9. Ren H., Li H., Zou Y. et al. // J. Lumin. 2022. V. 249. P. 119034.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2022.119034>
10. Wang X., Chen Z., Pan S. et al. // J. Lumin. 2022. V. 252. P. 119367.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2022.119367>
11. Li L., Dong D., Zhang J. et al. // Mater. Let. 2014. V. 131. P. 298.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.05.205>
12. Wang H., Zhou X., Yan J. et al. // J. Lumin. 2018. V. 195. P. 170.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.10.052>
13. Vishwakarma P.K., Rai S.B., Bahadur A. // Mater. Res. Bull. 2021. V. 133. P. 111041.
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2020.111041>
14. Mo F., Zhou L., Pang Q. et al. // Ceram. Int. 2012. V. 38. P. 6289.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.04.084>
15. Yu X., Jiang Y., Li X. et al. // CrystEngComm. 2022. V. 24. P. 805.
<https://doi.org/10.1039/D1CE01434J>
16. Du P., Luo L., Park H.K. et al. // Chem. Eng. J. 2016. V. 306. P. 840.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.08.007>
17. Gao Z., Tian B., Liu M. et al. // J. Non-Cryst. Solids. 2023. V. 603. P. 122114.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2022.122114>
18. Yan T., Li Z., Chen S. et al. // Ceram. Int. 2023. V. 49. P. 33681.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.08.055>
19. Li A., Xu D., Tang Y. et al. // J. Lumin. 2021. V. 239. P. 118356.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.118356>
20. Zhang L., Meng Q., Sun W. et al. // Ceram. Int. 2021. V. 47. P. 670.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.08.175>
21. Wang L., Liu S.Y., Song W.B. et al. // Acta Phys. Pol. A. 2023. V. 144. № 2. P. 87.
<https://doi.org/10.12693/APhysPolA.144.87>
22. Li A., Li Z., Pan L. et al. // J. Alloys Compd. 2022. V. 904. P. 164087.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.164087>
23. Gale J.D. // Z. Kristallogr. 2005. V. 220. P. 552.
<https://doi.org/10.1524/zkri.220.5.552.65070>
24. Дудникова В.Б., Антонов Д.И., Жариков Е.В. и др. // ФТТ. 2022. Т. 64. Вып. 10. С. 1452.
<https://doi.org/10.21883/FTT.2022.10.53089.354>
25. Bush T.S., Gale J.D., Catlow C.R.A. et al. // Mater. Chem. 1994. V. 4. P. 831.
<https://doi.org/10.1039/JM9940400831>
26. Дудникова В.Б., Еремин Н.Н. // Кристаллография. 2023. Т. 68. № 1. С. 11.
<https://doi.org/10.31857/S002347612301006X>
27. Дудникова В.Б., Еремин Н.Н. // Журн. структур. химии 2023. Т. 64. № 9. С. 17248.
https://doi.org/10.26902/JSC_id117248
28. Kröger F.A., Vink H.J. // Solid State Phys. 1956. V. 3. P. 307.
[https://doi.org/10.1016/S0081-1947\(08\)60135-6](https://doi.org/10.1016/S0081-1947(08)60135-6)
29. Урусов В.С., Еремин Н.Н. Атомистическое компьютерное моделирование структуры и свойств неорганических кристаллов и минералов, их дефектов и твердых растворов. М.: ГЕОС, 2012. 428 с.
30. Mott N.F., Littleton M.J. // Trans. Faraday Soc. 1938. V. 34. P. 485.
<https://doi.org/10.1039/TF9383400485>
31. Dudnikova V.B., Zharikov E.V., Eremin N.N. // Mater. Today Commun. 2020. V. 23. P. 101180.
<https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101180>
32. Дудникова В.Б., Жариков Е.В., Еремин Н.Н. // ФТТ. 2019. Т. 61. Вып. 4. С. 678.
<https://doi.org/10.21883/FTT.2019.04.47412.311>
33. Shannon R.D. // Acta Cryst. A. 1976. V. 32. P. 751.

DISSOLUTION OF IMPURITIES IN SODIUM GADOLINIUM MOLYBDATE $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$

V. B. Dudnikova*, N. N. Eremin

Lomonosov Moscow State University, 119991 Moscow, Russia

**e-mail: VDudnikova@hotmail.com*

Abstract. Impurity defects simulation in sodium-gadolinium molybdate $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ was carried out using a method of interatomic potentials. The dissolution energies of tri-, di- and monovalent impurities were estimated. The dependences of the dissolution energy on the ionic radius of the impurity were plotted. For heterovalent substitutions, the most energetically favorable mechanism for charge compensation has been found, both due to intrinsic crystal defects and according to the conjugate isomorphism scheme. The positions of the most probable localization of defects are determined. The effect of disordering of sodium and gadolinium ions at equivalent positions on positional differences in the energy of defects is estimated. A comparison of the solubility of impurities in $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ and its isostructural CaMoO_4 indicates that, although isovalent substitutions are energetically more favorable than heterovalent ones, the mechanism of conjugate isomorphism, which ensures electrical neutrality, can equalize these processes.

НОВЫЕ ТРОЙНЫЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДЫ $R_4Ru_2Ga_3$ ($R = Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er$)

© 2024 г. И. А. Грехов¹, Ж. М. Куренбаева¹, Е. В. Мурашова^{1,*}¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

*E-mail: lena1960murashova@gmail.com

Поступила в редакцию 11.09.2023 г.

После доработки 16.10.2023 г.

Принята к публикации 16.10.2023 г.

В тройных системах R – Ru – Ga обнаружен ряд новых изоструктурных тройных интерметаллидов состава $R_4Ru_2Ga_3$ ($R = Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er$). Рентгеновское исследование монокристалла $Nd_4Ru_2Ga_3$ показало, что данное соединение кристаллизуется в моноклинной системе и является представителем нового структурного типа: $a = 10.899(3)$, $b = 4.0533(11)$, $c = 9.720(3)$ Å, $\beta = 111.080(7)^\circ$ пр. гр. $C2$, $Z = 2$, $R1 = 0.043$, $wR2 = 0.077$ для 1518 отражений. Особенностью структуры является наличие в ней искаженных фрагментов $RuNd_6$ (тип AlB_2) и $GaNd_8$ (тип $CsCl$). Минимальное расстояние Nd – Ru в полиэдре составляет 2.8463(16) Å, что значительно короче суммы их атомных радиусов. Параметры и объемы элементарных ячеек в ряду $R_4Ru_2Ga_3$ ($R = Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er$) уменьшаются в соответствии с лантанидным сжатием, а температуры плавления возрастают.

DOI: 10.31857/S0023476124040043, EDN: XDPARX

ВВЕДЕНИЕ

Тройные галлиды рутения с большим содержанием редкоземельного элемента (R) известны в основном для лантана и церия. Среди них $Ce_9Ru_4Ga_5$ [1], $Ce_6Ru_{0.48}Ga_{2.52}$, $Ce_{23}Ru_7Ga_4$ [2], $Ce_4Ru_3Ga_3$, $La_3Ru_2Ga_2$ [3], $R_3Ru_3Ga_2$ ($R = La$ – Nd) [4], $R_{26}(Ru_{1-x}Ga_x)_{17}$ ($R = Ce, Y, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$) [5]. При поиске аналогов интерметаллического соединения $La_3Ru_2Ga_2$ с редкоземельными элементами $R = Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er$ был обнаружен ряд соединений состава $R_4Ru_2Ga_3$, кристаллизующихся в новом структурном типе. Изоформульные соединения $R_4Co_2Mg_3$ ($R = Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy$) кристаллизуются в собственном структурном типе и построены из фрагментов типа AlB_2 и $CsCl$ в соотношении 1:3 [6]. Интерметаллид $Gd_4Co_2Mg_3$ из этой серии характеризуется магнитным упорядочением при $T_N = 75(1)$ К и проявляет магнетокалорический эффект [7]. Среди галлидов с такой же стехиометрией имеется тройное соединение $Ti_4Ni_2Ga_3$ со структурой, производной от $ZrNiAl$ [8]. В настоящей работе представлены результаты синтеза, структурные и термические характеристики полученных соединений. Проведено кристаллохимическое сравнение их строения с известными изоформульными соединениями, а также с другими интерметаллическими соединениями, близкими по составу.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез образцов проводили из стехиометрического количества элементарных компонентов R (44.45 ат. %), Ru (22.22 ат. %) и Ga (33.33 ат. %) методом высокотемпературного жидкофазного синтеза в электрической дуге в лабораторной дуговой печи MAM-1 (Bühler) с нерасходуемым вольфрамовым электродом на медном водоохлаждаемом поддоне в атмосфере аргона. В качестве геттера был выбран цирконий. Исходные металлы имели следующую степень чистоты: R – 99.8, Ru – 99.97, Ga – 99.999 мас. %. Образцы переплавляли несколько раз, переворачивая после каждой плавки для достижения полного проплавления и однородности. Для приведения сплавов в равновесное состояние проводили отжиг в вакуумированных кварцевых ампулах, помещенных в муфельные печи при 600°C на 1000 ч с последующим закаливанием в ледяной воде.

Полученные после отжига образцы исследовали методами локального рентгеноспектрального микроанализа в растровом электронном микроскопе LEO EVO 50XPV с энергодисперсионным анализатором INCA-energy 450 OXFORD INSTRUMENTS (ускоряющее напряжение 20 кВ) и рентгенофазового анализа на автоматическом порошковом дифрактометре STOE STADI P ($CuK_{\alpha 1}$ -излучение, Ge-монохроматор, линейный детектор, программное обеспечение WinXPow [9]).

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения структуры монокристалла Nd₄Ru₂Ga₃

Формула соединения	Nd ₄ Ru ₂ Ga ₃
Молекулярная масса	988.26
Состав, ат. %	44.1Nd 22.6Ru 33.3Ga
Сингония, пр. гр., Z	Моноклинная, C2, 2
a, b, c, Å	10.899(3), 4.0533(11), 9.720(3)
β, град	111.080(7)
V, Å ³	400.7(2)
D _{расч} , г/см ³	8.192
Температура, К	250(2)
Излучение; λ, Å	MoK _α ; 0.71073
μ, мм ⁻¹	19.438
F(000)	421
Размер кристалла, мм	0.08 × 0.04 × 0.02
θ _{min} –θ _{max} , град	2.246–33.275
Пределы hkl	–16 ≤ h ≤ 16, –6 ≤ k ≤ 6, –14 ≤ l ≤ 14
Количество отражений измеренных (N1)/ независимых с I ≥ 2σ(I) (N2), R _{int}	3219/1518, 0.0393
Полнота θ = 25.242°	100.0%
Коррекция поглощения	Полуэмпирическая
T _{min} , T _{max}	0.1044, 0.0495
Метод уточнения	Полноматричный МНК по F ²
Количество уточняемых параметров	47
R1/7 wR2 по N1	0.0600/0.0811
R1/wR2 по N2	0.0429/0.0765
S	1.142
Параметр Флэка	0.4(2)
Δρ _{min} /Δρ _{max} , э/Å ³	–1.176/1.360

Структуру определяли на монокристаллах Nd₄Ru₂Ga₃, отобранных из расколотого отожженного образца. Экспериментальные данные получены с использованием автоматического дифрактометра Bruker APEX3 (MoK_α-излучение) по стандартным методикам при комнатной температуре. Основные кристаллографические характеристики и результаты уточнения структуры приведены в табл. 1. Расчеты по расшифровке и уточнению структур выполнены с помощью комплекса программ SHELXL2018 [10, 11]. Координаты атомов в структуре Nd₄Ru₂Ga₃ представлены в табл. 2, основные межатомные расстояния – в табл. 3. Структурная информация депонирована в объединенную структурную базу CCDC/FIZ (Karlsruhe), депозит № 2294066 – Nd₄Ru₂Ga₃.

Структуры интерметаллидов с другими редкоземельными элементами были уточнены методом Ритвельда по дифрактограммам порошковых образцов с использованием комплекса программ FULLPROF [12, 13] и структурной модели Nd₄Ru₂Ga₃ (табл. 4).

Температуры плавления синтезированных соединений определяли на сканирующем калориметре производства фирмы NEITZCH Leading Thermal Analysis STA 449 F1 Jupiter Platinum RT в атмосфере гелия высокой степени чистоты в интервале температур 30–1500°C. Скорость нагрева составляла 20 град/мин. Масса навески образца не превышала 0.05 г.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Во всех полученных образцах в качестве основной фазы был определен интерметаллид состава R₄Ru₂Ga₃, изоструктурный Nd₄Ru₂Ga₃. В каждом образце присутствовало не более двух примесных фаз. В качестве примесных фаз в образцах обнаружены двойные галлиды RGa (тип TII [14]), а также фазы переменного состава RRu_{1–x}Ga_x (тип CsCl [15]), RRu_{2–x}Ga_x со структурой, производной от низкотемпературной гексагональной модификации RRu₂ [16] (тип MgZn₂) или ее высокотемпературной кубической модификации (тип MgCu₂) [17], а также R₂₆(Ru_{1–x}Ga_x)₁₇ [5]. В образце

Таблица 2. Координаты атомов и параметры атомных смещений U_{экв} в структуре Nd₄Ru₂Ga₃

Атом	x/a	y/b	z/c	U _{экв} , Å ²
Nd(1)	0.2456(1)	–0.0054(6)	0.1465(1)	0.013(1)
Nd(2)	–0.0983(1)	0.4969(7)	–0.3657(1)	0.013(1)
Ru(1)	0.0436(1)	–0.0050(17)	–0.1376(1)	0.024(1)
Ga(1)	0.1078(2)	–0.0058(15)	–0.3805(2)	0.017(1)
Ga(2)*	–0.0074(12)	0.4840(30)	0.0172(10)	0.014(1)

*Заселенность позиции атомами Ga(2) составляет 50%.

Таблица 3. Основные межатомные расстояния в структуре $\text{Nd}_4\text{Ru}_2\text{Ga}_3$

Расстояние	$d, \text{\AA}$	Расстояние	$d, \text{\AA}$
Nd(1)–Ru(1)	2.8463(16) 3.088(5) 3.090(5) 3.1211(18)	Ru(1)–Ga(2)	2.405(11) 2.665(9) 2.479(11) 2.732(10)
–Ga(1)	3.035(4) 3.037(5)	–Ga(1)	2.693(2)
–Ga(2)	3.200(12) 3.260(12) 3.253(12) 3.312(12) 3.356(7) 3.734(14)	–Nd(1)	2.8463(16)
–Nd(1)	3.5254(15) $\times 2$	–Nd(2)	2.986(5) 2.996(5)
–Nd(2)	3.6642(13) 3.693(2) 3.704(2)	–Nd(1)	3.088(5) 3.090(5) 3.1211(18)
КЧ Nd(1)	14	КЧ Ru(1)	9
Nd(2)–Ru(1)	2.986(5) 2.996(5)	Ga(1)–Ga(1)	2.644(4)
–Ga(1)	3.060(5) 3.074(5) 3.154(2)	–Ru(1)	2.693(2) 3.035(4)
–Ga(2)	3.159(5) 3.161(9)	–Nd(1)	3.037(5)
–Ga(1)	3.490(9) 3.173(4)	–Nd(2)	3.060(5) 3.074(5) 3.154(2) 3.159(5) 3.173(4)
–Nd(1)	3.6642(13) 3.693(2)	КЧ Ga(1)	9
КЧ Nd(2)	3.704(2) 11	Ga(2)–Ru(1)	2.405(11) $\times 2$ 2.665(9) 2.479(11) $\times 2$ 2.732(10)
		–Nd(1)	3.200(12) $\times 2$ 3.260(12) 3.253(12) $\times 2$ 3.312(12) 3.356(7) $\times 2$ 3.734(14)
		–Nd(2)	3.161(9) $\times 2$ 3.490(9)
		КЧ Gd(2)	12

Таблица 4. Параметры, объемы моноклинных ячеек и температуры плавления $R_4\text{Ru}_2\text{Ga}_3$ ($R = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$)

Соединение	$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	β , град	$V, \text{\AA}^3$	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$
$\text{Pr}_4\text{Ru}_2\text{Ga}_3$	10.9303(4)	4.2388(1)	9.6634(3)	111.014(3)	417.95(2)	741
$\text{Nd}_4\text{Ru}_2\text{Ga}_3$	10.9055(4)	4.1865(1)	9.6757(3)	111.070(3)	412.21(2)	811
$\text{Sm}_4\text{Ru}_2\text{Ga}_3$	10.8588(4)	4.0917(2)	9.6920(4)	111.077(4)	401.82(3)	848
$\text{Gd}_4\text{Ru}_2\text{Ga}_3$	10.8278(3)	4.0154(1)	9.7234(3)	111.150(3)	394.27(2)	926
$\text{Tb}_4\text{Ru}_2\text{Ga}_3$	10.7857(5)	3.9705(2)	9.7073(4)	111.264(3)	387.41(3)	953
$\text{Dy}_4\text{Ru}_2\text{Ga}_3$	10.7214(7)	3.9616(2)	9.6912(7)	111.298(6)	383.51(4)	977
$\text{Ho}_4\text{Ru}_2\text{Ga}_3$	10.6797(3)	3.9441(1)	9.6834(2)	111.352(2)	379.88(2)	1002
$\text{Er}_4\text{Ru}_2\text{Ga}_3$	10.6347(2)	3.9225(1)	9.6644(1)	111.411(1)	375.32(1)	1058

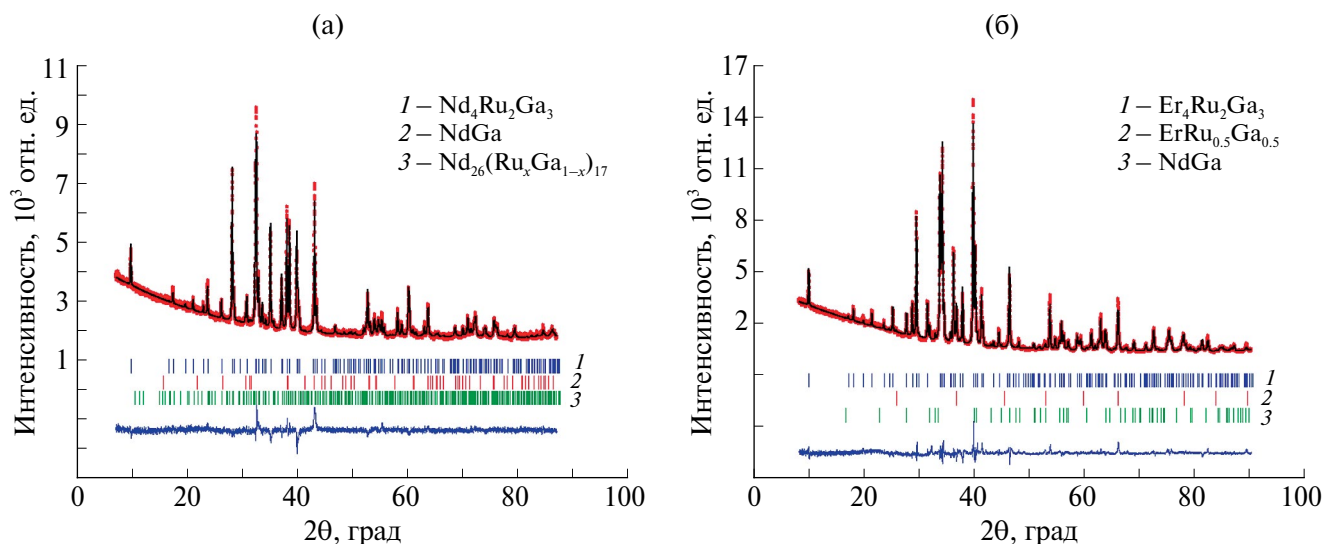


Рис. 1. Результат уточнения методом Ритвельда структур $\text{Nd}_4\text{Ru}_2\text{Ga}_3$ (а) и $\text{Er}_4\text{Ru}_2\text{Ga}_3$ (б) в присутствии следов примесей по дифрактограммам порошка: эксперимент (точки), теория (непрерывная линия), разностная кривая (нижняя линия). Вертикальными полосками обозначены углы Брэгга.

с празеодимом одной из примесных фаз является тройной интерметаллид $\text{Pr}_5\text{Ru}_3\text{Ga}_2$ [4]. Наиболее чистыми в фазовом отношении образуются образцы с неодимом и эрбием, суммарное содержание примесей в них не превышает 5 и 6 мас. % соответственно (рис. 1). Микроструктура этих образцов (рис. 2) содержит те же фазы, что обнаружены на дифрактограммах $\text{Nd}_4\text{Ru}_2\text{Ga}_3$ и $\text{Er}_4\text{Ru}_2\text{Ga}_3$ в результате рентгенофазового анализа.

В уточнении методом Ритвельда использовали структурную модель монокристалла $\text{Nd}_4\text{Ru}_2\text{Ga}_3$, найденного в разрушенном образце. В результате рентгеноструктурного анализа установлено, что кристаллическая структура $\text{Nd}_4\text{Ru}_2\text{Ga}_3$ принадлежит моноклинной сингонии и относится к новому структурному типу (табл. 1). Возможные пр. гр. $C2/m$, $C2$ и Cm . Уточнение структуры $\text{Nd}_4\text{Ru}_2\text{Ga}_3$ в centrosymmetric группе приводит к сильно вытянутым тепловым эллипсоидам у атомов Ru и Ga2. Понижение симметрии до Cm или $C2$ приводит к нормальным размерам эллипсоидов, но значения факторов расходимости в пр. гр. $C2$ немного ниже, чем в группе Cm . В пр. гр. $C2$ атом Ga2 разупорядочен по двум позициям около оси второго порядка. Уточненные методом Ритвельда параметры элементарных ячеек для всего ряда исследованных соединений $R_4\text{Ru}_2\text{Ga}_3$ ($R = \text{Pr}$, Nd , Sm , Gd , Tb , Dy , Ho , Er) и их объемы (табл. 4) уменьшаются в ряду от празеодима до эрбия в соответствии с лантанидным сжатием.

В кристаллической структуре $\text{Nd}_4\text{Ru}_2\text{Ga}_3$ пять кристаллографически независимых атомов в позициях 4c: два атома неодима, один атом рутения

и два атома галлия, причем атом Ga2 смещен из позиции $2b$, поэтому заселенность позиции $4c$ равна 0.5. Ближайшее окружение атома рутения состоит из шести атомов неодима и трех атомов галлия, которые образуют трехшапочную тригональную призму ($\text{КЧ} = 9$) (КЧ — координационное число) (рис. 3). Окружением атома Ga1 является семивершинник из атомов неодима с двумя дополнительными атомами галлия и рутения ($\text{КЧ} = 9$), окружением атома Ga2 — сильно искаженная тетрагональная призма из атомов неодима и четырех атомов рутения над боковыми гранями ($\text{КЧ} = 12$). Атом Nd1 находится в центре пентагональной призмы, образованной четырьмя атомами неодима, четырьмя атомами галлия и двумя атомами рутения. Четыре из пяти боковых прямоугольных граней центрированы двумя атомами рутения, одним атомом галлия и одним атомом неодима ($\text{КЧ} = 14$). Атом Nd2 находится в центре тетрагональной призмы из четырех атомов галлия, двух атомов рутения и двух атомов неодима. Боковые грани центрируют два атома галлия и один атом неодима ($\text{КЧ} = 11$).

В целом структуру $\text{Nd}_4\text{Ru}_2\text{Ga}_3$ можно представить как слоистую: гофрированные слои из атомов неодима чередуются со слоями из атомов рутения и галлия в направлении $[001]$ (рис. 4а). Сетки из атомов рутения и галлия содержат фрагмент в виде цепочки из ромбов (рис. 4б), образованных атомами рутения и галлия. Аналогичный фрагмент наблюдается в других структурах с рутением и галлием: $\text{La}_3\text{Ru}_2\text{Ga}_2$ (рис. 4в), $\text{Ce}_4\text{Ru}_3\text{Ga}_3$ (рис. 4г). Все атомы, образующие ромбы в цепи, в $\text{Nd}_4\text{Ru}_2\text{Ga}_3$ лежат в одной плоскости, а в структуре $\text{La}_3\text{Ru}_2\text{Ga}_2$

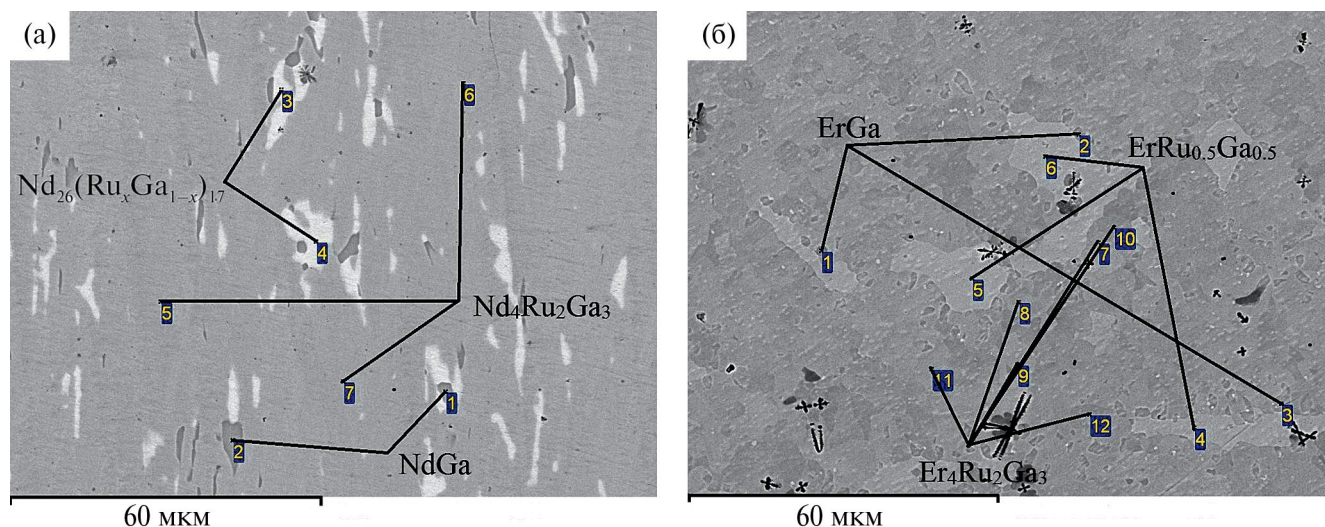


Рис. 2. Микроструктура отожженных образцов $\text{Nd}_4\text{Ru}_2\text{Ga}_3$ (а) и $\text{Er}_4\text{Ru}_2\text{Ga}_3$ (б).

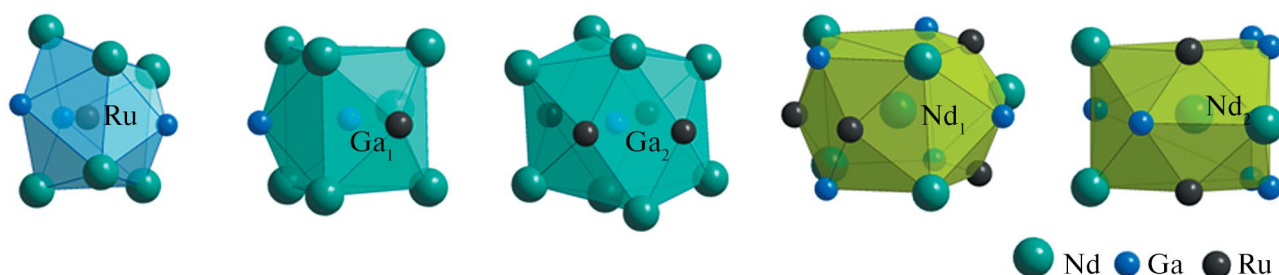


Рис. 3. Координационные полиэдры атомов в структуре $\text{Nd}_4\text{Ru}_2\text{Ga}_3$.

и $\text{Ce}_4\text{Ru}_3\text{Ga}_3$ ромбы развернуты друг относительно друга.

В структуре $\text{Nd}_4\text{Ru}_2\text{Ga}_3$ межатомные расстояния Ru–Ga самые короткие среди всех расстояний (2.405(11)–2.732(10) Å); они меньше суммы атомных радиусов ($r(\text{Ru}) = 1.34$ Å, $r(\text{Ga}) = 1.41$ Å [18]), что свидетельствует о значительном взаимодействии между атомами рутения и галлия. Расстояния между атомами неодима в сетках составляют более 3.5254(15) Å, а с атомами соседней Ru/Ga-сетки имеют аномальные значения. Одно из расстояний Nd–Ru равно 2.8463(16) Å, что короче не только суммы атомных (3.16 Å), но и ковалентных радиусов (2.88 Å). Это может быть признаком значительного химического связывания этих атомов. Остальные расстояния Nd–Ru в Ru-полиэдре лишь немного меньше суммы атомных радиусов.

Структуру $\text{Nd}_4\text{Ru}_2\text{Ga}_3$ можно также представить как совокупность фрагментов известных структурных типов AlB_2 и CsCl. Тригональная призма RuNd_6 является фрагментом структуры типа AlB_2 . Соседние тригональные призмы RuNd_6 объединяются

через общие ребра в группировку из четырех тригональных призм (рис. 5а). Межатомные расстояния Ru–Ru в соседних призмах – 3.143(3) Å, что больше суммы атомных радиусов. В центре образующейся искаженной тетрагональной призмы находится атом галлия Ga2, как в структурном типе CsCl. Аналогичные фрагменты наблюдаются у некоторых индидов ($\text{R}_{11}\text{Ru}_4\text{In}_9$, $\text{R} = \text{Ce}, \text{Gd}, \text{Tb}$) [19, 20] (рис. 5б).

Структура изоформульного соединения $\text{R}_4\text{Co}_2\text{Mg}_3$ (рис. 5в) также построена из фрагментов AlB_2 и CsCl в соотношении 1:3 [6]. Общим моментом в строении индидов $\text{R}_{11}\text{Ru}_4\text{In}_9$ и соединений с магнием $\text{R}_4\text{Co}_2\text{Mg}_3$ является то, что тригональные призмы типа AlB_2 и искаженные тетрагональные призмы типа CsCl ориентированы вдоль меньшего параметра ячейки так, что этот параметр является высотой как тригональной, так и тетрагональной призм. В структуре $\text{R}_4\text{Co}_2\text{Mg}_3$ тригональные призмы CoR_6 объединены в пары через общую четырехугольную грань, причем расстояния Co–Co в паре аномально короткие 2.37 Å. Все атомы магния находятся в центрах тетрагональных призм типа CsCl.

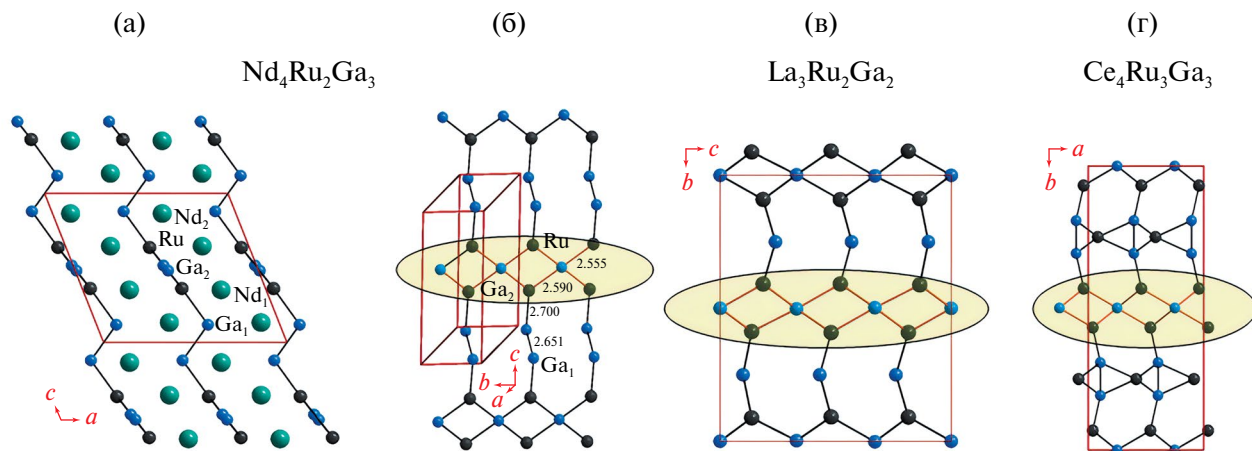


Рис. 4. Проекция структуры $\text{Nd}_4\text{Ru}_2\text{Ga}_3$ вдоль оси $[010]$ (а). Сетки из атомов Ru и Ga в структурах $\text{Nd}_4\text{Ru}_2\text{Ga}_3$ (б) (для упрощения Ga2 не разупорядочен), $\text{La}_3\text{Ru}_2\text{Ga}_2$ (в), $\text{Ce}_4\text{Ru}_3\text{Ga}_3$ (г). Цепи из атомов рутения и галлия выделены овалом.

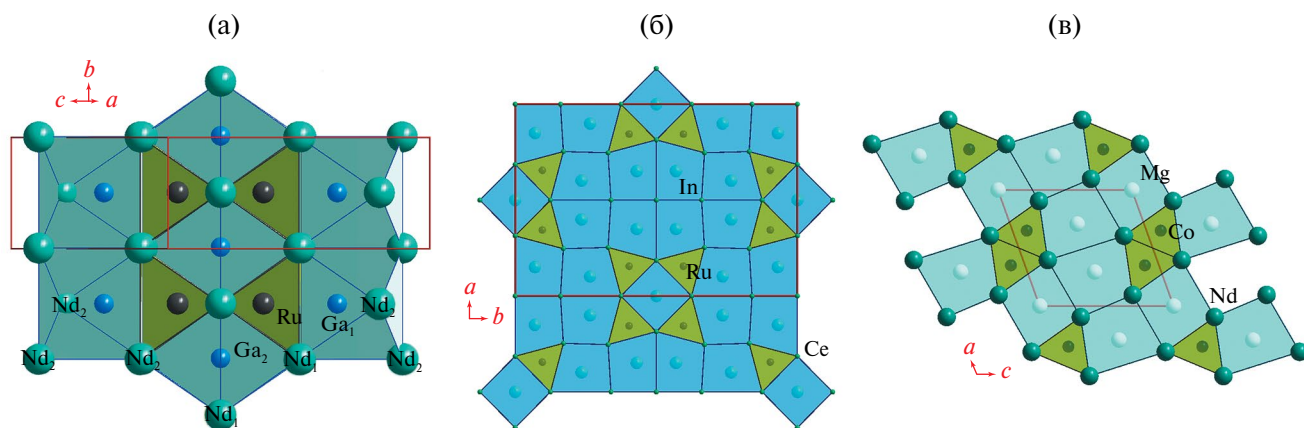


Рис. 5. Фрагмент структуры $\text{Nd}_4\text{Ru}_2\text{Ga}_3$ (а) с тригональными призмами RuNd_6 типа AlB_2 и тетрагональными призмами GaNd_8 типа CsCl . Проекция структур $\text{Ce}_{11}\text{Ru}_4\text{In}_9$ (б) и $\text{Nd}_4\text{Co}_2\text{Mg}_3$ (в) вдоль меньшего параметра ячейки с фрагментами типа AlB_2 и CsCl .

В структуре $\text{Nd}_4\text{Ru}_2\text{Ga}_3$ только атом Ga2 располагается в искаженном восьмиграннике типа CsCl , причем расстояния в полиэдре до атомов неодима более $3.161(9) \text{ \AA}$, что больше суммы их атомных радиусов. Возможно, именно этот факт является причиной разупорядочения атома Ga2, поскольку пустота, образованная атомами неодима, слишком большая. Вокруг атома Ga1 атомы неодима образуют семивершинник, расстояния в котором меньше или равны сумме атомных радиусов атомов неодима и галлия. Форма полиэдра может быть описана как искаженный куб с одной вырожденной вершиной. В целом вся структура может быть представлена как совокупность фрагментов типа AlB_2 и CsCl , только часть фрагментов CsCl – вырожденными полиэдрами. В отличие

от структур с магнием и индием слои в структуре $\text{Nd}_4\text{Ru}_2\text{Ga}_3$ не являются плоскими и направлены перпендикулярно оси a (рис. 4а). Наименьший параметр b в структуре $\text{Nd}_4\text{Ru}_2\text{Ga}_3$ равен ребру высоты тригональной призмы RuNd_6 , а длине ребра одного из его треугольных оснований.

Исследование термической стабильности полученных соединений $R_4\text{Ru}_2\text{Ga}_3$ было осложнено наличием примесей в образцах. На термограммах присутствуют слабые эффекты, обусловленные присутствием этих примесей (рис. 6). Самые интенсивные эндотермические эффекты отнесены к плавлению основной фазы. После плавления исследованный образец изменял первоначальную форму. В результате исследований установлены температуры плавления всего ряда соединений

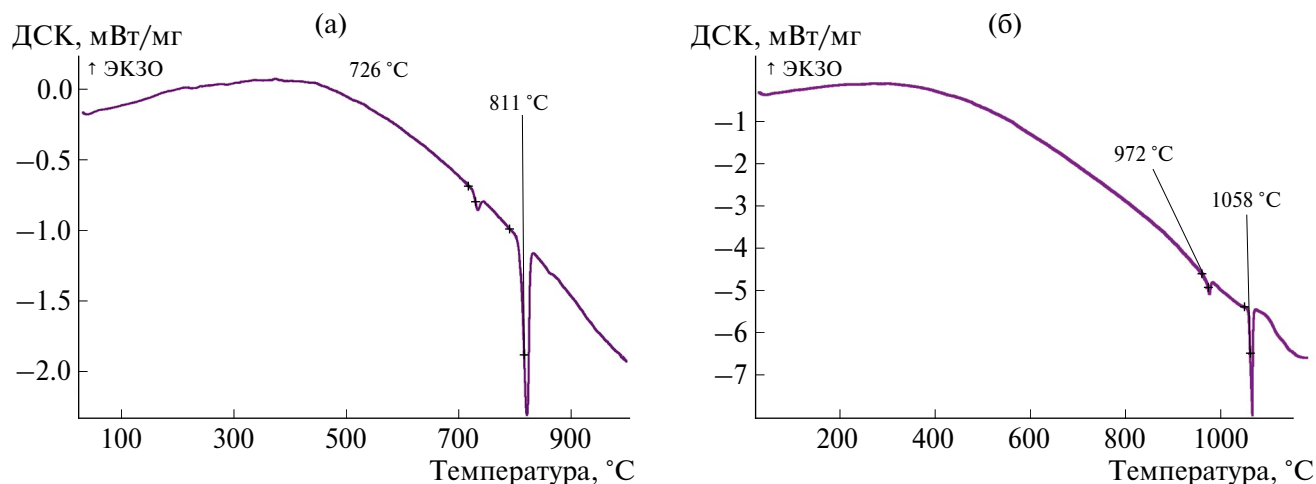


Рис. 6. Термограммы образцов $\text{Nd}_4\text{Ru}_2\text{Ga}_3$ (а) и $\text{Er}_4\text{Ru}_2\text{Ga}_3$ (б).

$\text{R}_4\text{Ru}_2\text{Ga}_3$ (табл. 4). Их значения увеличиваются в ряду от $\text{Pr}_4\text{Ru}_2\text{Ga}_3$ до $\text{Er}_4\text{Ru}_2\text{Ga}_3$. Дифрактограммы образцов после плавления не полностью совпадают с дифрактограммой до плавления. На дифракционной картине $\text{Nd}_4\text{Ru}_2\text{Ga}_3$ кроме отражений, относящихся к основной фазе, появляются отражения, отнесенные к $\text{NdRu}_{2-x}\text{Ga}_x$ со структурой MgZn_2 . После плавления соединений $\text{R}_4\text{Ru}_2\text{Ga}_3$ с $\text{R} = \text{Ho}$, Er образуются соединения $\text{RRu}_{2-x}\text{Ga}_x$ со структурой MgZn_2 и $\text{RRu}_{1-x}\text{Ga}_x$ со структурой CsCl .

ВЫВОДЫ

В тройных системах $\text{R}-\text{Ru}-\text{Ga}$ образуется ряд изоструктурных соединений $\text{R}_4\text{Ru}_2\text{Ga}_3$ ($\text{R} = \text{Pr}$, Nd , Sm , Gd , Tb , Dy , Ho , Er) со структурой нового типа. Параметры и объемы элементарных ячеек в ряду соединений уменьшаются в соответствии с лантанидным сжатием. Соединения устойчивы на воздухе, не разлагаются в процессе исследований и при хранении. В кристаллической структуре можно наблюдать фрагменты типа AlB_2 и CsCl , однако они сильно искажены. Фрагмент структуры $\text{R}_4\text{Ru}_2\text{Ga}_3$ в виде цепочки из ромбов, образованных атомами рутения и галлия, наблюдается в структурах $\text{La}_3\text{Ru}_2\text{Ga}_2$ и $\text{Ce}_4\text{Ru}_3\text{Ga}_3$. На основании анализа межатомных расстояний в структуре $\text{Nd}_4\text{Ru}_2\text{Ga}_3$ можно утверждать, что значительное химическое связывание наблюдается между атомами рутения и галлия, а также между атомами неодима и рутения. Температуры плавления полученных соединений увеличиваются в ряду от $\text{Pr}_4\text{Ru}_2\text{Ga}_3$ до $\text{Er}_4\text{Ru}_2\text{Ga}_3$.

Работа выполнена в рамках госзадания (№ АААА-А21 121011590083 9) по теме «Фундаментальные основы создания металлических и композиционных материалов». Экспериментальные данные для рентгеноструктурного анализа получены на оборудовании ЦКП ИОНХ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shablinskaya K., Murashova E., Tursina A. et al. // Intermetallics. 2012. V. 23. P. 106. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2011.12.024>
2. Мурашова Е.В., Куренбаева Ж.М. // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 8. С. 833. <https://doi.org/10.1134/S0002337X19080104>
3. Shablinskaya K., Murashova E., Kurenbaeva Zh. et al. // J. Alloys Compd. 2013. V. 575. P. 183. <https://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.04.021>
4. Murashova E., Tursina A., Kurenbaeva Zh. et al. // J. Alloys Compd. 2021. V. 871. P. 159538. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159538>
5. Мякуш О.Р., Федорчук А.А., Зелинский А.В. // Неорган. материалы. 1998. Т. 34. № 6. С. 688.
6. Kersting M., Rodewald U.Ch., Pöttgen R. // Z. Kristallogr. 2015. V. 230. № 3. P. 151. <https://doi.org/10.1515/zkri-2014-1831>
7. Gorsse S., Chevalier B., Tuncel S., Pöttgen R. // J. Solid State Chem. 2009. V. 182. P. 948. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2009.01.027>
8. Markiv V.Ja., Beljavina N.N., L'isenko A.A., Babenko A.A. // Dopov. Akad. Nauk Ukr. RSR. B. 1983. V. 1. P. 35.
9. STOE WINXPOW, Version 2.24. Stoe & Cie GmbH. Darmstadt, Germany. 2009.
10. Sheldrick G.M. // Acta Cryst. C. 2015. V. 71. P. 3. <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
11. Sheldrick G.M. SADABS. University of Gottingen. Germany. 2004.
12. Rodriguez-Carvajal J. // Physica B. 1993. V. 192. P. 55. [https://doi.org/10.1016/0921-4526\(93\)90108-I](https://doi.org/10.1016/0921-4526(93)90108-I)
13. Roisnel T., Rodriguez-Carvajal J. // Mater. Sci. Forum. 2000. V. 378–381. P. 118. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.378-381.118>

14. *Yatsenko S.P., Semyannikov A.A., Semenov B.G., Chuntanov K.A.* // J. Less-Comm. Met. 1979. V. 64. P. 185.
15. *Седельников Д., Гришина Ю., Турсина А. и др.* // Неорган. материалы. 2022. Т. 58. № 6. С. 596.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X22060124>
16. *Dwight A.E., Downey J.W., Conner R.A. jr.* // Trans. Metall. Soc. AIME. 1966. V. 236. P. 1509.
17. *Cannon J.F., Robertson D.L., Hall H.T.* // J. Less-Comm. Met. 1972. V. 29. P. 141.
18. *Emsley J.* // The Elements. Oxford: Oxford University Press, 1999. P. 255.
19. *Gribanova V., Murashova E., Gnida D. et al.* // J. Alloys Compd. 2017. V. 711. P. 455.
<https://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.03.168>
20. *Tursina A., Chernyshev V., Nesterenko S. et al.* // J. Alloys Compd. 2019. V. 791. P. 641.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.03.224>

NOVEL TERNARY INTERMETALLIC COMPOUNDS OF $R_4Ru_2Ga_3$ ($R = \text{Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er}$)

I. A. Grekhov, Zh. M. Kurenbaeva, E. V. Murashova*

Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia

**e-mail: lena1960murashova@gmail.com*

Abstract. A number of new isostructural ternary intermetallides of the composition $R_4Ru_2Ga_3$ ($R = \text{Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er}$) have been discovered in $R\text{--}Ru\text{--}Ga$ ternary systems. X-ray examination of the $Nd_4Ru_2Ga_3$ single crystal showed that this compound crystallizes in the monoclinic system and is a representative of a new structural type: $a = 10.899(3)$, $b = 4.0533(11)$, $c = 9.720(3)$ Å, $\beta = 111.080(7)^\circ$, $C2$, $Z = 2$, $R1 = 0.043$, $wR2 = 0.077$ for 1518 reflections. A feature of the structure is the presence of distorted fragments of $RuNd_6$ (type AlB_2) and $GaNd_8$ (type $CsCl$) in it. The minimum Nd–Ru distance in a polyhedron is 2.8463(16) Å, which is significantly shorter than the sum of their atomic radii. The parameters and volumes of the elementary cells in the $R_4Ru_2Ga_3$ series ($R = \text{Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er}$) decrease in accordance with lanthanide compression, and the melting temperatures increase.

РАЗНООБРАЗИЕ СТРУКТУРНЫХ БЛОКОВ $[M(\text{IO}_3)_6]$ В СЕМЕЙСТВАХ ИОДАТОВ И НОВАЯ ТРИГОНАЛЬНАЯ РАЗНОВИДНОСТЬ $\text{Cs}_2\text{HIn}(\text{IO}_3)_6$ © 2024 г. О. В. Реутова¹, Е. Л. Белоконева^{1,*}, А. С. Волков², О. В. Димитрова¹¹Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия²Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия

*E-mail: elbel@geol.msu.ru

Поступила в редакцию 22.02.2024 г.

После доработки 02.04.2024 г.

Принята к публикации 08.04.2024 г.

В гидротермальных условиях получены кристаллы новой структурной высокосимметричной разновидности $\text{Cs}_2\text{HIn}(\text{IO}_3)_6$, которая кристаллизуется в пр. гр. $R\bar{3}$ с параметрами элементарной ячейки: $a = 11.8999(4)$, $c = 11.6513(5)$ Å. Проведено кристаллохимическое сравнение с исследованной ранее триклинной модификацией. Обе структуры составлены из изолированных блоков $[\text{In}(\text{IO}_3)_6]^{3-}$. Новая разновидность входит в семейство тригональных иодатов, изоструктурных соединению $\text{K}_2\text{Ge}(\text{IO}_3)_6$. Рассмотрена локальная симметрия отдельных блоков $[M(\text{IO}_3)_6]$ ($M = \text{Ge}, \text{Ti}, \text{Sn}, \text{Ga}, \text{In}$ и ряд других металлов) и предложена структурная систематика семейств иодатов на основе сравнительного кристаллохимического анализа. Обсуждается влияние катионного состава и условий синтеза на симметрию и топологию кристаллических структур, а также влияние локальной симметрии отдельных блоков на физические свойства соединений.

DOI: 10.31857/S0023476124040052, EDN: XDNNAG

ВВЕДЕНИЕ

Поиск и исследование кристаллических структур новых синтетических иодатов с различным катионным составом ведутся на протяжении нескольких десятилетий и имеют прикладное значение главным образом благодаря нелинейно-оптическим свойствам кристаллов иодатов или смешанных иодатных соединений с нецентросимметричными структурами, что позволяет рассматривать их в качестве перспективных функциональных материалов [1–3]. Так, за последние несколько лет разными исследовательскими группами были получены и комплексно охарактеризованы новые иодаты состава $(\text{H}_3\text{O})\text{HCS}_2\text{Nb}(\text{IO}_3)_9$ [4], $\text{LiM}(\text{IO}_3)_3$ ($M = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Cd}$) [5, 6], $\text{Rb}_3\text{Sc}(\text{IO}_3)_6$ [7] и иодат-фториды $\text{K}_5(\text{W}_3\text{O}_3\text{F}_4)(\text{IO}_3)_3$ [8], $\text{Ce}(\text{IO}_3)_2\text{F}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [9], $\text{Sn}(\text{IO}_3)_2\text{F}_2$ [10], $(\text{NH}_4)\text{Bi}_2(\text{IO}_3)_2\text{F}_5$ [11], α - и β - $\text{Ba}_2[\text{GaF}_4(\text{IO}_3)_2](\text{IO}_3)_3$ [12], в кристаллах которых измеренный сигнал генерации второй оптической гармоники существенно превышал сигнал от KN_2PO_4 .

Нелинейно-оптические свойства большинства иодатов определяются полярным расположением в структуре зонтичных анионных групп IO_3^- , содержащих катионы I^{5+} со стереоактивной неподеленной электронной парой. Однако известны структуры, в которых полярные анионные

группировки представлены зонтиками IO_4^{3-} [13], тетраэдрами IO_2F_2^- [14, 15] или полианионами различной конфигурации, такими как нейтральные димеры $[\text{I}_2\text{O}_5]$ в $\text{H}\text{Ba}_{2.5}(\text{IO}_3)_6(\text{I}_2\text{O}_5)$ [16], пентамеры $[\text{I}_5\text{O}_{14}]^{3-}$ в $\text{REE}(\text{I}_5\text{O}_{14})$ ($\text{REE} = \text{Y}, \text{Gd}$) [17] или фторсодержащие тримеры $[\text{I}_3\text{O}_7\text{F}_3]^{2-}$ в $\text{M}_4\text{O}(\text{IO}_3)_3(\text{I}_3\text{O}_7\text{F}_3)\text{BF}_4$ ($M = \text{Pb}, \text{Sr}$) [18].

В структурах некоторых семейств иодатов можно выделить устойчивые блоки $[M(\text{IO}_3)_6]$, состоящие из центрального октаэдра MO_6 и шести зонтичных групп IO_3^- , связанных с октаэдром общими кислородными вершинами. Одними из первых расшифрованных структур, содержащих такие блоки, были структуры нелинейно-оптических кристаллов α - LiIO_3 [19], α - $\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$ [20], $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$ [21], $\text{Zn}(\text{IO}_3)_2$ [22], а также центросимметричного $\text{K}_2\text{Ge}(\text{IO}_3)_6$ [23], которые были получены еще в 1960–80-х гг. В структуре $\text{K}_2\text{Ge}(\text{IO}_3)_6$ были выделены изолированные блоки $[\text{Ge}(\text{IO}_3)_6]^{2-}$, тогда как в остальных исследованных в то время структурах блоки $[M(\text{IO}_3)_6]$ объединялись в каркасы. Позднее два семейства полярных иодатов с подобными каркасами рассматривали в [24, 25]: первое представлено гексагональными соединениями (пр. гр. $P6_3$) с общей формулой $M(\text{IO}_3)_3$ ($M = \text{In}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Ga}, \text{Al}$), второе – моноклинными (пр. гр. $P2_1$) с общей формулой $M(\text{IO}_3)_2$ ($M = \text{Mg}, \text{Mn}^{2+}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$) и характеризующимися псевдогексагональной симметрией

и аналогичной топологией, что и представители первого семейства. В последующие годы было получено большое число иодатов, изоструктурных $K_2Ge(IO_3)_6$ и формирующих семейство соединений с общей формулой $A_nM(IO_3)_6$ ($A = K, Rb, Cs, Tl^+, Ag, H_3O^+$; $M = Ge, Zr, Mo^{4+}, Ti, Sn, Pt$) и описываемых пр. гр. $R\bar{3}$ [26–32], а также соединения $Sn^{2+}Sn(IO_3)_6$ [29], β - $BaTi(IO_3)_6$ [33], $(K_{0.6}Na_{0.4}Ba)In(IO_3)_6$ [34] и $Ba_3Ga_2(IO_3)_{12}$ [35] (с аналогичной структурой, но отличающиеся зарядом катионов в позициях A и M). Таким образом, общую формулу семейства соединений можно представить в виде $A_nM(IO_3)_6$ ($A = K, Rb, Cs, Tl^+, Ag, H_3O^+, Ba, Sn^{2+}$; $M = Ge, Zr, Mo^{4+}, Ti, Sn, Pt, Ga, In$; $n = 1, 1.5, 2$).

Иодаты с небольшими ионными радиусами щелочных катионов формируют семейство полярных гексагональных структур с общей формулой $A_2M(IO_3)_6$ ($A = Li, Na, H_3O^+$; $M = Ti, Sn, Pt$), которые характеризуются пр. гр. $P6_3$. Влияние A -катионов на симметрию структур состава $A_2M(IO_3)_6$ и вытекающие отсюда свойства кристаллов подробно обсуждали в [27, 29–31]. Структурами с фундаментальными строительными блоками $[M(IO_3)_6]$ обладают также иодаты семейств $A_3M(IO_3)_6$ ($A = K, Rb$; $M = In, Sc$) (ромбическая пр. гр. $Fdd2$ и моноклинная Pc) [7, 36, 37], $A_3M(IO_3)_6$ ($A = Na, K, Rb, Ag, Tl^+$; $M = In, Tl, Fe^{3+}, Mn^{3+}$) (пр. гр. $P\bar{1}$) [36, 38–41], $Aln(IO_3)_4$ ($A = Na, Ag$) (пр. гр. $P2_1/c$) [38, 40, 42] и другие родственные иодаты. Однако локальная симметрия отдельных блоков, а также симметрия и топология структур в целом могут значительно различаться для конкретных соединений внутри структурных семейств. Блоки близкой геометрии и схожей топологии с общей формулой $[M(TO_4)_6]$, где место иодатных групп занимают тетраэдры TO_4 ($T = Si, Ge, P^{5+}$), имеются в структурах NASICON-подобных фосфатов, некоторых синтетических германатов, а также силикатных минералов, таких как берилл, бенитоит, вадеит, хилаирит [43].

В настоящей работе представлены результаты синтеза и исследования кристаллической структуры новой высокосимметричной разновидности иодата $Cs_2HIn(IO_3)_6$ (пр. гр. $R\bar{3}$) по сравнению с известной низкосимметричной триклинной фазой $Cs_2HIn(IO_3)_6$ (пр. гр. $P\bar{1}$) [38]. Кроме того, в работе приведен обзор и сравнительный кристаллохимический анализ родственных иодатов со структурами на основе фундаментальных строительных блоков $[M(IO_3)_6]$, включая семейство соединений с общей формулой $A_nM(IO_3)_6$ ($A = K, Rb, Cs, Tl^+, (H_3O)^+, H^+, Ag, Ba, Sn^{2+}$; $M = Ge, Ti, Sn^{4+}, Pt, Zr, Mo^{4+}, Ga, In$; $n = 1, 1.5, 2$), новым членом которого является изученная тригональная модификация $Cs_2HIn(IO_3)_6$. Рассмотрена симметрия отдельных блоков $[M(IO_3)_6]$ и обсуждается влияние катионного состава и условий синтеза на симметрию и топологию структур.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез, состав и свойства кристаллов. Синтез новой структурной разновидности $Cs_2HIn(IO_3)_6$ осуществляли в среднетемпературных гидротермальных условиях в системе $In(NO_3)_3 \cdot I_2O_5 : Cs_2CO_3$, взятых в массовых соотношениях 1:6:1, что соответствовало 0.5 г (1.7 ммоль) $In(NO_3)_3$, 3 г (9 ммоль) I_2O_5 , 0.5 г (2.6 ммоль) Cs_2CO_3 . Компоненты растворяли в 20 мл дистиллированной воды и заливали в автоклав объемом 30 мл, футерованный фторопластом. Синтез проводили в течение 240 ч при $T = 280^\circ C$ и $P \sim 80$ атм. Далее автоклав медленно охлаждали до комнатной температуры. Его содержимое промывали теплой водой несколько раз и сушили на воздухе.

В опыте получены бесцветные прозрачные кристаллы различной морфологии: крупные ограненные уплощенные октаэдры (I) и более мелкие кристаллы в форме слегка искаженных кубов (II). Обе формы были представлены как одиночными кристаллами, так и сростками. Состав, определенный методом рентгеноспектрального анализа в лаборатории локальных методов исследования вещества МГУ на микрозондовом комплексе с комбинированной системой микроанализа на базе растрового электронного микроскопа Jeol JSM–IT500, показал присутствие In и I для I и Cs, In, I для II.

Параметры элементарных ячеек, определенные на дифрактометре XCalibur S с CCD-детектором на небольших прозрачных монокристаллах описанной морфологии, показали, что I представляет собой известное соединение β - $In(IO_3)_3$ (пр. гр. $R\bar{3}$) [25]. Фаза II обладала также тригональной ячейкой с параметрами $a = 11.8999(4)$, $c = 11.6513(5)$ Å, что позволило отнести соединение к семейству известных тригональных иодатов с общей формулой $A_nM(IO_3)_6$. Однако среди представителей этого семейства еще не было соединения, содержащего в составе одновременно Cs и In, что послужило основанием для его детального изучения и определения кристаллической структуры.

Рентгеноструктурное исследование. Экспериментальный набор интенсивностей для определения структуры получен в полной сфере обратного пространства на том же дифрактометре. Для эксперимента был выбран прозрачный монокристалл в форме искаженного куба с размерами $0.222 \times 0.194 \times 0.173$ мм. Полученные экспериментальные данные обработаны с использованием программы CrysAlis^{Pro} [44]. Структура решена прямыми методами с помощью программы SHELXS [45], что подтвердило ожидаемую модель, которая включала в себя одну частную позицию для атома In в центре инверсии, одну общую позицию для атома I и одну позицию для атома Cs на тройной оси; три атома O1–O3 занимали общие позиции в группе $R\bar{3}$. Однако в полученной формуле $Cs_2In(IO_3)_6$ не хватало

одного положительного заряда при $Z = 3$. Расчет локального баланса валентных усилий на атомах дал следующие величины: $V_{Cs} = 1.31$, $V_{In} = 3.25$, $V_I = 5.12$, $V_{O1} = 2.00$, $V_{O2} = 2.22$, $V_{O3} = 2.01$ [46, 47].

Поглощение было незначительным, и попытка ввести на него поправку с учетом огранки кристалла не улучшила итоговый результат. На картах разностного синтеза Фурье выявлен единственный пик на расстоянии $0.96 \text{ \AA}$ от O1, потенциально отвечающий атому водорода в общем положении и его статистической заселенности. Его уточнение в составе ОН-группы с атомом O1 искажало баланс валентностей на данном атоме. Более вероятным было положение H в центре инверсии с координатами $1/3, 1/6, 1/6$, что согласуется с предложенной позицией атома H в триклинном $Cs_2HIn(IO_3)_6$ [38].

Анизотропное приближение тепловых смещений всех атомов на заключительном этапе уточнения позволило получить хорошие показатели. Параметры эксперимента и результаты уточнения структуры приведены в табл. 1, координаты атомов и межатомные расстояния — в табл. 2 и 3. Полная информация о структуре находится в базе данных CCDC (CSD) [48], депозит № 2331747. Структура визуализирована с помощью программы VESTA [49].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кристаллическая структура $Cs_2HIn(IO_3)_6$. Новая высокосимметричная модификация иодата $Cs_2HIn(IO_3)_6$ (пр. гр. $R\bar{3}$) относится к большому семейству тригональных иодатов с общей формулой $A_nM(IO_3)_6$ ($A = K, Rb, Cs, Tl^+, H_3O^+, Ag, Ba, Sn^{2+}$; $M = Ge, Ti, Sn^{4+}, Pt, Zr, Mo^{4+}, Ga, In$; $n = 1, 1.5, 2$), также описываемых пр. гр. $R\bar{3}$ и характеризующихся наличием изолированных блоков $[M(IO_3)_6]$, состоящих из центрального октаэдра и шести зонтичных группировок IO_3 , присоединенных вершинами. Межатомные расстояния In—O в октаэдре InO_6 и I—O в зонтичных группах отвечают стандартным значениям (табл. 3). Атомы Cs по аналогии с другими щелочными и щелочноземельными катионами во всех структурах представителей данного семейства расположены между блоками с типичными межатомными расстояниями Cs—O (рис. 1a). Ранее была исследована другая структурная модификация $Cs_2HIn(IO_3)_6$ с той же формулой [38], но с более низкой симметрией $P\bar{1}$ и параметрами элементарной ячейки $a = 7.873(5)$, $b = 7.918(5)$, $c = 7.938(5) \text{ \AA}$, $\alpha = 96.877(11)^\circ$, $\beta = 98.695(6)^\circ$, $\gamma = 98.091(7)^\circ$. Параметры ячейки триклинной модификации близки к ромбоэдрическим, однако точность их определения не позволяет перейти к ромбоэдрической системе.

Проекция структур вдоль тройной оси для новой тригональной модификации $Cs_2HIn(IO_3)_6$ (пр. гр. $R\bar{3}$) и вдоль псевдотройной оси для описанной

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения структуры $Cs_2HIn(IO_3)_6$

Химическая формула	$Cs_2HIn(IO_3)_6$
M	1430.04
Сингония, пр. гр., Z	Тригональная, $R\bar{3}$, 3
$a, c, \text{ \AA}$	11.8999(4), 11.6513(5)
$V, \text{ \AA}^3$	1428.8(1)
$D_x, \text{ г/см}^3$	4.986
Излучение; $\lambda, \text{ \AA}$	MoK_α ; 0.71073
$\mu, \text{ мм}^{-1}$	14.814
$T, \text{ К}$	293(2)
Размер образца, мм	$0.222 \times 0.194 \times 0.173$
Дифрактометр	XCalibur S (CCD-детектор)
Тип сканирования	ω
$\theta_{\max}$, град	30.589
Пределы h, k, l	$-16 \leq h \leq 12, -15 \leq k \leq 16,$ $-13 \leq l \leq 16$
Число отражений измеренных / усредненных / независимых	4107 / 921 / 862 / 0.038
с $I \geq 1.96\sigma / R_{\text{уср}}$	
Метод уточнения	МНК по $F^2(hkl)$
Весовая схема	$1/[\sigma^2(F_o)^2 + (0.0276P)^2 + 26.5475P]$, $P = [(F_o)^2 + 2(F_c)^2]/3$
Число параметров	42
R_{all}	0.0346
R, wR	0.0315, 0.0735
S	1.203
$\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max}, \text{ э/}\text{\AA}^3$	$-2.539/0.840$
Программы	SHELXS, SHELXL

ранее триклинной модификации (пр. гр. $P\bar{1}$) с псевдоромбоэдрической ячейкой практически совпадают (рис. 1б, 1в). Проблему электронейтральности формулы как в триклинной модификации, так и в рассматриваемом случае снимали, вводя атом H, предположительно, в позицию свободного центра инверсии.

Триклинный $Cs_2HIn(IO_3)_6$ вместе с изоструктурным $Rb_2HIn(IO_3)_6$ формирует группу иодатов индия с общей формулой $A_2HIn(IO_3)_6$ ($A = Rb, Cs$) (пр. гр. $P\bar{1}$) [38]. Несмотря на различия в симметрии, структурное сходство триклинной модификации $Cs_2HIn(IO_3)_6$ с тригональной позволяет отнести группу триклинных структур к единому семейству с общей формулой $A_nM(IO_3)_6$ ($A = K, Rb, Cs, Tl^+, H_3O^+, Ag, Ba, Sn^{2+}$; $M = Ge, Ti, Sn^{4+}, Pt, Zr, Mo^{4+}, Ga, In$; $n = 1, 1.5, 2$).

Таблица 2. Координаты базисных атомов и эквивалентные параметры в структуре Cs₂HIn(IO₃)₆

Атом	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>U</i> _{экв} , Å ²
Cs	0	0	0.15978(5)	0.0185(1)
In	0	0	0.5	0.0101(2)
I	0.07339(4)	0.35971(4)	0.05340(3)	0.0170(1)
O1	0.1227(5)	0.2743(5)	−0.0427(5)	0.032(1)
O2	0.2248(5)	0.5123(4)	0.0495(4)	0.025(1)
O3	0.0968(5)	0.3020(5)	0.1892(4)	0.031(1)
H	0.3333	0.1667	0.1667	

Таблица 3. Основные расстояния между катионами и анионами в структуре Cs₂HIn(IO₃)₆

Связь	Расстояние, Å	Связь	Расстояние, Å
Cs—O2 ×3	3.070(5)	I—O1	1.796(5)
Cs—O1 ×3	3.144(5)	I—O2	1.810(4)
Cs—O3 ×3	3.197(5)	I—O3	1.801(5)
Среднее Cs—O	3.137	Среднее I—O	1.802
In—O2 ×6	2.129(4)		

К настоящему времени имеются обширные сведения об иодатах, кристаллические структуры которых содержат блок $[M(\text{IO}_3)_6]$. В табл. 4 представлена систематика известных структур с учетом их симметрии и топологии, а также локальной симметрии и конфигурации отдельных блоков $[M(\text{IO}_3)_6]$. Иногда отдельные блоки можно описать с помощью локальных симметричных операций (центра инверсии, оси 3, плоскости *m* и других), отсутствующих в структуре в целом, однако положения атомов могут слегка их нарушать. В таких случаях применяют понятия и принципы псевдосимметрии. Ниже представлено систематическое рассмотрение структур, приведенных в табл. 4.

Тригональные структуры с пр. гр. $R\bar{3}$ и центросимметричными блоками. Семейство соединений с пр. гр. $R\bar{3}$ и общей формулой $A_nM(\text{IO}_3)_6$ (*A* = K, Rb, Cs, Tl⁺, H₃O⁺, Ag, Ba, Sn²⁺; *M* = Ge, Ti, Sn⁴⁺, Pt, Zr, Mo⁴⁺, Ga, In; *n* = 1, 1.5, 2), включая группу триклинных (псевдоромбоэдрических) представителей состава $A_2\text{HIn}(\text{IO}_3)_6$ (*A* = Rb, Cs), содержит большое число иодатов с различными катионами (табл. 4). Все члены семейства имеют одинаковую структуру, составленную из изолированных центросимметричных блоков $[M(\text{IO}_3)_6]$ с точечной симметрией $\bar{3}$ (рис. 2а). Безводные иодаты α-BaTi(IO₃)₆ [50], SrSn(IO₃)₆, а также SrTi(IO₃)₆ · 2H₂O, содержащий разупорядоченные атомы водорода в молекулах воды [32], кристаллизуются в той же пр. гр. $R\bar{3}$ и имеют очень близкие структуры, составленные из изолированных блоков с симметрией $\bar{3}$. Однако они не входят в данное семейство,

так как конфигурации блоков в них различаются (рис. 2б, 2в). В структурах α-BaTi(IO₃)₆, SrSn(IO₃)₆ одинаковая конфигурация блоков, и эти соединения могут быть объединены в отдельное семейство $AM(\text{IO}_3)_6$ (*A* = Ba, Sr; *M* = Ti, Sn) (табл. 4), тогда как конфигурация блока в соединении SrTi(IO₃)₆ · 2H₂O не встречается среди описанных иодатов и не позволяет включить его ни в одно из предложенных семейств.

В семействе структур без дополнительных *A*-катионов с общей формулой $M(\text{IO}_3)_3$ (*M* = In, Sc, Tl) (пр. гр. $R\bar{3}$) (табл. 4) блоки $[M(\text{IO}_3)_6]$ с точечной группой симметрии $\bar{3}$ имеют немного другую конфигурацию (рис. 2г), но в отличие от рассмотренных структур с симметрией $R\bar{3}$ не изолированы, а связаны в слой через общие IO₃-группы (рис. 2д).

Тригональные структуры с пр. гр. $R\bar{3}$ и ацентросимметричными блоками. К описанным выше семействам $A_nM(\text{IO}_3)_6$ (*A* = K, Rb, Cs, Tl⁺, (H₃O)⁺, Ag, Ba, Sn²⁺; *M* = Ge, Ti, Sn⁴⁺, Pt, Zr, Mo⁴⁺, Ga, In; *n* = 1, 1.5, 2), $AM(\text{IO}_3)_6$ (*A* = Ba, Sr; *M* = Ti, Sn), а также водному иодату SrTi(IO₃)₆ · 2H₂O (пр. гр. $R\bar{3}$) достаточно близки водные иодаты BaGe(IO₃)₆ · H₂O [31] и BaTi(IO₃)₆ · 0.5H₂O [50], кристаллизующиеся в полярной пр. гр. $R\bar{3}$ (табл. 4). Конфигурация блоков в этих структурах различна, что не позволяет объединить их в семейство, но в обоих случаях точечная симметрия блока характеризуется осью 3, а центр инверсии отсутствует (рис. 3а, 3б). В структуре BaGe(IO₃)₆ · H₂O иодатные группы IO₃ расположены полярно, с чем связано проявление нелинейно-оптических свойств в кристаллах этого

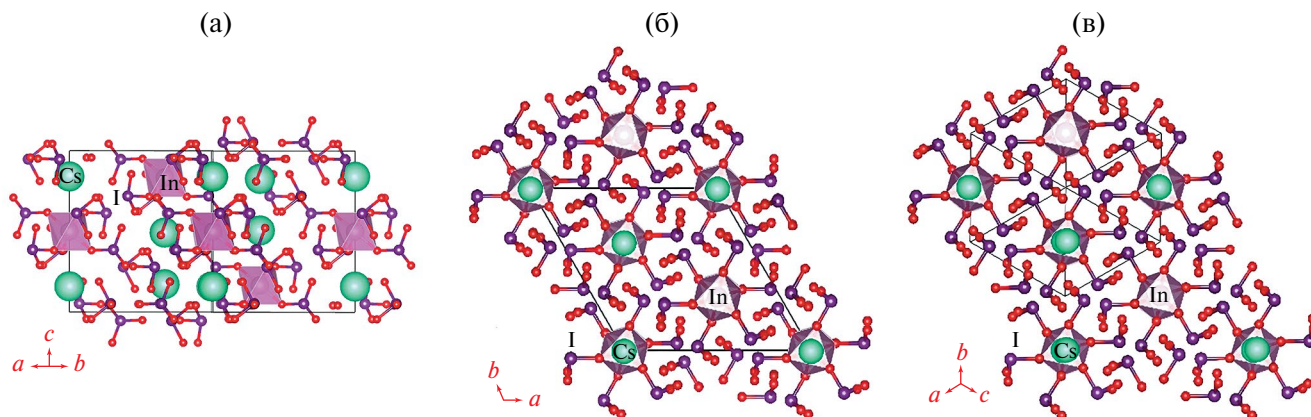


Рис. 1. Проекция структуры: боковая $\text{Cs}_2\text{HIn}(\text{IO}_3)_6$ (а); тригонального $\text{Cs}_2\text{HIn}(\text{IO}_3)_6$ вдоль тройной оси (б); триклинного $\text{Cs}_2\text{HIn}(\text{IO}_3)_6$ вдоль тройной оси псевдоромбоэдрической ячейки (в).

соединения. Соединение $\text{BaTi}(\text{IO}_3)_6 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, несмотря на полярную пр. гр. $R3$ и нецентросимметричное расположение иодатных групп в блоках $[\text{Ti}(\text{IO}_3)_6]$, дает лишь незначительный сигнал генерации второй гармоники. Это можно объяснить наличием в структуре локальных псевдоцентров инверсии, связывающих между собой две независимые позиции $\text{Ti}1$ и $\text{Ti}2$, вследствие чего дипольные моменты групп IO_3 в противоположных блоках оказываются скомпенсированными. Центр инверсии нарушен полярным расположением молекул H_2O , в которых два атома H, как и в других упомянутых выше водных иодатах, статистически заселяют три возможные позиции вследствие расположения атома O на тройной оси.

Тригональные структуры с псевдоцентросимметричными блоками. В некоторых случаях блоки $[\text{M}(\text{IO}_3)_6]$ в структурах имеют собственную, локальную псевдосимметрию, которая может быть выше симметрии всей структуры. Так, в структуре полученного недавно иодата $\text{Cs}_3\text{Ta}(\text{IO}_3)_8$ [51], несмотря на ацентричную пр. гр. $P31c$, имеются изолированные центросимметричные блоки $[\text{Ta}(\text{IO}_3)_6]$ с симметрией $\bar{3}$ (рис. 4а). Центр инверсии в них является локальным псевдоэлементом симметрии. Блоки в структуре располагаются на одном уровне, а на другом уровне находятся изолированные группы IO_3 (также связанные псевдоцентром инверсии) и один из атомов Cs, нарушающий псевдоцентр инверсии (рис. 4в). Похожая ситуация наблюдается в структуре $\text{KSc}(\text{IO}_3)_3\text{Cl}$, пр. гр. $R3$ [37], где точечная симметрия блоков $[\text{Sc}(\text{IO}_3)_6]$ также отвечает точечной группе с псевдоцентром инверсии, отсутствующим как элемент симметрии во всей структуре (рис. 4б). Особенностью структуры $\text{KSc}(\text{IO}_3)_3\text{Cl}$ является соединение блоков $[\text{Sc}(\text{IO}_3)_6]$ в каркас, в полостях которого расположены атомы K и Cl (рис. 4г).

Структура $(\text{H}_3\text{O})\text{HCs}_2\text{Nb}(\text{IO}_3)_9$ (пр. гр. $P2_1$) [4] достаточно близка по топологии к структуре упомянутого выше $\text{Cs}_3\text{Ta}(\text{IO}_3)_8$; в ней изолированные блоки $[\text{Nb}(\text{IO}_3)_6]$ с точечной группой симметрии 1 (рис. 5а) и катионы Cs расположены послойно на одном уровне и размножены псевдоцентрами инверсии, тогда как на другом уровне находятся две независимые изолированные IO_3 -группы, размещение одной из которых нарушает центросимметричность всей структуры (рис. 5б). Расположение NbO_6 -октаэдров (без учета IO_3 -групп) и атомов Cs подчиняется псевдотройной оси, что роднит структуру с тригональной $\text{Cs}_3\text{Ta}(\text{IO}_3)_8$.

Гексагональные структуры с пр. гр. $P6_3$ и ацентричными блоками. Ацентричные блоки $[\text{M}(\text{IO}_3)_6]$ с точечной группой симметрии 3 и конфигурацией, показанной на рис. 6а, были впервые описаны в структуре $\alpha\text{-LiIO}_3$ [19]. Эти блоки составляют основу структур семейств гексагональных иодатов с общими формулами $A_2\text{M}(\text{IO}_3)_6$ ($A = \text{Li}, \text{Na}, \text{H}_3\text{O}^+$; $M = \text{Ti}, \text{Sn}, \text{Pt}$), $\text{M}(\text{IO}_3)_3$ ($M = \text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe}^{3+}, \text{In}, \text{Ga}$) и $\text{LiM}(\text{IO}_3)_3$ ($M = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Cd}$) (пр. гр. $P6_3$), а также семейства псевдогексагональных иодатов с общей формулой $\text{M}(\text{IO}_3)_2$ ($M = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$) и пр. гр. $P2_1$ (табл. 4), где центральный октаэдр в блоках может быть слегка искаженным.

В кристаллической структуре $\alpha\text{-LiIO}_3$ и структурах семейства $A_2\text{M}(\text{IO}_3)_6$ ($A = \text{Li}, \text{Na}, \text{H}_3\text{O}^+$; $M = \text{Ti}, \text{Sn}, \text{Pt}$) блоки $[\text{M}(\text{IO}_3)_6]$ связаны общей гранью октаэдра и образуют одномерные стержни (рис. 6б, 6в), тогда как в структурах семейств $\text{M}(\text{IO}_3)_3$ ($M = \text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe}^{3+}, \text{In}, \text{Ga}$) и $\text{M}(\text{IO}_3)_2$ ($M = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$) без щелочных катионов блоки формируют трехмерный каркас, объединяясь через общие группы IO_3 (рис. 6г). Структура $\alpha\text{-LiIO}_3$ также представляет собой каркас, но из одномерных стержней, связанных общими группами IO_3^- , а не отдельных блоков.

Таблица 4. Представители различных структурных семейств иодатов с блоками $[M(IO_3)_6]$, а также родственные им иодаты, не включенные в семейства

Семейство	Формула	Пр. гр.	Точечная симметрия блока, степень соединения	Литература
$A_nM(IO_3)_6$ $A = Na, K, Rb, Cs, Ag, Tl^+, H_3O^+, Ba, Sn^{2+};$ $M = Ge, Sn, Ti, Zr, Pt, Mo^{4+}, Ga, In;$ $n = 1, 1.5, 2$	$K_2Ge(IO_3)_6$ $Rb_2Ge(IO_3)_6$ $Cs_2Ge(IO_3)_6$ $K_2Ti(IO_3)_6$ $Rb_2Ti(IO_3)_6$ $Cs_2Ti(IO_3)_6$ $Tl_2Ti(IO_3)_6$ $Ag_2Ti(IO_3)_6$ $(H_3O)_2Ti(IO_3)_6$ $\beta-BaTi(IO_3)_6$ $Na_2Pt(IO_3)_6$ $K_2Pt(IO_3)_6$ $Rb_2Pt(IO_3)_6$ $Cs_2Pt(IO_3)_6$ $\beta-(H_3O)_2Pt(IO_3)_6$ $K_2Sn(IO_3)_6$ $Rb_2Sn(IO_3)_6$ $Cs_2Sn(IO_3)_6$ $Sn^{2+}Sn(IO_3)_6$ $Rb_2Zr(IO_3)_6$ $Cs_2Zr(IO_3)_6$ $Rb_2Mo(IO_3)_6$ $Ba_3Ga_2(IO_3)_{12}$ $(K_{0.6}Na_{0.4}Ba)In(IO_3)_6$ $Cs_2HIn(IO_3)_6$	$R\bar{3}$	$\bar{3}$ изолированный блок	[23] [31] [27] [28] [32] [33] [30] [29] [26] [35] [34] настоящая работа
$A_2HIn(IO_3)_6$ $A = Rb, Cs$	$Cs_2HIn(IO_3)_6$ $Rb_2HIn(IO_3)_6$	$P\bar{1}$	$\bar{3}$ (псевдо) изолированный блок	[38]
$AM(IO_3)_6$ $A = Ba, Sr;$ $M = Ti, Sn$	$\alpha-BaTi(IO_3)_6$ $SrSn(IO_3)_6$	$R\bar{3}$	$\bar{3}$ изолированный блок	[50] [32]
—	$SrTi(IO_3)_6 \cdot 2H_2O$	$R\bar{3}$		[32]
—	$BaTi(IO_3)_6 \cdot 0.5H_2O$	$R3$	3 изолированный блок	[50] [31]
—	$BaGe(IO_3)_6 \cdot H_2O$		$\bar{3}$ (псевдо) каркас	[37]
—	$KSc(IO_3)_3Cl$	$P31c$	$\bar{3}$ (псевдо) изолированный блок	[53]
—	$Cs_3Ta(IO_3)_8$	$P2_1$	1 изолированный блок	[4]
—	$(H_3O)HCs_2Nb(IO_3)_9$			
$M(IO_3)_3$ $M = In, Sc, Tl$	$\beta-In(IO_3)_3$ $Sc(IO_3)_3$ $Tl(IO_3)_3$	$R\bar{3}$	$\bar{3}$ слой	[25] [51] [52]
—	$\alpha-LiIO_3$	$P6_3$	3 каркас	[19]

Таблица 4. Окончание

Семейство	Формула	Пр. гр.	Точечная симметрия блока, степень соединения	Литература
$M(\text{IO}_3)_3$ $M = \text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe}^{3+}, \text{In}, \text{Ga}$	$\text{Al}(\text{IO}_3)_3$ $\alpha\text{-In}(\text{IO}_3)_3$ $\text{Cr}(\text{IO}_3)_3$ $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$ $\text{Ga}(\text{IO}_3)_3$ $\text{In}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{IO}_3)_3$ $\text{In}_{1-x}\text{Cr}_x(\text{IO}_3)_3$	$P6_3$	3 каркас	[54] [25]
$M(\text{IO}_3)_2$ $M = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$	$\alpha\text{-Cu}(\text{IO}_3)_2$ $\text{Zn}(\text{IO}_3)_2$ $\text{Mn}(\text{IO}_3)_2$ $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2$ $\text{Co}(\text{IO}_3)_2$ $\text{Ni}(\text{IO}_3)_2$ $(\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x})(\text{IO}_3)_2$	$P2_1$	3 (псевдо) каркас	[20] [22] [24]
$A_2M(\text{IO}_3)_6$ $A = \text{Li}, \text{Na}, \text{H}_3\text{O}^+;$ $M = \text{Ti}, \text{Sn}, \text{Pt}$	$\text{Li}_2\text{Ti}(\text{IO}_3)_6$ $\text{Na}_2\text{Ti}(\text{IO}_3)_6$ $\text{Li}_2\text{Sn}(\text{IO}_3)_6$ $\text{Na}_2\text{Sn}(\text{IO}_3)_6$ $\alpha\text{-(H}_3\text{O)}_2\text{Pt}(\text{IO}_3)_6$	$P6_3$	3 стержни	[27] [29] [30]
$\text{Li}M(\text{IO}_3)_3$ $M = \text{Mg}, \text{Cd}, \text{Zn}$	$\text{LiMg}(\text{IO}_3)_3$ $\text{LiCd}(\text{IO}_3)_3$ $\text{LiZn}(\text{IO}_3)_3$	$P6_3$	3 каркас	[6] [5]
—	$\text{LiZn}(\text{IO}_3)_3$	$P2_1$	3 (псевдо) каркас	[55]
—	$\text{LiAl}(\text{IO}_3)_4$			[56]
$A_3M(\text{IO}_3)_6$ $A = \text{K}, \text{Rb};$ $M = \text{In}, \text{Sc}$	$\alpha\text{-K}_3\text{In}(\text{IO}_3)_6$ $\text{K}_3\text{Sc}(\text{IO}_3)_6$ $\text{Rb}_3\text{Sc}(\text{IO}_3)_6$	$Fdd2$ Pc	$2/m$ (псевдо) изолированный блок m (псевдо) изолированный блок	[36] [37] [7]
$A_3M(\text{IO}_3)_6$ $A = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Ag}, \text{Tl}^+;$ $M = \text{In}, \text{Tl}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{3+}$	$\beta\text{-K}_3\text{In}(\text{IO}_3)_6$ $\text{Rb}_3\text{In}(\text{IO}_3)_6$ $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{IO}_3)_6$ $\text{Tl}_3^{3+}\text{Tl}^{3+}(\text{IO}_3)_6$ $\text{Ag}_3\text{In}(\text{IO}_3)_6$ $\text{Ag}_3\text{Mn}(\text{IO}_3)_6$	$P\bar{1}$	$2/m$ (псевдо) изолированный блок	[36] [38] [39] [55] [40] [41]
$A\text{In}(\text{IO}_3)_4$ $A = \text{Na}, \text{Ag}$	$\text{AgIn}(\text{IO}_3)_4$ $\text{NaIn}(\text{IO}_3)_4$ $\text{NaIn}(\text{IO}_3)_4$ (другой политип)	$P2_1/c$	1 цепочки $\bar{1}$, цепочки	[40] [38] [42]
$\text{Ag}M(\text{IO}_3)_4$ $M = \text{Ga}, \text{Mn}^{3+}$	$\text{AgGa}(\text{IO}_3)_4$ $\text{AgMn}^{3+}(\text{IO}_3)_4$	$P\bar{1}$	1 цепочки	[40] [41]
—	$\text{Sn}(\text{IO}_3)_4$	$P\bar{1}$	$\bar{1}$, цепочки	[10]
—	$\text{LiIn}(\text{IO}_3)_4$			[38]
—	$\text{AgMn}^{2+}(\text{IO}_3)_3$	$P2_1/c$	1 каркас из димеров	[41]
—	$\text{Cs}_5[\text{Sc}_2(\text{IO}_3)_9](\text{IO}_3)_2$		$\bar{1}$ и 1 каркас из цепочек	[57]

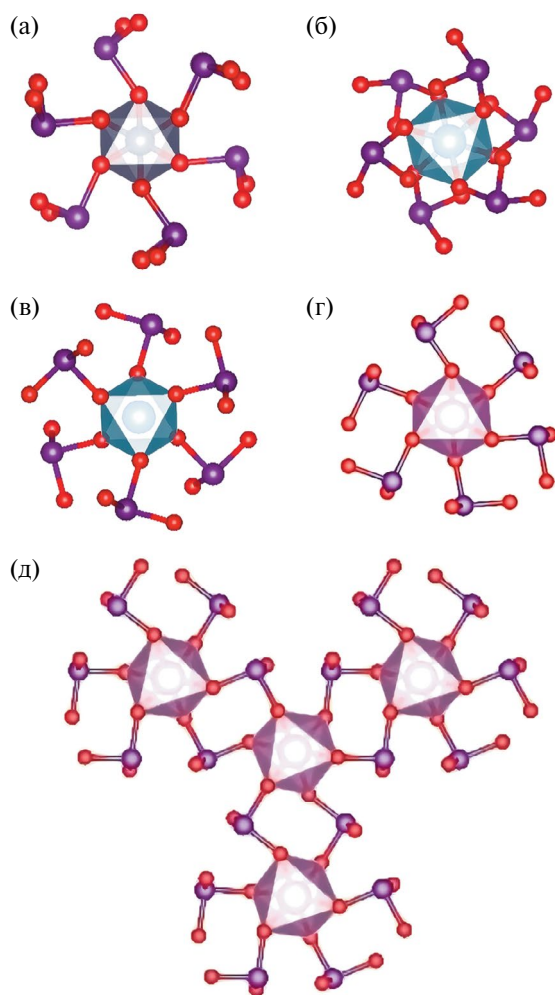


Рис. 2. Центросимметричные блоки $[M(\text{IO}_3)_6]$ с точечной симметрией с различной конфигурацией в структурах иодатов семейства: $A_n M(\text{IO}_3)_6$ ($A = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Ag}, \text{Tl}^+, \text{H}_3\text{O}^+, \text{Ba}, \text{Sn}^{2+}; M = \text{Ge}, \text{Ti}, \text{Pt}, \text{Sn}, \text{Zr}, \text{Mo}^{4+}, \text{Ga}, \text{In}$) (а); $AM(\text{IO}_3)_6$ ($A = \text{Ba}, \text{Sr}; M = \text{Ti}, \text{Sn}$) (б); $\text{SrTi}(\text{IO}_3)_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (в); $M(\text{IO}_3)_3$ ($M = \text{In}, \text{Sc}, \text{Tl}$) (г); $M(\text{IO}_3)_3$ ($M = \text{In}, \text{Sc}, \text{Tl}$) – соединение блоков в слой (д).

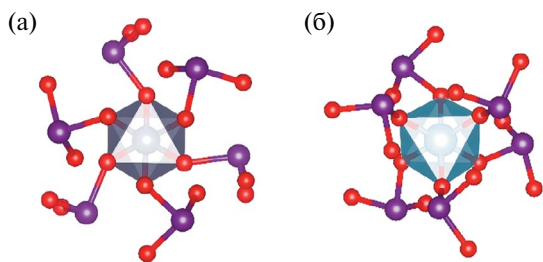


Рис. 3. Ацентричные блоки $[M(\text{IO}_3)_6]$ ($M = \text{Ge}, \text{Ti}$) с точечной симметрией 3 в структурах водных иодатов $\text{BaGe}(\text{IO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (а), $\text{BaTi}(\text{IO}_3)_6 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (б).

В структурах семейства $\text{Li}M(\text{IO}_3)_3$ ($M = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Cd}$) имеются блоки двух типов с одинаковой конфигурацией, но разными катионами в октаэдре – $[M(\text{IO}_3)_6]$ и $[\text{Li}(\text{IO}_3)_6]$. Литиевые блоки формируют стержни, аналогичные стержням в структурах $\alpha\text{-LiIO}_3$ и $A_2M(\text{IO}_3)_6$ ($A = \text{Li}, \text{Na}, \text{H}_3\text{O}^+; M = \text{Ti}, \text{Sn}, \text{Pt}$), а расположение $[M(\text{IO}_3)_6]$ -блоков представляет собой “вырезку” из каркаса структур $M(\text{IO}_3)_3$ ($M = \text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe}^{3+}, \text{In}, \text{Ga}$). Таким образом, каркасные структуры семейства $\text{Li}M(\text{IO}_3)_3$ ($M = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Cd}$) являются комбинацией каркасов типа $M(\text{IO}_3)_3$ ($M = \text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe}^{3+}, \text{In}, \text{Ga}$) и $\alpha\text{-LiIO}_3$ (рис. 6д).

Для $\text{LiZn}(\text{IO}_3)_3$ известна также другая полиморфная разновидность (пр. гр. $P2_1$), где блоки $[\text{Zn}(\text{IO}_3)_6]$ и $[\text{Li}(\text{IO}_3)_6]$ совместно формируют каркас, аналогичный структурам $M(\text{IO}_3)_2$ ($M = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$), но с чередующимися блоками (рис. 6е). Каркас той же топологии, составленный из чередующихся блоков $[\text{Al}(\text{IO}_3)_6]$ и $[\text{Li}(\text{IO}_3)_6]$, наблюдается в структуре $\text{LiAl}(\text{IO}_3)_4$ (пр. гр. $P2_1$) [56], однако чередование блоков в структурах $\text{LiZn}(\text{IO}_3)_3$ и $\text{LiAl}(\text{IO}_3)_4$ различно. Все представленные выше иодаты с симметрией $P6_3$ и $P2_1$ обладают полярными структурами и в значительной степени проявляют нелинейно-оптические свойства.

Семейства структур с псевдосимметричными блоками $2/m$ и m . Изолированные блоки $[M(\text{IO}_3)_6]$ ($M = \text{In}, \text{Sc}$) с заметно отличающейся от описанных выше конфигурацией представлены в структурах семейства $A_3M(\text{IO}_3)_6$ ($A = \text{K}, \text{Rb}; M = \text{In}, \text{Sc}$), членами которого являются $\alpha\text{-K}_3\text{In}(\text{IO}_3)_6$ и $\text{K}_3\text{Sc}(\text{IO}_3)_6$ (пр. гр. $Fdd2$), а также политипные разновидности $\text{Rb}_3\text{Sc}(\text{IO}_3)_6$ (пр. гр. Pc) (табл. 4). В структурах $\alpha\text{-K}_3\text{In}(\text{IO}_3)_6$ и $\text{K}_3\text{Sc}(\text{IO}_3)_6$ блоки $[M(\text{IO}_3)_6]$ имеют локальный псевдоцентр инверсии и характеризуются точечной группой симметрии $2/m$ (рис. 7а, 7б), зонтичные группы IO_3 в блоке $[\text{Sc}(\text{IO}_3)_6]$ разупорядочены, и позиции атомов I статистически заселены. Блок $[\text{Sc}(\text{IO}_3)_6]$ в структурах $\text{Rb}_3\text{Sc}(\text{IO}_3)_6$ ацентричен и характеризуется зеркальной плоскостью псевдосимметрии m (рис. 7в). Такая конфигурация может быть получена путем выбора только одной из статистически заселенных позиций атомов I в блоках $[\text{Sc}(\text{IO}_3)_6]$ структуры $\text{K}_3\text{Sc}(\text{IO}_3)_6$ (пр. гр. $Fdd2$), что подробно обсуждали в [7]. Вследствие наличия локального псевдоцентра инверсии в блоках $[M(\text{IO}_3)_6]$ в структурах $\alpha\text{-K}_3\text{In}(\text{IO}_3)_6$ и $\text{K}_3\text{Sc}(\text{IO}_3)_6$ сигнал генерации второй гармоники в кристаллах этих соединений не слишком высокий [36, 37], несмотря на полярную пр. гр. $Fdd2$. Кристаллы $\text{Rb}_3\text{Sc}(\text{IO}_3)_6$ с различающимися симметрией и конфигурацией ацентричными блоками обладают более выраженными нелинейно-оптическими свойствами.

Изолированные блоки с точечной группой псевдосимметрии $2/m$ (рис. 7а) имеются также в кристаллических структурах семейства триклинных иодатов (пр. гр. $P\bar{1}$) с общей формулой $A_3M(\text{IO}_3)_6$

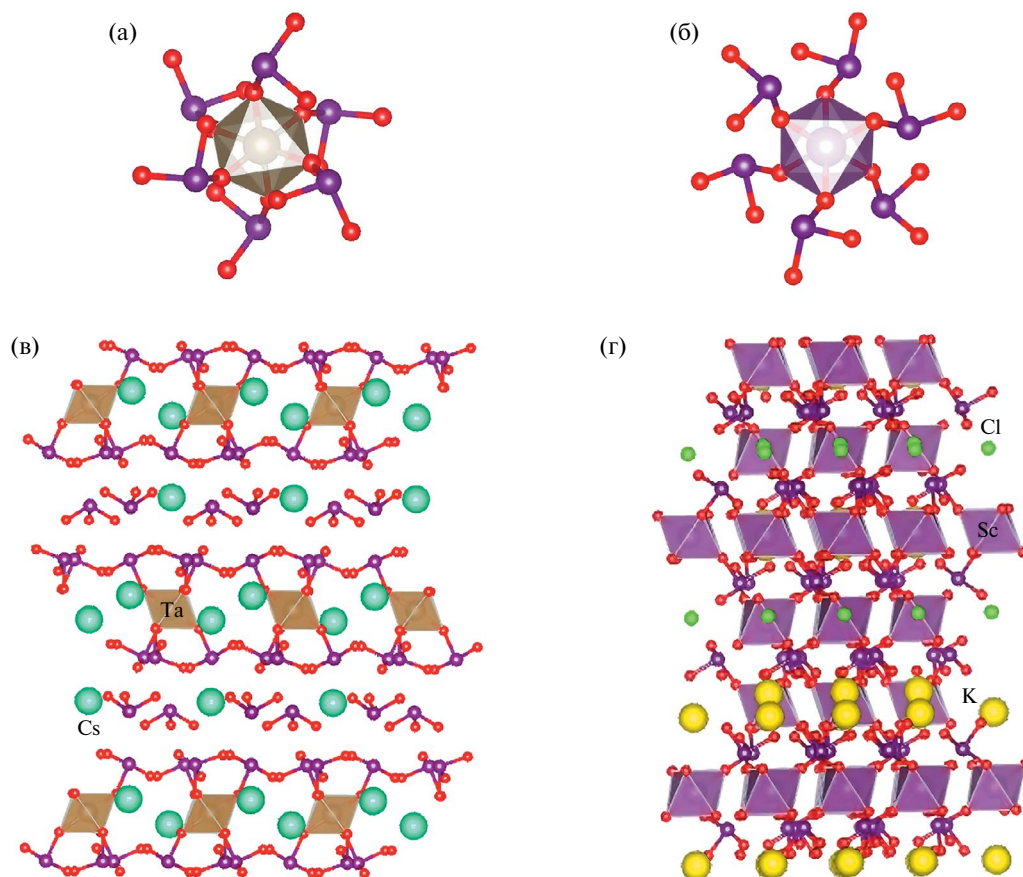


Рис. 4. Блоки $[\text{Ta}(\text{IO}_3)_6]$ и $[\text{Sc}(\text{IO}_3)_6]$ с точечной псевдосимметрией $\bar{3}$ в структурах $\text{Cs}_3\text{Ta}(\text{IO}_3)_8$ (а) и $\text{KSc}(\text{IO}_3)_3\text{Cl}$ (б) соответственно, боковые проекции структур $\text{Cs}_3\text{Ta}(\text{IO}_3)_8$ (в) и $\text{KSc}(\text{IO}_3)_3\text{Cl}$ (г).

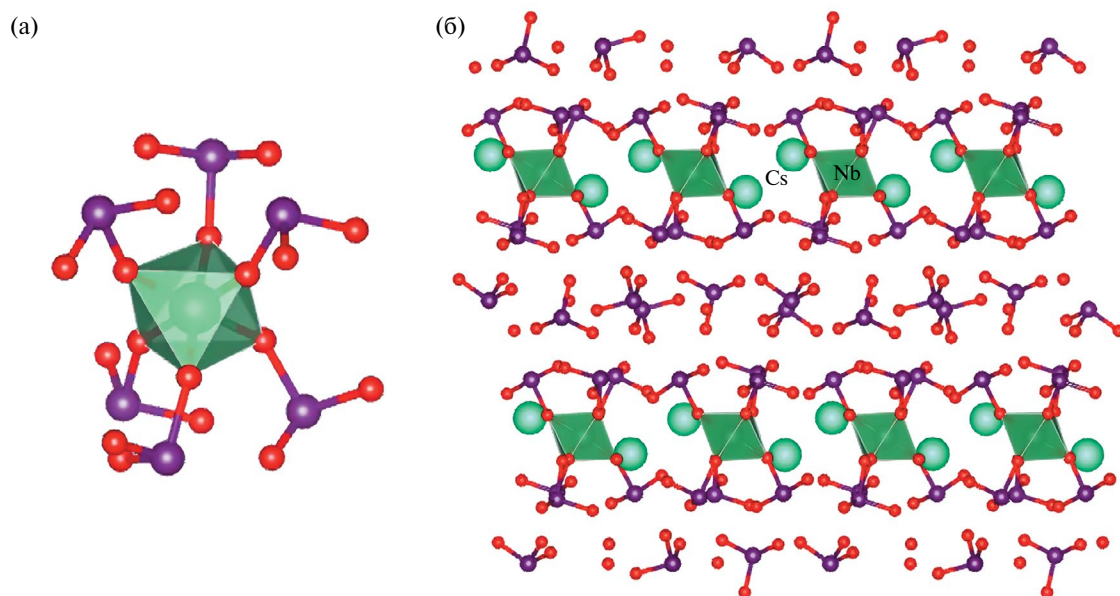


Рис. 5. Блок $[\text{Nb}(\text{IO}_3)_6]$ с точечной симметрией 1 в псевдотригональной структуре $(\text{H}_3\text{O})\text{HCS}_2\text{Nb}(\text{IO}_3)_9$ (а); проекция структуры $(\text{H}_3\text{O})\text{HCS}_2\text{Nb}(\text{IO}_3)_9$ на плоскость ac (б).

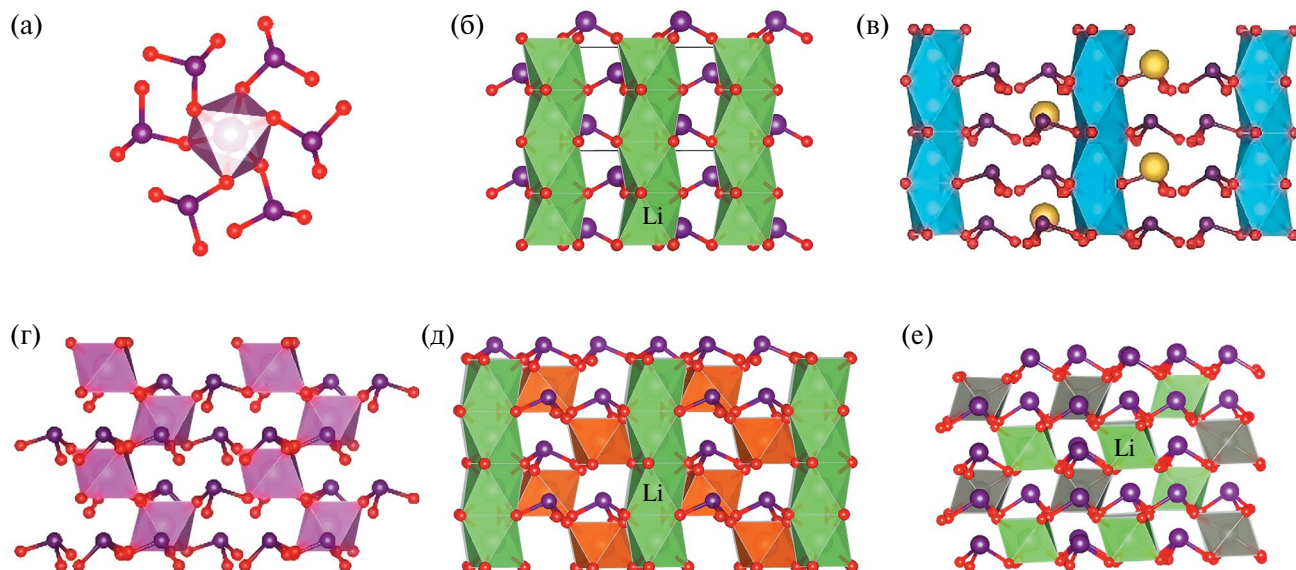


Рис. 6. Конфигурация ацентричного блока $[M(\text{IO}_3)_6]$ ($M = \text{Li, Ti, Sn, Pt, Al, Cr, Fe}^{3+}, \text{Ga, In, Mg, Mn}^{2+}, \text{Zn, Cd, Co, Ni, Cu}^{2+}$) с точечной симметрией 3 в структурах гексагональных (пр. гр. $P6_3$) и псевдогексагональных (пр. гр. $P2_1$) иодатов (а); стержни из блоков $[\text{Li}(\text{IO}_3)_6]$ в каркасе в $\alpha\text{-LiIO}_3$ (б); стержни из блоков $[M(\text{IO}_3)_6]$ в структурах семейства $A_2M(\text{IO}_3)_6$ ($A = \text{Li, Na, H}_3\text{O}^+$; $M = \text{Ti, Sn, Pt}$) (в); каркас из блоков $[M(\text{IO}_3)_6]$ в структурах семейств $M(\text{IO}_3)_3$ ($M = \text{Al, Cr, Fe}^{3+}, \text{In, Ga}$) и $M(\text{IO}_3)_2$ ($M = \text{Mg, Zn, Co, Ni, Cu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$) (г); каркас из блоков $[M(\text{IO}_3)_6]$ и $[\text{Li}(\text{IO}_3)_6]$ в структурах семейства $\text{Li}M(\text{IO}_3)_3$ ($M = \text{Mg, Zn, Cd}$) (д); каркас из чередующихся блоков $[\text{Zn}(\text{IO}_3)_6]$ и $[\text{Li}(\text{IO}_3)_6]$ в структуре $\text{LiZn}(\text{IO}_3)_3$ (пр. гр. $P2_1$) (е).

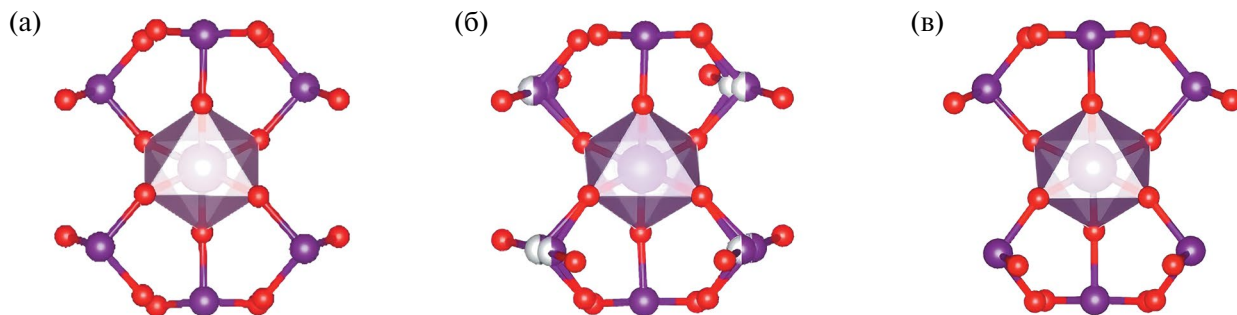


Рис. 7. Блоки $[M(\text{IO}_3)_6]$ с псевдосимметрией $2/m$ в структурах $\alpha\text{-K}_3\text{In}(\text{IO}_3)_6$ и семействах $A_3M(\text{IO}_3)_3$ ($A = \text{Na, K, Rb, Ag, Tl}^+$; $M = \text{In, Tl, Fe}^{3+}, \text{Mn}^{3+}$) (а); $2/m$ в $\text{K}_3\text{Sc}(\text{IO}_3)_6$ (б); m в $\text{Rb}_3\text{Sc}(\text{IO}_3)_6$ (в).

($A = \text{Na, K, Rb, Ag, Tl}^+$; $M = \text{In, Tl, Fe}^{3+}, \text{Mn}^{3+}$) (табл. 4). Однако расположение блоков и A -катионов в их структурах заметно отличается от структур с симметрией $Fdd2$. Центр инверсии в блоках $[M(\text{IO}_3)_6]$ в данном случае истинный, тогда как плоскость m и ось 2 являются элементами псевдосимметрии.

Семейства структур с соединенными блоками низкой симметрии. Низкосимметричные блоки $[M(\text{IO}_3)_6]$ ($M = \text{Sn, In, Ga, Mn}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$) с точечными группами симметрии $\bar{1}$ или 1 присутствуют в структурах семейств $A\text{In}(\text{IO}_3)_4$ ($A = \text{Na, Ag}$) (пр. гр. $P2_1/c$),

$\text{Ag}M(\text{IO}_3)_4$ ($M = \text{Ga, Mn}^{3+}$) (пр. гр. $P\bar{1}$), родственных иодатов $\text{Sn}(\text{IO}_3)_4$ и $\text{LiIn}(\text{IO}_3)_4$ (пр. гр. $P\bar{1}$), а также в $\text{AgMn}(\text{IO}_3)_3$ (пр. гр. $P\bar{1}$) и $\text{Cs}_5[\text{Sc}_2(\text{IO}_3)_9](\text{IO}_3)_2$ (пр. гр. $P2_1/c$) (табл. 4).

В структурах иодатов, принадлежащих семейству $A\text{In}(\text{IO}_3)_4$ ($A = \text{Na, Ag}$), несмотря на общую пр. гр. $P2_1/c$, имеются различия в конфигурации и симметрии блоков: в структурах обеих модификаций $\text{NaIn}(\text{IO}_3)_4$ блоки $[\text{In}(\text{IO}_3)_6]$ центросимметричны (рис. 8а), тогда как в структуре $\text{AgIn}(\text{IO}_3)_4$ центр инверсии в блоках отсутствует (рис. 8б). Во всех трех структурах блоки связаны общими

иодатными группами в цепочки, слегка различающиеся конфигурацией (рис. 8в, 8г).

Блоки $[\text{Ga}(\text{IO}_3)_6]$ и $[\text{Mn}^{3+}(\text{IO}_3)_6]$ в структурах триклинного семейства $\text{AgM}(\text{IO}_3)_4$ ($M = \text{Ga}, \text{Mn}^{3+}$) (пр. гр. $P\bar{1}$) имеют одинаковую конфигурацию и описываются точечной группой симметрии $\bar{1}$ без центра инверсии (рис. 9а), однако соединены в цепочки различными способами (рис. 9б, 9в). Центр инверсии структуры в обоих случаях расположен между блоками. В структурах родственных иодатов $\text{Sn}(\text{IO}_3)_4$ и $\text{LiIn}(\text{IO}_3)_4$ (пр. гр. $P\bar{1}$) центросимметричные блоки $[\text{M}(\text{IO}_3)_6]$ ($M = \text{Sn}, \text{In}$) с симметрией $\bar{1}$ имеют одинаковую конфигурацию и образуют однотипные цепочки (рис. 10а, 10б).

Иные способы соединения блоков $[\text{M}(\text{IO}_3)_6]$ наблюдаются в структурах $\text{AgMn}(\text{IO}_3)_3$ (пр. гр. $P\bar{1}$) и $\text{Cs}_5[\text{Sc}_2(\text{IO}_3)_9](\text{IO}_3)_2$ (пр. гр. $P2_1/c$). Блоки $[\text{Mn}^{2+}(\text{IO}_3)_6]$ в структуре $\text{AgMn}(\text{IO}_3)_3$ ребрами октаэдров связаны в димеры $[\text{Mn}_2(\text{IO}_3)_{10}]$ (рис. 11а), которые далее объединяются в слой и каркас общими IO_3 -группами (рис. 11б). Отдельные блоки $[\text{Mn}(\text{IO}_3)_6]$ и димеры $[\text{Mn}_2(\text{IO}_3)_{10}]$ в данном случае ацентричны и имеют симметрию 1, так как центры инверсии в структуре расположены между ними. Блоки $[\text{Sc}(\text{IO}_3)_6]$ одновременно трех различных конфигураций имеются в исследованной недавно структуре $\text{Cs}_5[\text{Sc}_2(\text{IO}_3)_9](\text{IO}_3)_2$ (пр. гр. $P2_1/c$) и соединены общими IO_3 -группами в цепочки вдоль диагонали ячейки, а затем в каркас (рис. 12а) [57]. $\text{Sc}1$ и $\text{Sc}2$ расположены в центрах инверсии и образуют центросимметричные блоки с симметрией $\bar{1}$, в то время как $\text{Sc}3$ находится в общем положении, и центр инверсии в образованном им блоке отсутствует (рис. 12б).

Наиболее вероятной причиной разнообразия симметрии блоков и их расположения в структурах является ионный радиус катиона. Для структур без A -катиона и с мелкими катионами Li , Na (табл. 4) характерны полярные ацентричные структуры, тогда как соединения с крупными A -катионами преимущественно центросимметричны (пр. гр. $R\bar{3}$). Определенное влияние на симметрию структуры, по-видимому, оказывает вхождение молекул воды или дополнительных анионов, приводящее к отклонению от центросимметричности, как в случае $\text{BaTi}(\text{IO}_3)_6 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, $\text{BaGe}(\text{IO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{KSc}(\text{IO}_3)_3\text{Cl}$, $\text{Cs}_3\text{Ta}(\text{IO}_3)_6(\text{IO}_3)_2$ и $(\text{H}_3\text{O})\text{HCs}_2\text{Nb}(\text{IO}_3)_6(\text{IO}_3)_3$ (табл. 4).

ВЫВОДЫ

В условиях гидротермального синтеза получены кристаллы тригональной модификации $\text{Cs}_2\text{HfIn}(\text{IO}_3)_6$ (пр. гр. $R\bar{3}$), выявлено влияние температуры кристаллизации на симметрию фазы. Расшировка структуры показала принадлежность кристаллов к обширному семейству иодатов с одинаковыми структурными блоками $[\text{M}(\text{IO}_3)_6]$.

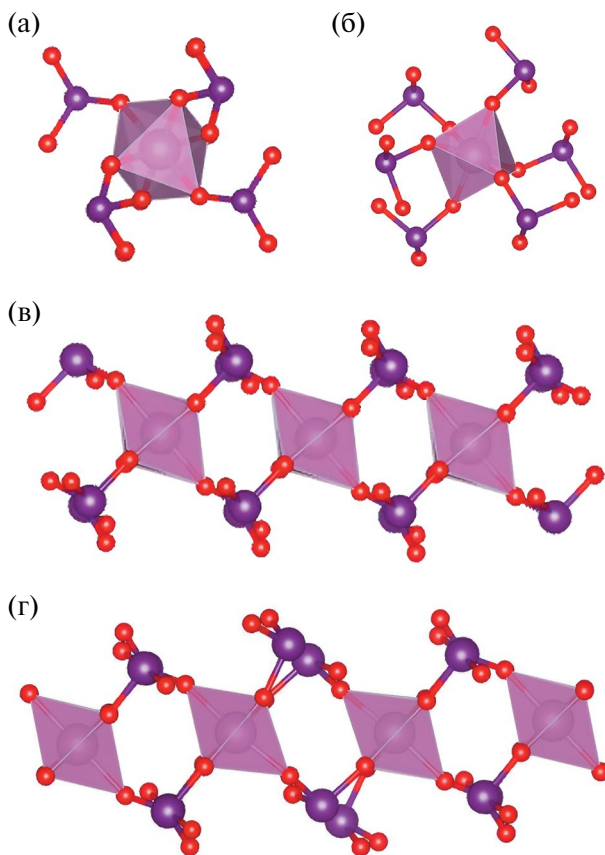


Рис. 8. Блок $[\text{In}(\text{IO}_3)_6]$ с симметрией $\bar{1}$ в структуре $\text{NaIn}(\text{IO}_3)_4$ (а); $\bar{1}$ в $\text{AgIn}(\text{IO}_3)_4$ (б); проекция цепочки из блоков $[\text{In}(\text{IO}_3)_6]$ в структурах $\text{NaIn}(\text{IO}_3)_4$ (в) и $\text{AgIn}(\text{IO}_3)_4$ (г).

Схема синтеза новой фазы во многом схожа с подходом [38] к получению триклинной разновидности $\text{Cs}_2\text{HfIn}(\text{IO}_3)_6$, однако низкосимметричная модификация образуется при температуре 200°C , тогда как новая разновидность получена при более высокой температуре. Таким образом, формирование той или иной структурной разновидности определяется температурой кристаллизации.

Проведен подробный кристаллохимический сравнительный анализ различных семейств иодатов с блоками $[\text{M}(\text{IO}_3)_6]$ и предложена систематика с учетом симметрии структур и отдельных блоков. Проанализировано строение более 80 соединений, проиллюстрированное графически, и предложена структурная рубрикация. Большинство структур обладает изолированными блоками, однако описаны случаи их связывания в цепочки, слои и каркасы. Выявлены возможные причины образования полярных соединений, определяемые катионным составом, что позволяет расширить поиск новых перспективных соединений.

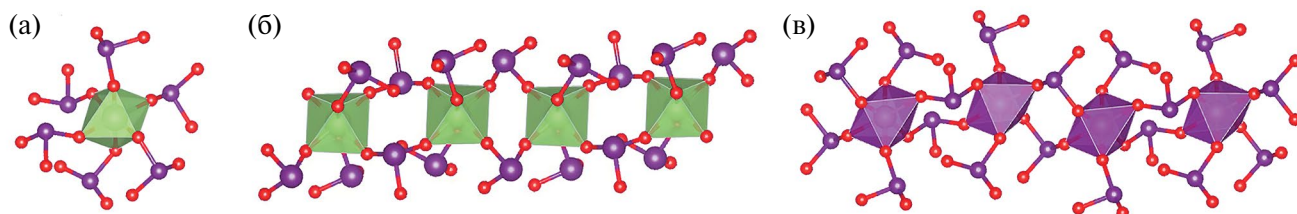


Рис. 9. Ацентричный блок $[M(\text{IO}_3)_6]$ с симметрией $\bar{1}$ в структурах семейства $\text{Ag}M(\text{IO}_3)_4$ ($M = \text{Ga}, \text{Mn}^{3+}$) (а); цепочка из блоков в структурах $\text{AgGa}(\text{IO}_3)_4$ (б) и $\text{AgMn}(\text{IO}_3)_4$ (в).

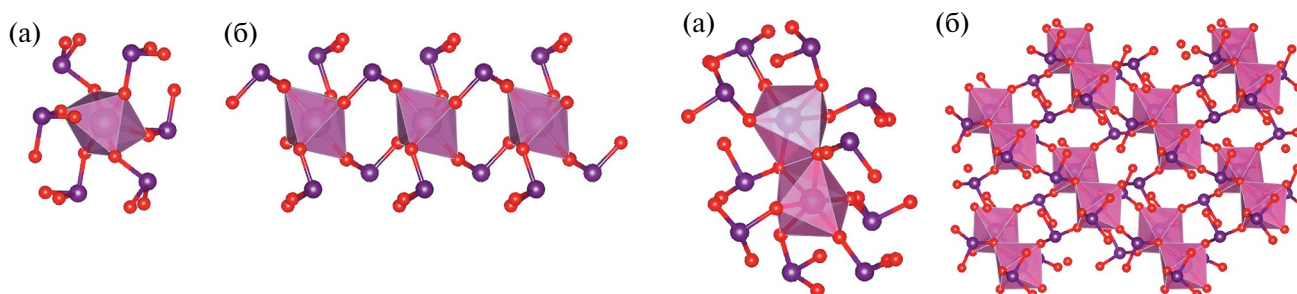


Рис. 10. Центросимметричные блоки $[M(\text{IO}_3)_6]$ ($M = \text{Sn}, \text{In}$) с симметрией $\bar{1}$ (а); их соединение в цепочки в структурах $\text{Sn}(\text{IO}_3)_4$ и $\text{LiIn}(\text{IO}_3)_4$ (б).

Рис. 11. Димеры $[\text{Mn}_2(\text{IO}_3)_{10}]$ (а); их соединение в каркас в структуре $\text{AgMn}(\text{IO}_3)_3$ (б).

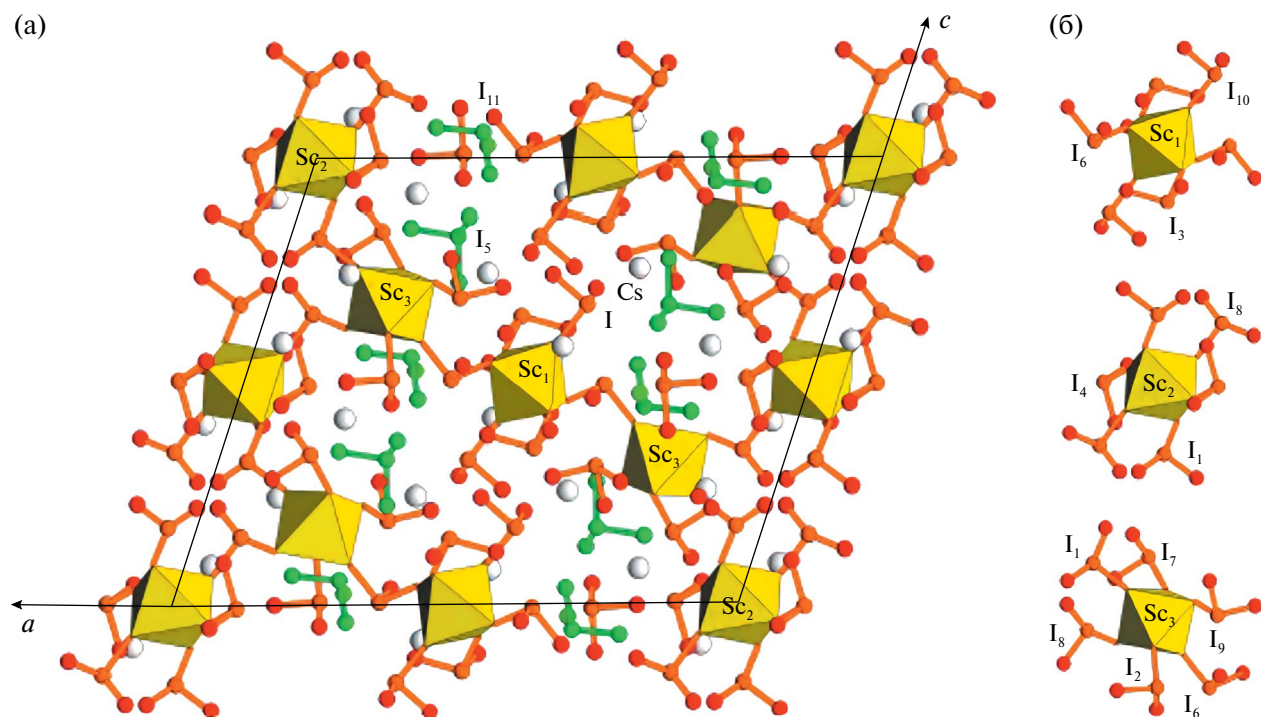


Рис. 12. Проекция на плоскость ac структуры $\text{Cs}_5[\text{Sc}_2(\text{IO}_3)_9](\text{IO}_3)_2$ с каркасом из блоков $[\text{Sc}(\text{IO}_3)_6]$ (а); отдельные блоки $[\text{Sc}(\text{IO}_3)_6]$ с точечной симметрией $\bar{1}$ и 1 в структуре $\text{Cs}_5[\text{Sc}_2(\text{IO}_3)_9](\text{IO}_3)_2$ (б).

Авторы выражают благодарность Н.В. Зубковой за помощь в получении экспериментальных данных на дифрактометре XCalibur S и В.О. Япаскурту за определение состава кристаллов в лаборатории локальных методов исследования вещества на оборудовании, приобретенном по Программе развития МГУ.

Работа выполнена в рамках госбюджетной темы “Новые минералы и синтетические аналоги: кристаллогенезис и особенности кристаллохимии” на Геологическом факультете МГУ при участии А.С. Волкова (Сколковский институт науки и технологий).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sun C.-F., Yang B.-P., Mao J.-G. // *Sci. China Chem.* 2011. V. 54. P. 911.
<https://doi.org/10.1007/s11426-011-4289-8>
2. Hu C.-L., Mao J.-G. // *Coord. Chem. Rev.* 2015. V. 288. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.01.005>
3. Guo S.-P., Chi Y., Guo G.-C. // *Coord. Chem. Rev.* 2017. V. 335. P. 44.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2016.12.013>
4. Mao F.-F., Hu C.-L., Chen J. et al. // *Chem. Commun.* 2019. V. 55. P. 6906.
<https://doi.org/10.1039/c9cc02774b>
5. Jia Y.-J., Chen Y.-G., Guo Y. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2019. V. 58. № 48. P. 17194.
<https://doi.org/10.1002/ange.201908935>
6. Chen J., Hu C.-L., Mao F.-F. et al. // *Chem. Sci.* 2019. V. 10. P. 10870.
<https://doi.org/10.1039/c9sc04832d>
7. Reutova O., Belokoneva E., Volkov A. et al. // *Symmetry.* 2022. V. 14. P. 1699.
<https://doi.org/10.3390/sym14081699>
8. Wu C., Lin L., Jiang X.X. et al. // *Chem. Mater.* 2019. V. 31. № 24. P. 10100.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b03214>
9. Abudouwufu T., Zhang M., Cheng S.C. et al. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 25. P. 1221.
<https://doi.org/10.1002/chem.201804995>
10. Luo M., Liang F., Hao X. et al. // *Chem. Mater.* 2020. V. 32. № 6. P. 2615.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c00196>
11. Fan H.X., Lin C.S., Chen K.C. et al. // *Angew. Chem.* 2020. V. 59. P. 5268.
<https://doi.org/10.1002/anie.201913287>
12. Chen J., Hu C.-L., Mao F.-F. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2019. V. 58. P. 2098.
<https://doi.org/10.1002/anie.201813968>
13. Cao Z., Yue Y., Yao J. et al. // *Inorg. Chem.* 2011. V. 50. № 24. P. 12818.
<https://doi.org/10.1021/ic201991m>
14. Wu Q., Liu H., Jiang F. et al. // *Chem. Mater.* 2016. V. 28. P. 1413.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b04511>
15. Zhang M., Hu C., Abudouwufu T. et al. // *Chem. Mater.* 2018. V. 30. P. 1136.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b05252>
16. Mao F.-F., Hu C.-L., Chen J. et al. // *Inorg. Chem.* 2019. V. 58. P. 3982.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b00075>
17. Chen J., Hu C.-L., Mao F.-F. et al. // *Angew. Chem. Commun.* 2019 V. 58. P. 11666.
<https://doi.org/10.1002/anie.201904383>
18. Xu Y., Zhou Y., Lin C. et al. // *Cryst. Growth Des.* 2021. V. 21. P. 7098.
<https://doi.org/10.1021/acs.cgd.1c00992>
19. De Boer J.L., van Bolhuis F., Olthof-Hazekamp R.V. // *Acta Cryst.* 1966. V. 21 (5). P. 841.
<https://doi.org/10.1107/s0365110x66004031>
20. Liminga R., Abrahams S.C., Bernstein J.L. // *J. Chem. Phys.* 1975. V. 62. P. 4388.
<https://doi.org/10.1063/1.430339>
21. Jansen M. // *Solid State Chem.* 1976. V. 17. P. 1.
22. Liang J.K., Wang C.G. // *Acta Chim. Sin.* 1982. V. 40. P. 985.
23. Schellhaas F., Hartl H.T., Frydrych R. // *Acta Cryst. B.* 1972. V. 28. № 9. P. 2834.
24. Phanon D., Bentría B., Jeanneau E. et al. // *Z. Krist.* 2006. V. 221. P. 635.
25. Phanon D., Mosset A., Gautier-Luneau I. // *J. Mater. Chem.* 2007. V. 17. № 11. P. 1123.
<https://doi.org/10.1039/B612677D>
26. Shehee T.C., Pehler S.F., Albrecht-Schmitt T.E. // *J. Alloys Compd.* 2005. V. 388. P. 225.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.07.037>
27. Chang H.-Y., Kim S.-H., Ok K.M., Halasyamani P.S. // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. V. 131. № 19. P. 6865.
<https://doi.org/10.1021/ja9015099>
28. Sun C.-F., Hu C.-L., Kong F. et al. // *Dalton Trans.* 2010. V. 39. P. 1473.
<https://doi.org/10.1039/B917907K>
29. Kim Y.H., Tran T.T., Halasyamani P.S., Ok K.M. // *Inorg. Chem. Front.* 2015. V. 2. P. 361.
<https://doi.org/10.1039/C4QI00243A>
30. Yang B.P., Hu C.L., Xu X., Mao J.G. // *Inorg. Chem.* 2016. V. 55. № 5. P. 2481.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b02859>
31. Liu H., Jiang X., Wang X. et al. // *J. Mater. Chem. C.* 2018. V. 6. P. 4698.
<https://doi.org/10.1039/c8tc00851e>
32. Liu K., Han J., Huang J. et al. // *RSC Adv.* 2021. V. 11. P. 10309.
<https://doi.org/10.1039/d0ra10726c>
33. Ok K.M., Halasyamani P.S. // *Inorg. Chem.* 2005. V. 44. P. 2263.
<https://doi.org/10.1021/ic048428c>

34. *Belokoneva E.L., Karamysheva A.S., Dimitrova O.V., Volkov A.S.* // Crystallography Reports. 2018. V. 63. P. 734.
<https://doi.org/10.1134/S1063774518050048>
35. *Xiao L., You F., Gong P. et al.* // Cryst. Eng. Commun. 2019. V. 21. P. 4981.
<https://doi.org/10.1039/c9ce00814d>
36. *Liu X., Li G., Hu Y. et al.* // Cryst. Growth Des. 2008. V. 8. № 7. P. 2453.
<https://doi.org/10.1021/cg800034z>
37. *Mitoudi Vagourdi E., Zhang W., Denisova K. et al.* // ACS Omega. 2020. V. 5. № 10. P. 5235.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.9b04288>
38. *Yang B.-P., Sun C.-F., Hu C.-L., Mao J.-G.* // Dalton Trans. 2011. V. 40. № 5. P. 1055.
<https://doi.org/10.1039/c0dt01272f>
39. *Реутова О.В., Белоконева Е.Л., Димитрова О.В., Волков А.С.* // Кристаллография. 2020. Т. 65. № 3. С. 441.
<https://doi.org/10.31857/S0023476120030273>
40. *Park G., Byun H.R., Jang J.I., Ok K.M.* // Chem. Mater. 2020. V. 32. P. 3621.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c01054>
41. *Xu X., Hu C.-L., Yang B.-P., Mao J.-G.* // CrystEngComm. 2013. V. 15. № 38. P. 7776.
<https://doi.org/10.1039/C3CE41185K>
42. *Белоконева Е.Л., Карамышева А.С., Димитрова О.В., Волков А.С.* // Кристаллография. 2018. Т. 63. № 1. С. 59.
<https://doi.org/10.1134/S1063774518010029>
43. *Gurbanova O.A., Belokoneva E.L.* // Crystallography Reports. 2006. V. 51. P. 577.
<https://doi.org/10.1134/S1063774506040067>
44. CrysAlisPro Software System, Version 1.171.37.35. Agilent Technologies UK Ltd, Oxford, UK, 2014.
45. *Sheldrick G.M.* // Acta Cryst. C. 2015. V. 71. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
46. *Brese N.E., O'Keeffe M.* // Acta Cryst. B. 1991. V. 47. P. 192.
<https://doi.org/10.1107/S0108768190011041>
47. *Brown I.D., Altermatt D.* // Acta Cryst. B. 1985. V. 41. P. 244.
<https://doi.org/10.1107/S0108768185002063>
48. *Groom C.R., Allen F.H.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2014. V. 53. P. 662.
<https://doi.org/10.1002/anie.201306438>
49. *Momma K., Izumi F.* // J. Appl. Cryst. 2011. V. 44. P. 1272.
<https://doi.org/10.1107/S0021889811038970>
50. *Qian Z., Wu H., Yu H. et al.* // Dalton Trans. 2020. V. 49. P. 8443.
<https://doi.org/10.1039/D0DT00593B>
51. *Hector A.L., Henderson S.J., Levason W., Webster M.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 2002. V. 628. P. 198.
[https://doi.org/10.1002/1521-3749\(200201\)628:1<198::AID-ZAAC198>3.0.CO;2-L](https://doi.org/10.1002/1521-3749(200201)628:1<198::AID-ZAAC198>3.0.CO;2-L)
52. *Yeon J., Kim S.-H., Halasyamani P.S.* // J. Solid State Chem. 2009. V. 182. № 12. P. 3269.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2009.09.021>
53. *Belokoneva E.L., Reutova O.V., Dimitrova O.V. et al.* // CrystEngComm. 2023. V. 25. P. 4364.
<https://doi.org/10.1039/D3CE00461A>
54. *Chen X., Xue H., Chang X. et al.* // J. Alloys Compd. 2005. V. 398. P. 173.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.01.050>
55. *Hebboul Z., Galez C., Benbental D. et al.* // Crystals. 2019. V. 9. P. 464.
<https://doi.org/10.3390/cryst9090464>
56. *Chikhaoui R., Hebboul Z., Fadla M.A. et al.* // Nanomaterials. 2021. V. 11. № 12. P. 3289.
<http://doi.org/10.3390/nano11123289>
57. *Reutova O., Belokoneva E., Volkov A., Dimitrova O.* // Symmetry. 2023. V. 15. P. 1777.
<https://doi.org/10.3390/sym15091777>

DIVERSITY OF FUNDAMENTAL BUILDING BLOCKS $[M(\text{IO}_3)_6]$ IN IODATE FAMILIES AND NEW TRIGONAL POLYMORPH OF $\text{Cs}_2\text{HIn}(\text{IO}_3)_6$

O. V. Reutova^a, E. L. Belokoneva^{a,*}, A. S. Volkov^b, O. V. Dimitrova^a

^a Lomonosov Moscow State University, Geological Faculty, Department of Crystallography and Crystal Chemistry, 119991 Moscow, Russia

^b Skolkovo Institute of Science and Technology, 121205 Moscow, Russia

*e-mail: elbel@geol.msu.ru

Abstract. Crystals of new structural high-symmetry modification of $\text{Cs}_2\text{HIn}(\text{IO}_3)_6$, which crystallizes in sp. gr. $R\bar{3}$ with parameters of unit cell $a = 11.8999(4)$, $c = 11.6513(5)$ Å were obtained in hydrothermal conditions. Crystal chemical comparison with triclinic modification the investigated earlier was carried out. Both structures are composed of isolated blocks $[\text{In}(\text{IO}_3)_6]^{3-}$. The new modification belongs to the family of trigonal iodates isostructural to $\text{K}_2\text{Ge}(\text{IO}_3)_6$ compound. Local symmetry of separated blocks $[M(\text{IO}_3)_6]$ ($M = \text{Ge}, \text{Ti}, \text{Sn}, \text{Ga}, \text{In}$ and other metals) are analyzed. Structural systematic of iodate families is suggested on the base of comparative crystal chemical analysis. The influence of cation composition and synthesis conditions on symmetry and topology of crystal structures as well as local symmetry of blocks on physical properties of compounds are discussed.

ГАЛОГЕННЫЕ СВЯЗИ В ПРОИЗВОДНЫХ
2,5-ДИИОД-1,4-ДИМЕТИЛБЕНЗОЛА© 2024 г. К. Раджакумар¹, Д. А. Жеребцов^{1,*}, С. А. Найферт¹, А. А. Осипов^{1,**}, С. А. Адонин^{1,2},
Д. В. Спиридонова³¹Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия²Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, Иркутск, Россия³Научный парк, Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

*E-mail: zherebtcovda@susu.ru

**E-mail: aaosipov@susu.ru

Поступила в редакцию 14.07.2023 г.

После доработки 14.02.2024 г.

Принята к публикации 29.03.2024 г.

Описан синтез 1,4-ди(бромметил)-2,5-дииод-бензола (**1**), диацетата 2,5-дииод-1,4-ди(гидроксиметил)бензола (**2**) и диодида 1,1'-[(2,5-дийодо-1,4-фенилен)бис(метилен)]дипиридиния (**3**), а также приведены их кристаллографические данные. Все три кристаллические структуры отличаются стопочной упаковкой плоских молекул и наличием галогенных связей I...Br, I...O и I...I соответственно. Число галогенных связей максимально в соединении **1**: по две связи I...Br на каждый атом галогена. Соединения **2** и **3** содержат по одной галогенной связи на атом галогена, однако они существенно короче, чем в соединении **1**. Все кристаллы исследованы методами ИК-спектроскопии и синхронного термического анализа. Соединение **1**, не имеющее ионных или водородных связей, плавится при более высокой температуре, чем ионное соединение **3** (218 и 200°C соответственно), благодаря наличию большого количества межмолекулярных галогенных связей. Соединение **2** плавится при более низкой температуре (151°C), что характерно для сложных эфиров.

DOI: 10.31857/S0023476124040062, EDN: XDNKLT

ВВЕДЕНИЕ

Галогенные связи — активно исследуемый объект структурной химии [1–4]. Их прочность растет от хлора к йоду благодаря увеличению поляризуемости атомов с ростом числа электронов [5, 6]. Производные йод- и дииодбензола широко изучают во многих областях химии. Установлено, что катализатор на основе Ir(III), а также связанного с ним лабильного хелатирующего лиганда — 1,2-дийодбензола способен инициировать процессы катионной полимеризации [7, 8]. В [9] решены структуры ди- и тетраиодопараксилола. В настоящей работе получены кристаллы еще трех производных дииодопараксилола и изучены их строение и особенности нековалентных взаимодействий.

Структура 2,5-дииод-1,4-ди(бромметил)бензола (**1**) до сих пор была не установлена, хотя это соединение получено в [10, 11]. Наличие атомов галогенов в соединении **1** делает его перспективным участником реакций кросс-сочетания; группа исследователей использовала

2,5-дииод-1,4-ди(бромметил)бензол как связывающий строительный блок в синтезе полимера на основе каликс[4]арена [12]. Использование реакции Соногаширы позволяет синтезировать из прекурсора **1** ацетиленовые [13] и диацетиленовые производные. Последние являются ключевыми при получении графеновых нановолокон согласно Рубину [14].

Диацетат 2,5-дииод-1,4-ди(гидроксиметил)бензола (**2**) ранее получали похожим способом [15, 16], однако структура его оставалась неизвестной. Диодид 1,1'-[(2,5-дийодо-1,4-фенилен)бис(метилен)]дипиридиния (**3**) получен впервые и интересен как сравнительно жесткий дикатион, способный образовывать каркасные структуры, близкие к металлоорганическим каркасам аналогично структурам, описанным в [17].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез 1. В ходе синтеза 0.004 моль (1.5 г) 2,5-дийод-1,4-диметилбензола растворили в 30 мл

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, данные экспериментов и результаты уточнения структур соединений **1**, **2**, **3**

Соединение	1	2	3
Эмпирическая формула	$C_8H_6Br_{2.25}I_{1.75}$	$C_{12}H_{12}Br_{0.5}I_{1.5}O_4$	$C_{18}H_{16}Br_{0.25}I_{3.75}N_2$
Молекулярная масса	504.00	450.52	756.18
<i>T</i> , К		100(2)	
Сингония, пр. гр., <i>Z</i>		Триклинная, $P\bar{1}$, 1	
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å	4.3796(2), 7.4382(2), 9.0744(3)	4.5865(3), 7.8723(7), 9.8682(8)	6.5008(3), 6.8976(3), 12.2614(3)
α , β , γ , град	71.711(3), 83.617(3), 84.912(3)	74.545(7), 89.097(6), 84.892(6)	100.783(3), 103.731(3), 96.131(3)
<i>V</i> , Å ³	278.485(18)	342.04(5)	518.03(4)
$\rho_{расч}$, г/см ³	3.005	2.187	2.424
μ , мм ⁻¹	47.937	29.017	44.891
<i>F</i> (000)	226.0	213.0	346.0
Размер образца, мм	0.09 × 0.06 × 0.04	0.1 × 0.03 × 0.02	0.08 × 0.05 × 0.02
Цвет и габитус		Бесцветные иглы	
Излучение; λ , Å		CuK_{α} ; 1.54184	
Диапазон 2θ , град	10.308–160.204	9.298–139.936	7.608–139.98
Пределы <i>hkl</i>	$-5 \leq h \leq 5, -9 \leq k \leq 7, -11 \leq l \leq 10$	$-5 \leq h \leq 5, -9 \leq k \leq 9, -12 \leq l \leq 11$	$-7 \leq h \leq 7, -7 \leq k \leq 8, -14 \leq l \leq 14$
Количество рефлексов измеренных (<i>N</i> ₁)/независимых с [<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>)] (<i>N</i> ₂)/ <i>R</i> _{int} , <i>R</i> _{sigma}	2772/1158/0.0478, 0.0456	3369/1306/0.0557, 0.0544	5816/1954/0.0511, 0.0466
Число параметров	39	83	103
<i>S</i> (<i>F</i> ²)	1.111	1.256	1.044
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ по <i>N</i> ₁	0.0402/0.1159	0.0876/0.2596	0.0367/0.0942
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ по <i>N</i> ₂	0.0400/0.1158	0.0859/0.2591	0.0343/0.0913
$\Delta\rho_{min}/\Delta\rho_{max}$, э·Å ⁻³	−1.42/1.33	−2.10/4.58	−1.18/1.22

четырёххлористого углерода (CCl₄). К этому раствору очень медленно добавляли 0.008 моль (0.5 мл) брома, растворенного в 5 мл CCl₄ при комнатной температуре. Через 15 мин медленно добавляли 100 мг твердого пероксида бензоила. Температуру реакционной смеси поддерживали на уровне 50°C и перемешивали до завершения реакции, определяемой по результатам тонкослойной хроматографии. Реакционную смесь вылили в охлажденную воду и обработали 5%-ным раствором Na₂CO₃. Продукт экстрагировали дихлорметаном (2 × 50 мл) и концентрировали с помощью роторного испарителя. Было получено белое твердое вещество, которое далее перекристаллизовывали из толуола. Выход продукта составил 1.72 г (83%). ИК-спектр: 3063, 3028, 2972, 2847, 1782, 1466, 1431, 1346, 1274, 1215, 1192, 1051, 897, 864, 772, 667, 528, 442 см⁻¹.

Синтез 2. В 50 мл ледяной уксусной кислоты в присутствии 0.5 мл концентрированной H₂SO₄

растворили 0.0038 моль 1,4-ди(бромметил)бензола. Затем медленно добавляли 20%-ный избыток йода (0.0045 моль, 1.15 г) при непрерывном перемешивании. После 30-минутного перемешивания при комнатной температуре медленно добавляли 0.076 моль K₂S₂O₈. Полученную реакционную смесь нагревали и выдерживали с обратным холодильником при 80°C в течение 24 ч. После окончания реакции реакционную смесь охлаждали и нейтрализовали, вливая в ледяную воду, содержащую 2% Na₂SO₃. Продукт экстрагировали 30 мл дихлорметана, полученный органический слой пропускали через безводный Na₂SO₄. После испарения растворителя получены бесцветные кристаллы, которые были перекристаллизованы из CHCl₃. Выход продукта составил 1.26 г (70%). ИК-спектр: 2926, 2851, 1737, 1476, 1433, 1384, 1365, 1359, 1234, 1049, 1042, 984, 924, 880, 785, 635, 606, 486, 440 см⁻¹.

Синтез 3. Соединение **3** получали, нагревая 0.5 г 1,4-ди(бромметил)-2,5-дииодбензола с 2 мл

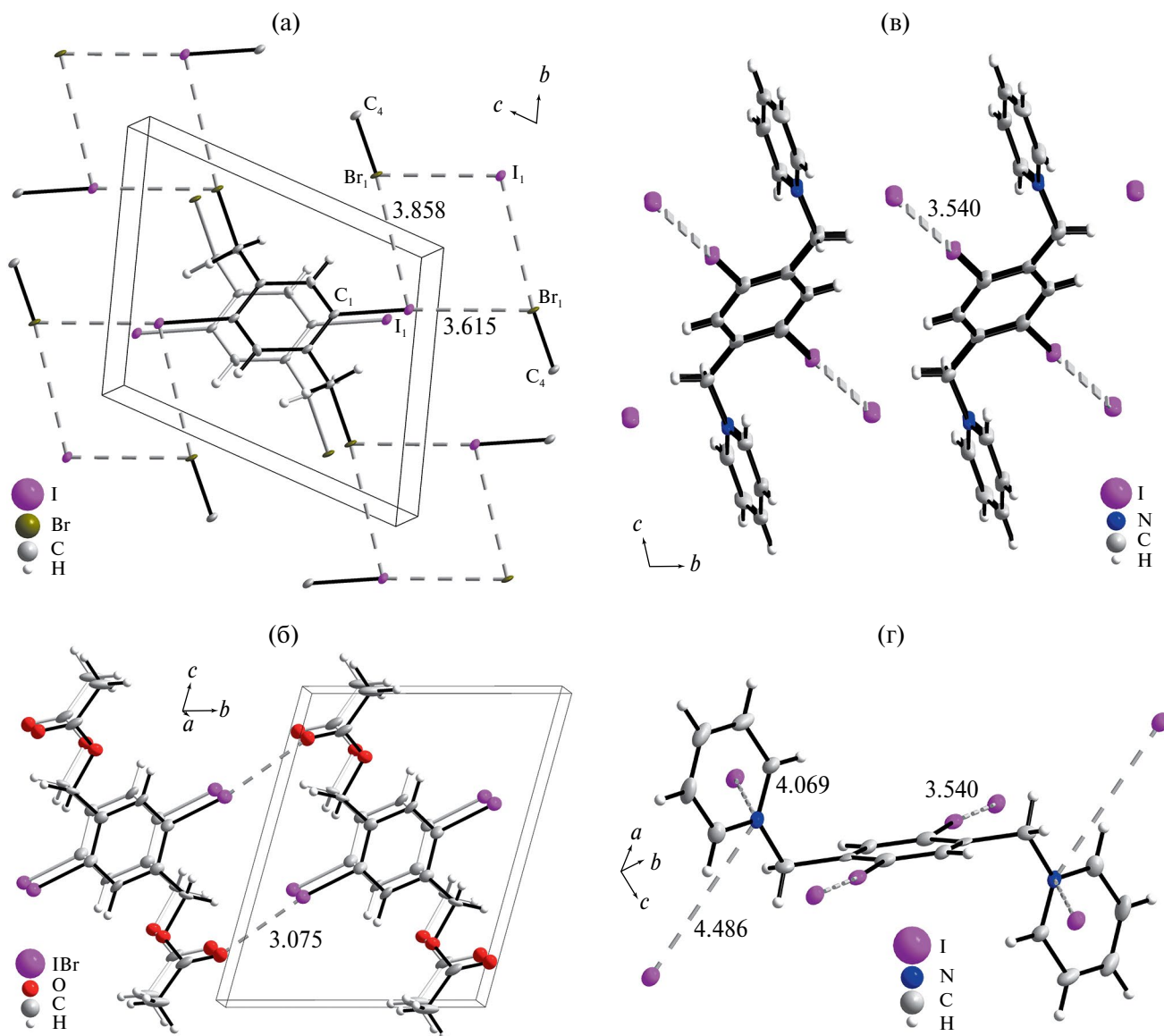


Рис. 1. Фрагмент структур соединений **1** (а), **2** (б) и **3** (в, г). Разорванные линии обозначают галогенные связи, число указывает длину этой связи в ангстремах. Тонкие линии соответствуют кратчайшим расстояниям между анионами йода и положительно заряженными атомами азота.

пиридина при 100°C в течение суток и медленно охлаждая. Были получены бесцветные кристаллы с выходом 28%. Кристаллы **3** перекристаллизовывали из диметилформамида. ИК-спектр: 3073, 3048, 3030, 3007, 2928, 2850, 1628, 1580, 1501, 1483, 1443, 1422, 1375, 1354, 1267, 1213, 1165, 1016, 856, 818, 781, 754, 677, 604, 488, 442 cm^{-1} .

Исследование структуры провели с использованием монокристалльного дифрактометра Rigaku XtaLab Synergy-S с детектором HyPix-6000HE (излучение $\text{CuK}\alpha$). Первичная обработка экспериментальных данных и ввод поправки на поглощение выполнены с помощью пакета программ

CrysAlisPro (Agilent Technologies) [18]. Структура решена с использованием программ Olex2 [19], SHELXT [20] и уточнена в анизотропном приближении параметров смещений всех атомов, кроме водорода, с помощью программы SHELXL [21]. Положения атомов водорода уточняли с использованием модели “наездника”.

Кристаллографические параметры и данные дифракционных экспериментов приведены в табл. 1. Структуры **1**, **2** и **3** депонированы в банк структурных данных Кембриджского кристаллографического центра (CCDC №2237273, 2240095 и 2263086). Термический анализ был

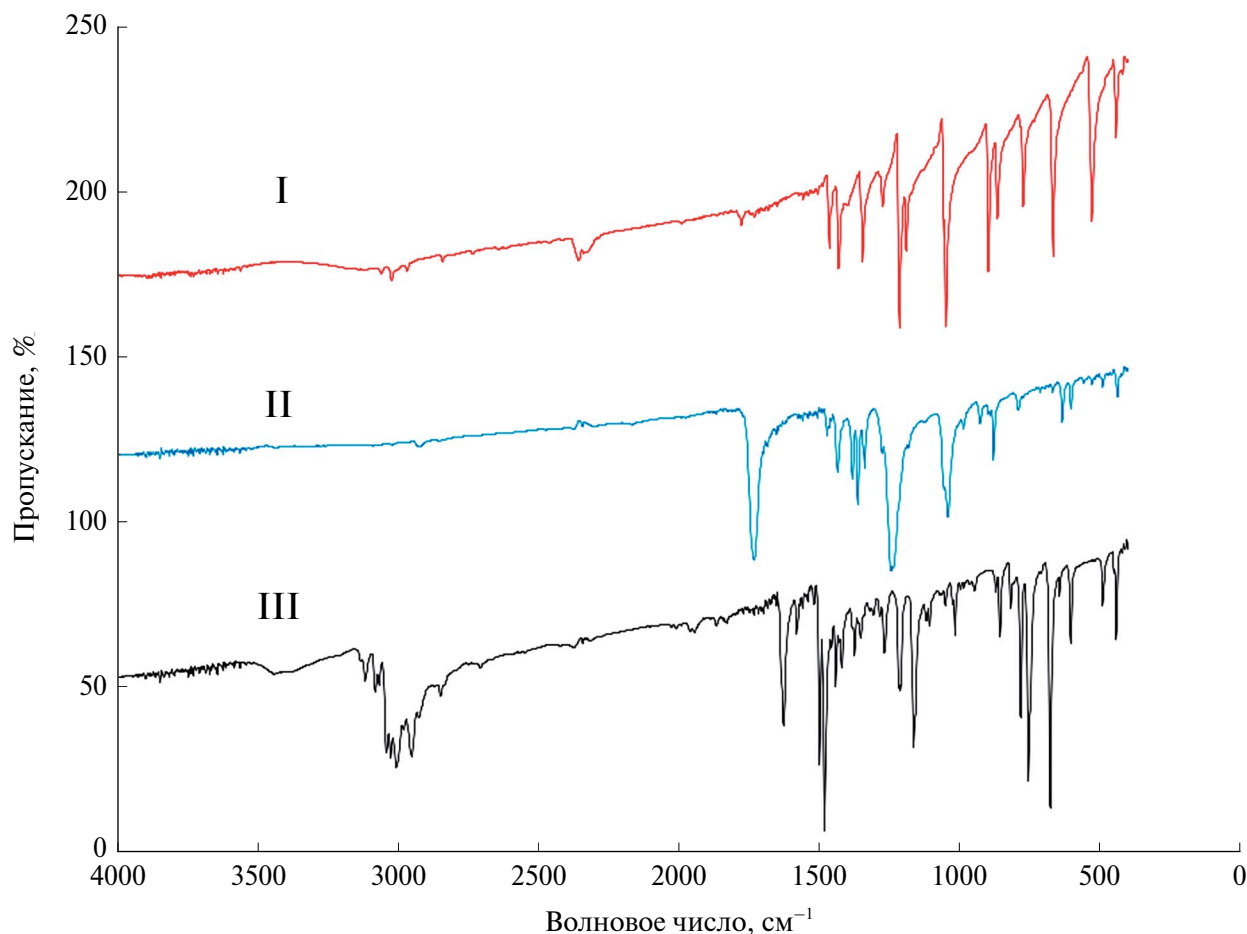


Рис. 2. ИК-спектры соединений 1 (I), 2 (II), 3 (III).

выполнен с использованием Netzsch STA 449F1 Jupiter в атмосфере аргона при скорости нагревания 10°C/мин. Результаты измерений методами дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрии (ТГ) показаны на рис. 3–5. ИК-спектры соединений 1–3 записывали на ИК-спектрометре Shimadzu IR Affinity-1S в таблетке KBr в области 4000–400 см⁻¹.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Соединения 1–3, а также химические реакции, с помощью которых они были синтезированы, показаны на схеме 1.

Все три структуры имеют общие черты – стопочную упаковку молекул и галогенные связи (рис. 1), что отличает их от структуры прекурсора – 2,5-дииод-1,4-диметилбензола [9]. В соединении 1 каждый атом галогена образует по две галогенные связи (рис. 1а), а в 2 и 3 – по одной.

Нековалентные взаимодействия вносят значительный вклад в формирование структуры 1.

Атомы брома и йода одновременно выступают и как доноры, и как акцепторы галогенной связи (рис. 1). В структурном фрагменте, в котором донором галогенной связи является йод, угол C₄–Br₁⋯I₁ составляет 96.86°, а угол Br₁⋯I₁–C₁ равен 166.55°. Когда донором галогенной связи является атом брома, углы аналогичных контактов принимают значения: C₁–I₁⋯Br₁ = 81.29°, I₁⋯Br₁–C₄ = 158.85°. Расстояния I⋯Br (3.615 и 3.858 Å) меньше или близки к сумме ван-дер-ваальсовых радиусов, составляющих 1.98 Å для йода и 1.83 Å для брома [22].

Наряду с формированием стопок в 1 и 2 можно выделить слои в 2, поскольку эти молекулы имеют в значительной степени плоскую форму. В 3 форма молекул далека от плоской, поэтому стопки в ней не столь правильные, как в первых двух кристаллах.

Жесткие условия бромирования привели в случае 1 к частичному замещению йода бромом, что в дальнейшем отразилось на составе соединения 3, полученного из 1 (схема 1). Соединение 2 было

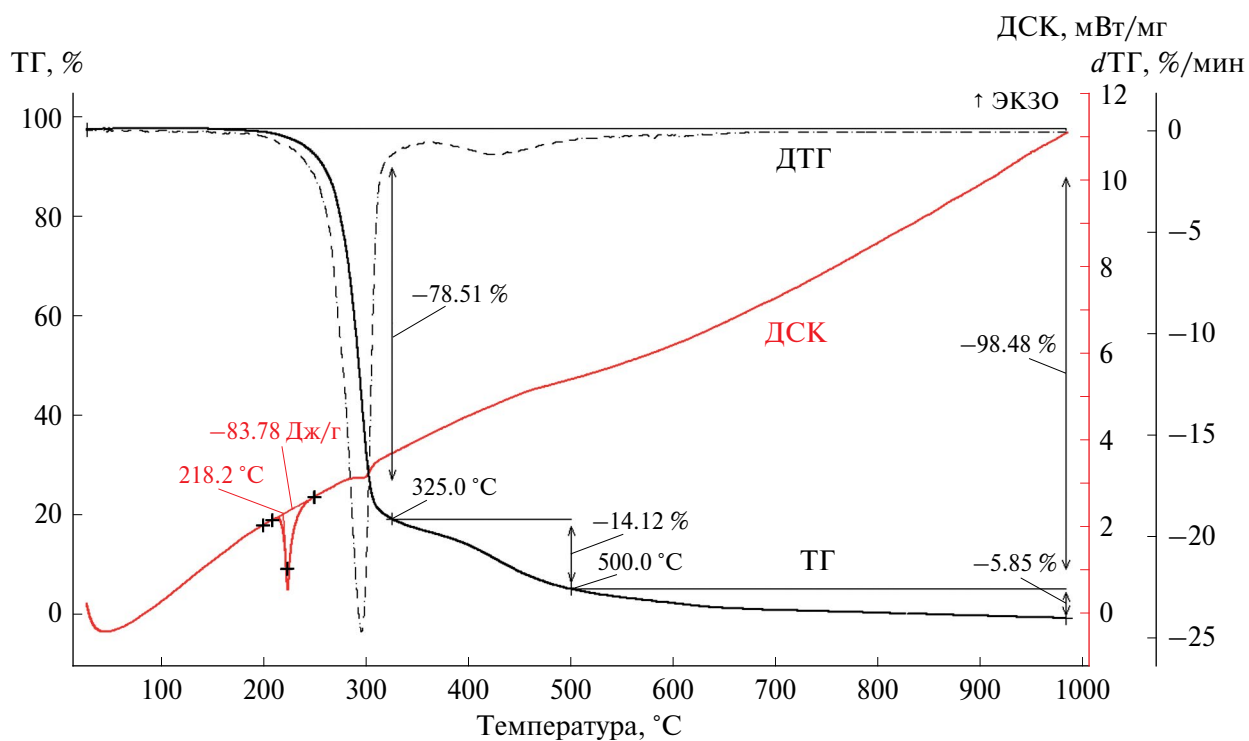


Рис. 3. Термограмма соединения 1.

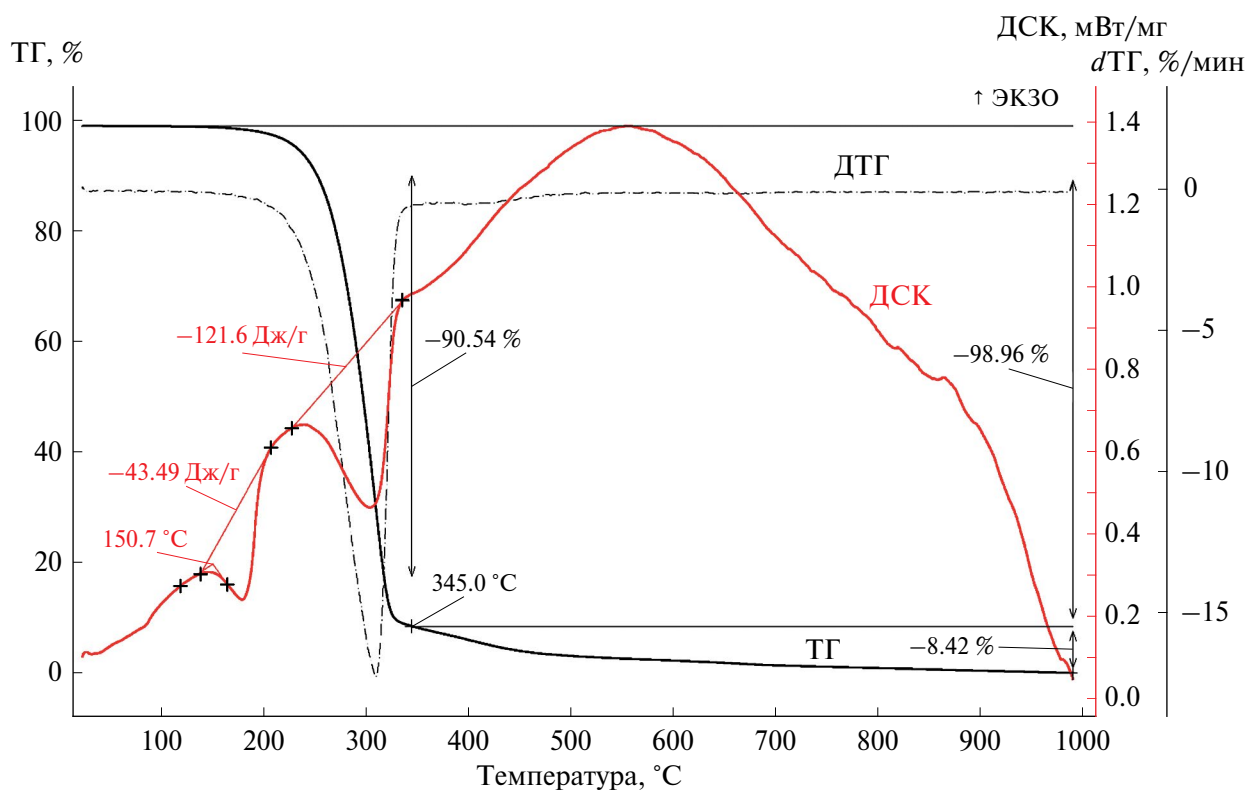


Рис. 4. Термограмма соединения 2.

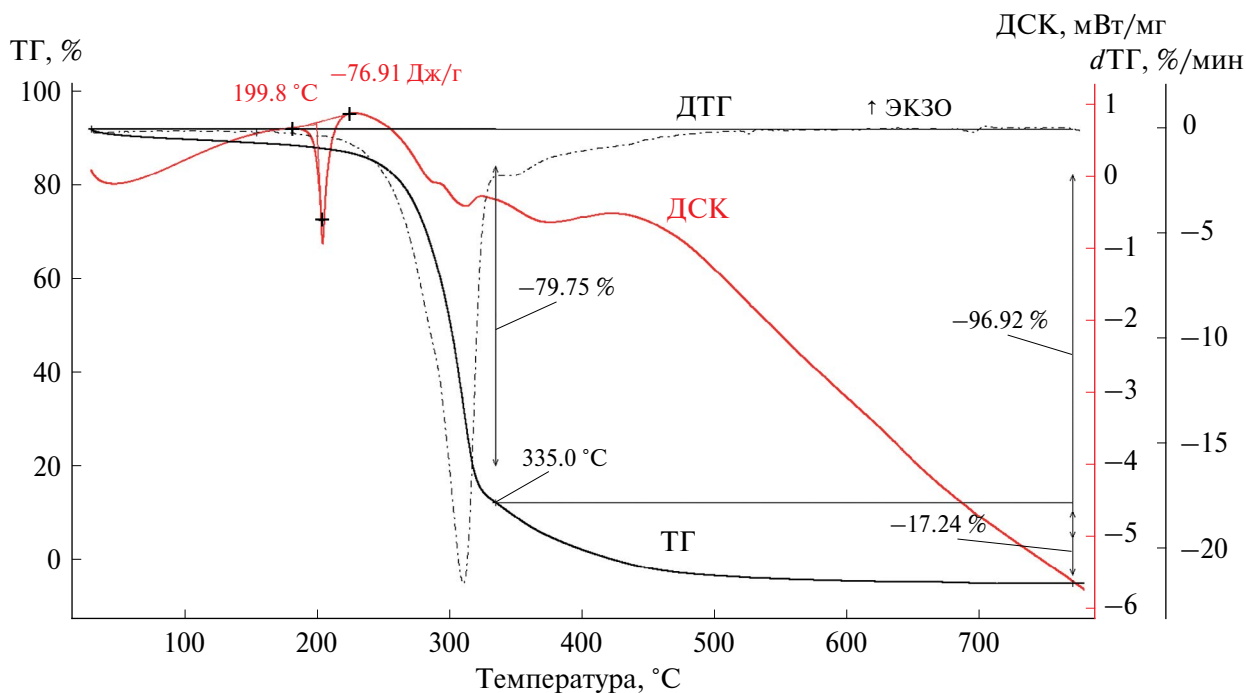


Рис. 5. Термограмма соединения 3.

синтезировано в жестких условиях йодирования, которые привели к обмену четверти атомов йода дииодопараксилола на атомы брома. По-видимому, далее уксусная кислота (ацетат-ион) выступила как нуклеофил и заместила бром в бромметильных группах с образованием соединения 2.

В структуре соединения 2 большую роль играют галогенные связи $I \cdots O$ (рис. 1б). Благодаря этим взаимодействиям соседние молекулы соединяются друг с другом, образуя плоские ленты. Кратчайшие расстояния $I \cdots O$ составляют 3.08 Å, что существенно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов [22]. Угол $O \cdots I - C$ равен 163.46° , угол $C - O \cdots I$ — 152.17° . В структурный мотив соединения 2 большой вклад вносит плоская форма молекул, образующих стопки. Наличие “Alert level B” при проверке CIF может быть вызвано недостаточным качеством представленного для исследования кристаллического образца.

Особенностью соединения 3 является его ионный характер, что делает его хорошо растворимым в воде. Анион йода, с одной стороны, участвует в кулоновском взаимодействии с положительно заряженным атомом азота в дикатине, а с другой стороны, участвует в образовании галогенной связи с атомом йода, связанным с бензольным кольцом (рис. 1в, 1г).

Для более полного исследования соединений 1–3 были изучены их ИК-спектры (рис. 2) и термограммы (рис. 3–5). ИК-спектр соединения 1

(рис. 2) хорошо согласуется с его структурой. Так, полосу около 2847 см^{-1} можно связать с валентными колебаниями протонов метиленовых групп, а 3063 и 3028 см^{-1} — с колебаниями протонов арильных групп. Полосу при 527 см^{-1} можно отнести к валентным колебаниям связи $C - Br$.

В ИК-спектре соединения 2 (рис. 2) полосу около 2851 см^{-1} можно связать с валентными колебаниями протонов метильных групп, а 2926 см^{-1} — с колебаниями протонов метиленовых и арильных групп. Сильную полосу при 1737 см^{-1} можно отнести к валентным колебаниям карбонильных групп, а 1234 см^{-1} — к колебаниям мостиковых атомов кислорода.

ИК-спектр соединения 3 (рис. 2) содержит полосы около 2850 и 2928 см^{-1} , которые можно соотносить с валентными колебаниями протонов метиленовых групп, а 3030 , 3048 и 3073 см^{-1} — с колебаниями протонов арильных групп и пиридинового фрагмента. ИК-спектры соединений 1–3 в областях метиленовых и арильных групп хорошо согласуются между собой и со спектром прекурсора [9].

Термограмма соединения 1 (рис. 3) имеет отчетливый эндотермический пик на кривой ДСК при 218°C , который соответствует плавлению вещества. В интервале $200 - 325^\circ\text{C}$, согласно кривой ТГ, наблюдалась резкая потеря массы ($78.5\text{ мас. \%}$). Вероятно, на данном этапе происходит испарение вещества совместно с гомолитическим разрывом связи $C - I$, что приводит к образованию малых

количеств, предположительно, димерных молекул, которые при 325–500°C также испаряются и подвергаются дальнейшему термолизу с образованием 1.5 мас. % стекловидного углеродного остатка при 990°C. В интервале температур 325–500°C наблюдается потеря массы 14.1 мас. %.

Термограмма соединения **2** (рис. 4) показывает, что при 151°C оно плавится и при дальнейшем нагревании испаряется по достижении 340°C. Размытый фронт пика плавления связан с тем, что в составе кристалла присутствуют одновременно молекулы диiod-, бромiod- и дибром-производных, где, безусловно, доминируют первые и в крайнем меньшинстве последние.

Соединение **3** плавится при 200°C (рис. 5). Наличие ионной связи не привело к увеличению температуры плавления по сравнению с соединением **1**. Вероятно, наличие системы из восьми галогенных связей на каждую молекулу оказывает больший эффект на прочность кристаллической решетки, чем ионная связь между катионом замещенного пиридиния и йодид-анионом. Соединение **3**, как **1** и **2**, испарялось с большой потерей массы (79.8 мас. % в интервале 20–335°C) и с образованием 3.1 мас. % стекловидного углеродного остатка.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Успешно проведен синтез 1,4-ди(бромметил)-2,5-диiodбензола (**1**), диацетата 2,5-диiod-1,4-ди(гидроксиметил)бензола (**2**), бромиды 1,1'-[(2,5-диiodо-1,4-фенилен)бис(метилена)]дипиридиния (**3**). Отмечены особенности кристаллических структур: слоистая упаковка, наличие сети галогенных связей для **1** и **2**. В структурах **1** и **2** формируются стопки, кроме того, в **1** образуются слои, а в **2** — ленты. Форма молекул **3** неплоская, значительный вклад в ориентацию частиц в кристалле вносит ионный характер связи. Соединение **1** плавится при более высокой температуре, чем соединение **3**, имеющее в дополнение к ван-дер-ваальсовым и внутримолекулярным галогенным связям ионные, что может быть обусловлено наличием в соединении **1** большого количества межмолекулярных галогенных связей.

Дифракционные исследования проведены в ресурсном центре “Рентгенодифракционные методы исследования” Научного парка СПбГУ (тема АААА-А19-119091190094-6), термический анализ — в научно-образовательном центре “Нанотехнологии” ЮУрГУ. Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 21-73-20019).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cavallo G., Metrangolo P., Milani R. et al. // Chem. Rev. 2016. V. 116. P. 2478. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00484>
2. Mikhherdov A.S., Novikov A.S., Boyarskiy V.P. et al. // Nature Commun. 2020. V. 11. 2921. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-16748-x>
3. Matveychuk Y.V., Ilkaeva M.V., Vershinina E.A. et al. // J. Mol. Struct. 2016. V. 1119. P. 227. <https://doi.org/10.31857/S0044457X21100202>
4. Yushina I., Tarasova N., Kim D. et al. // Crystals. 2019. V. 9. P. 506. <https://doi.org/10.3390/cryst9100506>
5. Albright E., Cann J., Decken A. et al. // Cryst. Eng. Commun. 2017. V. 19. P. 1024. <https://doi.org/10.1039/C6CE02339H>
6. Baykov S.V., Filimonov S.I., Rozhkov A.V. et al. // Cryst. Growth Des. 2020. V. 20. P. 995.
7. Albietz P.J., Cleary B.P., Paw W. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2001. V. 123. P. 12091. <https://doi.org/10.1021/ja0161271>
8. Albietz P.J., Cleary B.P., Paw W. et al. // Inorg. Chem. 2002. V. 41. P. 2095. <https://doi.org/10.1021/ic025506s>
9. Rajakumar K., Sharutin V.V., Adonin S.A. et al. // J. Struct. Chem. 2022. V. 63. P. 620. <https://doi.org/10.1134/S0022476622040138>
10. Grunder S., Huber R., Horhoiu V. et al. // J. Org. Chem. 2007. V. 72. P. 8337. <https://doi.org/10.1021/jo7013998>
11. Gaefke G., Enkelmann V., Höger S. // Synthesis. 2006. V. 17. P. 2971. <https://doi.org/10.1055/s-2006-942534>
12. Costa A.L., Ferreira L.F., Prata J.V. // J. Polym. Sci. A. Polym. Chem. 2008. V. 46. P. 6477. <https://doi.org/10.1002/pola.22957>
13. Hodecker M., Kozhemyakin Y., Weigold S. et al. // Chem. Eur. J. 2020. V. 26. P. 16990. <https://doi.org/10.1002/chem.202002552>
14. Jordan R.S., Wang Y., McCurdy R.D. et al. // Chem. 2016. V. 1. P. 78. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2016.06.010>
15. Fan Q.-L., Lu S., Lai Y.-H. et al. // Macromolecules. 2003. V. 36. P. 6976. <https://doi.org/10.1021/ma030093f>
16. Nishinaga S., Sawanaka Y., Toyama R. et al. // Chem. Lett. 2018. V. 47. P. 1409. <https://doi.org/10.1246/cl.180644>
17. Horváth D.V., Holczbauer T., Bereczki L. et al. // CrystEngComm. 2018. V. 13. <https://doi.org/10.1039/c8ce00041g>
18. CrysalisPro 1.171.41.103a (Rigaku Oxford Diffraction, 2021).
19. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339. <https://doi.org/10.1107/S0021889808042726>
20. Sheldrick G.M. // Acta Cryst. A. 2015. V. 71. P. 3. <https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>

21. *Sheldrick G.M.* // Acta Cryst. C. 2015. V. 71. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
22. *Mantina M., Chamberlin A.C., Valero R. et al.* // J. Phys. Chem. A. 2009. V. 113. P. 5806.
<https://doi.org/10.1021/jp8111556>

STRUCTURE OF INORGANIC COMPOUNDS HALOGEN BONDS IN DERIVATIVES OF 2,5-DIIOD-1,4-DIMETHYLBENZENE

K. Rajakumar^a, D. A. Zhrebtcov^{a,*}, S. A. Nayfert^a,
A. A. Osipov^{a,**}, S. A. Adonin^{a, b}, D. V. Spiridonova^c

^aSouth Ural State University, Chelyabinsk, Russia

^bA. E. Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry SB RAS, Irkutsk, Russia

^cSt. Petersburg State University, St. Petersburg, Russia

*e-mail: zhrebtcovda@susu.ru

**e-mail: aaosipov@susu.ru

Abstract. The synthesis of 1,4-di(bromomethyl)-2,5-diiodo-benzene (**1**), diacetate of 2,5-diiodo-1,4-di(hydroxymethyl)benzene (**2**) and diiodide of 1,1'-[(2,5-diiodo-1,4-phenylene)bis(methylene)]dipyridinium (**3**) is described and their crystallographic data are given. All three crystal structures are characterized by the stacked packing of planar molecules and the presence of halogen bonds I—Br, I—O, and I—I, respectively. The number of halogen bonds is maximum in compound **1**: two I—Br bonds for each halogen atom. Compounds **2** and **3** contain one halogen bond per halogen atom, but they are significantly shorter than in compound **1**. All crystals were investigated by IR spectroscopy and synchronized thermal analysis. Compound **1**, which has no ionic or hydrogen bonds, melts at a higher temperature than ionic compound **3** (218 and 200°C, respectively) due to the presence of a large number of intermolecular halogen bonds. Compound **2** melts at a lower temperature (151°C), which is characteristic of esters.

УТОЧНЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ЯЧЕЙКИ НА СОВРЕМЕННЫХ МОНОКРИСТАЛЬНЫХ ДИФРАКТОМЕТРАХ. ИЗУЧЕНИЕ АНИЗОТРОПИИ ТЕПЛООВОГО РАСШИРЕНИЯ МОНОКРИСТАЛЛА α - ^{33}S

© 2024 г. П. С. Серебренникова^{1,2,*}, А. В. Панченко¹, Н. Б. Егоров³, С. А. Громилов^{1,2}

¹Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Новосибирск, Россия

²Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

³Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия

*E-mail: serebrennikova@niic.nsc.ru

Поступила в редакцию 16.01.2024 г.

После доработки 01.02.2024; 06.02.2024 г.

Принята к публикации 06.02.2024 г.

Описана методика уточнения параметров элементарной ячейки кристаллов произвольной сингонии на современных монокристалльных дифрактометрах. В основе методики лежит калибровка положения 2D-детектора. Проведено уточнение параметров элементарной ромбической ячейки монокристалла α - ^{33}S . Изучена анизотропия изменения параметров в интервале 90–350 К. Показано, что относительное увеличение параметра a составляет 6.4%. Полученные зависимости аппроксимированы полиномами второй–третьей степени. Абсолютное увеличение объема ячейки составило $138.4 \text{ \AA}^3$, а относительное – 4.3%. Уточнен температурный ход элементов тензора теплового расширения. Коэффициенты теплового расширения α - ^{33}S при комнатной температуре составили: $\alpha_{11} = 15.35 \times 10^{-5}$, $\alpha_{22} = 8.56 \times 10^{-5}$, $\alpha_{33} = 9.12 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$.

DOI: 10.31857/S0023476124040071, EDN: XDAYUD

ВВЕДЕНИЕ

Изучение анизотропии теплового расширения кристаллических фаз предполагает точное измерение параметров их элементарных ячеек. Обычно эту задачу решают, используя дифракцию рентгеновских лучей на поликристаллах при разных температурах. Однако при работе с фазами низших сингоний с постоянными решеток более $10 \text{ \AA}$, с образцами, плохо поддающимися измельчению, при наличии существенной преимущественной ориентации, наконец, при недостаточном объеме образца обеспечить качество дифракционной картины, необходимое для фиксирования малых смещений дифракционных линий в зависимости от температуры, становится сложно. В этих случаях следует переходить к изучению отдельных монокристаллов (конечно, если они доступны). Со времен реализации схемы Бонда [1] этот подход применяется редко, возможно, из-за высоких требований к точности гониометра (1''–5''). Однако при использовании эталонов можно измерять межплоскостные расстояния с относительной ошибкой 7×10^{-5} . В [2–7] был описан ряд методик, ориентированных на использование дифрактометров,

оснащенных 2D-детектором. В основе этих методик лежат следующие этапы: калибровка гониометра с использованием эталонного монокристалла; съемка исследуемого монокристалла и эталона при определенном (неизменном) положении детектора; использование рефлексов с хорошо разделенными дублетами, что позволяет уточнить угловые размеры пикселей детектора; вывод рефлексов типа $h00$ на экваториальную окружность гониометра (далее экватор); нахождение максимумов пиков путем обработки 2D-профилей дифракционных дублетов с выделением K_{02} -составляющей.

При проведении температурных экспериментов этот подход осложнен практически неизбежным “уходом” выбранных рефлексов с экватора. В [7] была описана программа SearchXY-2 θ (может быть получена у авторов), учитывающая такие смещения. Это позволило исследовать температурный ход параметров элементарной ромбической ячейки монокристалла $\text{LiCsMo}_3\text{O}_{10}$ в широком интервале температур с относительной точностью 1×10^{-4} .

Использование трехкружного гониометра накладывает ограничения на выбор рефлексов типа $h00$, что вынуждает использовать и другие

рефлексы и уточнять параметры элементарной ячейки методом наименьших квадратов. В таком варианте методика пригодна для кристаллов любой сингонии. Особо следует отметить, что подготовка образца для стандартного рентгеноструктурного анализа (РСА) не отличается от подготовки образца для предлагаемых методик уточнения параметров элементарной ячейки при использовании одного и того же прибора (длины волны, размера пучка и интенсивности излучения). Таким образом, предлагаемые методы могут использоваться в качестве первого этапа РСА.

Ромбическую модификацию серы (далее α -S) можно рассматривать как рентгенографический эталон, так как параметры ее решетки были определены в [8] на однокристалльном спектрометре с хорошей точностью: $a = 10.4646(1)$, $b = 12.8660(1)$, $c = 24.4860(3)$ Å. Однако необходимо учитывать, что в указанной работе длина волны рентгеновского излучения была приведена не в ангстремах, а в $kX - \lambda = 1.53739kX$ (использована рентгеновская трубка с медным анодом). Во время выхода статьи в 1961 г. общепринятым коэффициентом перехода было значение 1.00202(3). То есть использовалось значение $\lambda \text{CuK}_{\alpha 1} = 1.54050$ Å, которое заметно отличается от принятого в настоящее время 1.5405929(5) Å [9]. Поэтому приведенные в [8] параметры требуют уточнения.

Ранее изменение параметров элементарной ячейки монокристалла α -S было изучено при проведении РСА в интервалах 100–363 [10] и 78–298 К [11]. Отметим, что коэффициент теплового расширения вдоль оси c , рассчитанный по данным [10] при 300 К, составляет $2.17 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, а по данным [11] — $1.05 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, в то время как линейный коэффициент теплового расширения, полученный на поликристаллических образцах, составляет $5.6 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ [12] (при расчетах использована длина волны $\lambda \text{CuK}_{\alpha 1} = 1.54050$ Å) и $2.05 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ (рассчитано по температурным зависимостям параметров [13]). Уточнение графика $c(T)$ позволит использовать его в дальнейшем для контроля температуры при проведении температурных рентгенографических экспериментов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В исследованиях использовали изотоп ^{33}S производства АО “Сибирский химический комбинат” с чистотой 99.4%. Для получения химически чистой серы проводили трехкратную дистилляцию в вакууме с последующей кристаллизацией из толуола по методике [14]. Монокристаллы, пригодные для рентгенографического исследования, были получены при медленном испарении раствора ^{33}S в гексане.

Рентгенографическое исследование монокристаллов α - ^{33}S (линейные размеры менее 100 мкм)

было проведено на дифрактометре Bruker D8 Venture (микрофокусная трубка Incoates I μ S3.0, Mo K_{α} -излучение, монохроматизация и фокусировка с помощью многослойных зеркал Монте-ля, трехкружный гониометр, детектор PHOTON III с разрешением 768×1024 и размером пикселя 135×135 мкм). Прибор оснащен температурной приставкой Cryostream 800 Plus с паспортной стабильностью температуры 0.1 град. На первом этапе для одного из монокристаллов выполнен стандартный РСА при температуре 298 К: $a = 10.4663(3)$, $b = 12.8645(3)$, $c = 24.4814(7)$ Å, $V = 3296.27(15)$ Å³; пр. гр. $Fddd$, $Z = 16$, $\rho_{\text{выч}} = 2.067 \text{ г/см}^3$, $\mu_{\text{выч}} = 2.066 \text{ мм}^{-1}$, $F(000) = 2048.0$, диапазон сбора данных 2θ 5.286° – 56.578° , $D = 50$ мм, измерено 7420 отражений ($-13 \leq h \leq 13$, $-16 \leq k \leq 16$, $-12 \leq l \leq 32$), независимых рефлексов $N_{\text{рефл}}/N_{\text{рефл}} [I > 2\sigma(I)] = 1024/910$, $N_{\text{параметров}} = 37$, S -фактор по $F^2 = 1.048$; $R_1 [I > 2\sigma(I)]/wR_2 [I > 2\sigma(I)] = 0.0208/0.045$, R_1/wR_2 [все данные] = 0.0253/0.0479.

Анализ первичных данных РСА показал относительно невысокую интенсивность рефлексов с межплоскостными расстояниями менее 0.6 Å, поэтому для уточнения параметров ячейки были выбраны наиболее интенсивные отражения с минимальным d : 16 00, 2θ 65.61° ; 0 16 24, 68.27° ; 0040, 70.70° (рис. 1). Рефлекс 0 20 0 попадает в интервал 2θ 65° – 71° , но имеет очень низкую интенсивность, поэтому вместо него использован рефлекс 0 16 24. С учетом диапазона углов 2θ указанных рефлексов было выбрано положение детектора ($D = 109$ мм, $2\theta_D = -70^\circ$), которое далее не изменяли.

Методика “Экватор”. При уточнении параметров элементарных ячеек трех монокристаллов (1, 2 и 3) по методикам [2–7] в качестве внешнего эталона использовали монокристалл Si с $a_{\text{Si}} = 5.430933(12)$ Å [15]. Предварительно все кристаллы были помещены на отдельные гониометрические головки и сцентрированы, это позволило в дальнейшем устанавливать их на гониометр без изменения геометрии съемки.

Для проведения калибровки по методике [7] использовали пять отражений эталона Si: 008, 337, 228, 517, 408. Установочные углы ϕ и ω для их вывода на экваториальную плоскость вычислены по программе APX3 [16]. Запись фреймов проведена путем ω -сканирования в интервале 4° . В результате обработки 2D-профилей функцией Gauss в режиме Multiple Peak (включая $K_{\alpha 2}$ -составляющие) по программе Origin [17] были определены координаты максимумов. С помощью аналогичной процедуры изучены выбранные рефлексы для трех исследуемых монокристаллов (1–3) α -S. Профили дублетов показаны на вставках рис. 1. Пример использования методики “Экватор” для уточнения параметра a монокристалла 3 приведен на рис. 2. Результаты вычислений представлены в табл. 1, в скобках даны

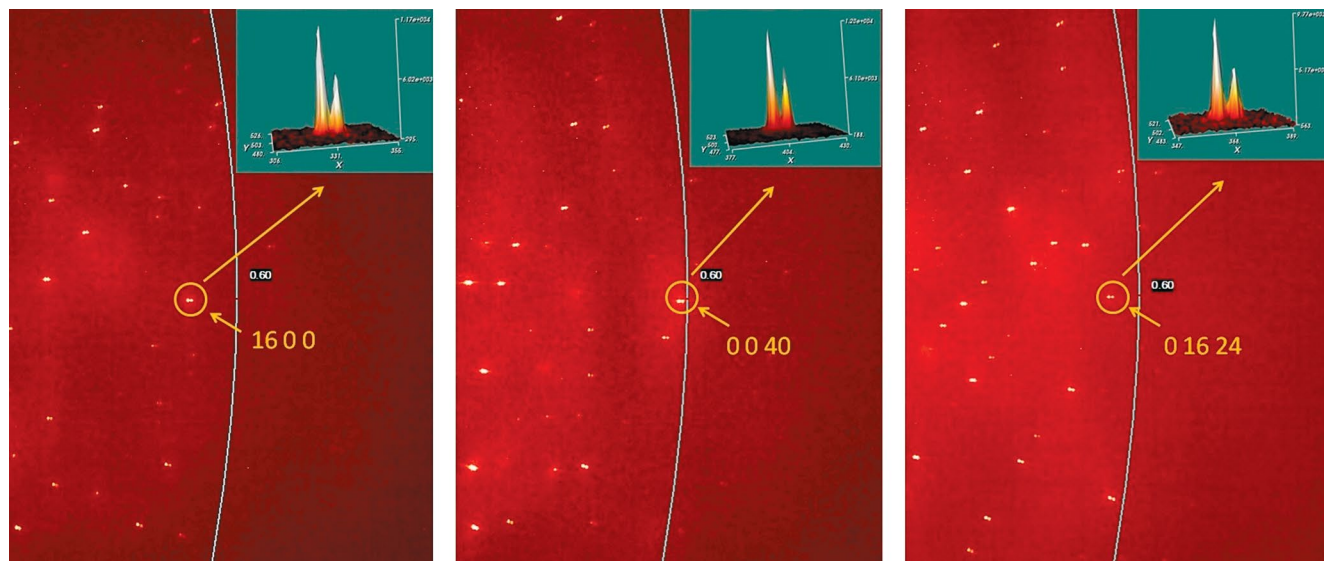


Рис. 1. Дифракционные картины (Bruker D8 Venture, MoK_α -излучение, ω -сканирование в диапазоне 3°) монокристалла α -S в разной ориентации. Рядом с дугами показано ориентировочное значение межплоскостного расстояния. Показаны индексы рефлексов, по которым было проведено уточнение параметров ячейки. На вставках представлены профили дублетов.

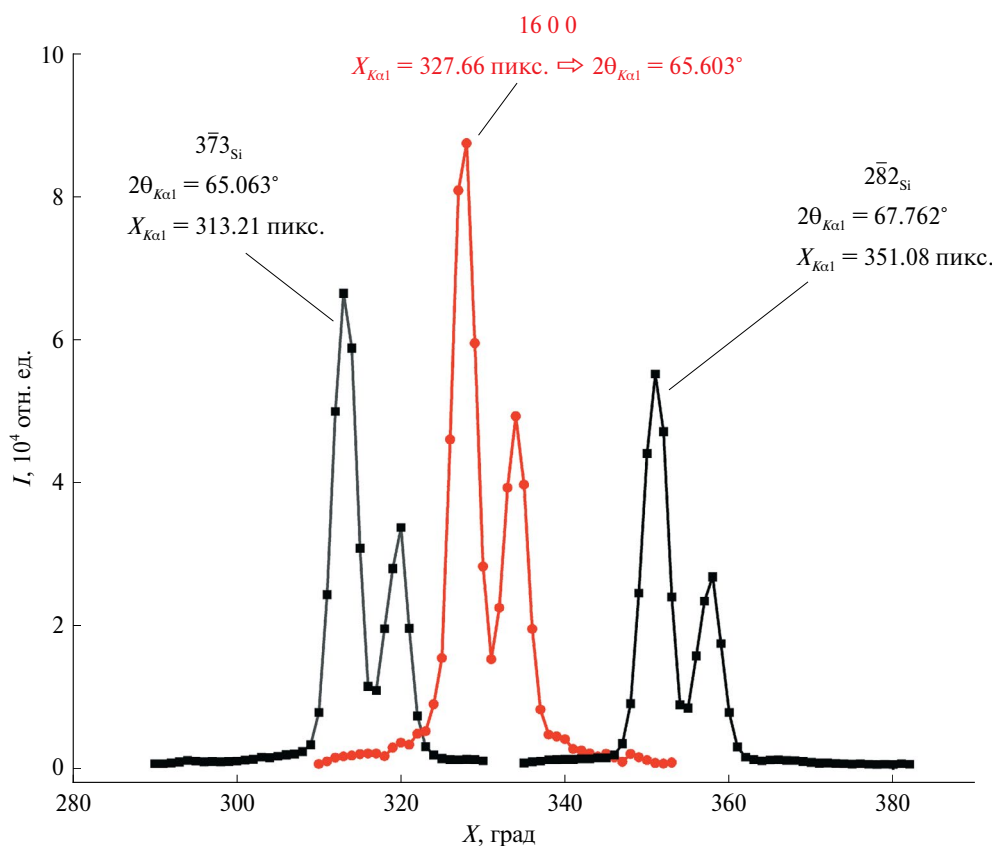


Рис. 2. Процесс уточнения параметров элементарной ячейки монокристалла α -S при комнатной температуре по методике “Экватор”. Жирными линиями показаны плоские сечения двумерных профилей и X-координаты максимумов двух рефлексов внешнего эталона. Отношение $\Delta 2\theta/\Delta X$ определяет угловой размер пикселя γ и позволяет рассчитать угловое положение $K_{\alpha 1}$ -составляющей рефлекса 16 0 0.

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки α -S при 300 K

Методика	a , Å	b , Å	c , Å
Литературные данные			
Однокристалльный спектрометр [8]	10.4653(1)	12.8669(1)	24.4876(3)
Δ	–0.006	–0.009	–0.002
РСА* [10]	10.4672(1)	12.8676(3)	24.5015(3)
РСА* [11]	10.4633(17)	12.8786(23)	24.4784(45)
Поликристалл* [12]	10.4703	12.8530	24.5233
Δ	–0.001	–0.023	0.033
Поликристалл* [13]	10.4925(4)	12.9022(5)	24.559(1)
Δ	0.022	0.026	–0.069
Диапазон значений	0.0253	0.0492	0.0806
Настоящая работа			
РСА, 2*	10.4663(3)	12.8645(3)	24.4814(7)
Δ	0.005	0.012	0.009
МНК, 2*	10.4680(6)	12.8732(4)	24.4930(7)
Δ	–0.001	–0.003	0.003
“Экватор”, 1	10.469(1)	12.878(3)	24.492(3)
Δ	–0.002	0.002	0.002
“Экватор”, 2	10.474(1)	12.877(3)	24.492(3)
Δ	0.003	0.001	0.002
“Экватор”, 3	10.469(1)	12.874(3)	24.489(3)
Δ	–0.002	–0.002	–0.001
<“Экватор”>	10.471(1)	12.876(3)	24.490(3)

Примечание. Δ – отклонение параметров ячеек от данных, приведенных в последней строке этой таблицы, и полученных в ходе усреднения по данным методики “Экватор”; * – в скобках даны величины среднеквадратичных отклонений.

погрешности, оцененные исходя из точности гониометра ω 0.005°.

Полная калибровка гониометра. Набор рефлексов по всей площади детектора получен с использованием пяти ω -сканов в интервале $\pm 30^\circ$ от вычисленных значений ω для рефлексов эталона Si: 008, 337, 228, 517, 408. Это позволило набрать кроме рефлексов, выводимых в отражающее положение для методики “Экватор”, суммарно еще около 1000 отражений. Обработку полученных фреймов проводили в пакетном режиме по программе SearchXY-2 θ . В новой версии этой программы усовершенствована работа с “горячими” пикселями. Раньше пики, на профиль которых попадал такой пиксель, не участвовали в калибровке (отбраковывался программой). В текущем варианте программа присваивает пику рассчитанную среднюю интенсивность окружающих его восьми пикселей и далее работает с ним как с обычным отражением. Также в текущую версию добавлена функция для отбраковки рефлексов, не полностью вошедших в интервал съемки: для каждой из проведенных дифракционных дуг программа рассчитывает максимальное значение интенсивности $I_{\max}$ и не учитывает рефлексы,

интенсивность которых меньше некоторой доли $I_{\max}$, задаваемой пользователем. В окончательном расчете были задействованы 794 рефлекса, расположенных на 22 дугах (при проведении калибровки использовали только $K_{\alpha 1}$ -составляющие). Калибровочные дуги с наложенными на них рефлексами Si изображены на рис. 3. Среднее абсолютное отклонение экспериментальных дифракционных линий от уточненных положений теоретических дуг $\langle |\Delta 2\theta| \rangle$ составило 0.005°. Критерий качества проведенной калибровки согласно [7] $Q_c = 176$. Полученные характеристики положения детектора (согласно [18]): $\text{Poni1} = 518.58$ пикс., $\text{Poni2} = 388.58$ пикс. (координаты центра ортогональной проекции образца на плоскость детектора); $D = 108.72$ мм (расстояние от центра образца до точки Poni1,2); $\text{Rot1} = 69.93^\circ$, $\text{Rot2} = -0.43^\circ$, $\text{Rot3} = (2.61 \times 10^{-8})^\circ$ (углы наклона плоскости детектора).

Уточнение параметров элементарных ячеек методом наименьших квадратов (МНК) проведено для кристалла 2. Достаточное количество рефлексов было получено в трех сериях ω -сканов (при произвольных углах ϕ и ω) с шагом 3° . Индексы hkl были приписаны рефлексам с помощью программы



Рис. 3. Результат калибровки положения детектора $D = 109$ мм, $2\theta_D = -70^\circ$ дифрактометра Bruker D8 Venture по результатам съемки внешнего эталона Si. Использована программа SearchXY-2 θ . Показаны только $K_{\alpha 1}$ -составляющие рефлексов, задействованные в итоговом уточнении положения детектора.

APEX3 (режим Cursor Position) с использованием предварительно определенной матрицы ориентации кристалла. Координаты максимумов определены по программе Origin [17] в результате обработки полученных дублетов функцией 2D-Gauss, а значения углов 2θ — по программе SearchXY-2 θ (использованы результаты проведенной полной калибровки гониометра). Параметры уточнены МНК по 26 рефлексам в диапазоне углов дифракции 59° – 60° . Полученные значения представлены в табл. 1.

Температурные эксперименты. Результаты проведенных калибровок гониометра использовали при определении углов 2θ в ходе температурных экспериментов на кристаллах 2 и 3. Для кристалла 2 была изучена только зависимость $c(T)$ в интервале 100–350 К. Результаты изменения $c(T)$ представлены на рис. 5. Изменение всех трех параметров ромбической элементарной ячейки кристалла 3 изучено в интервале 90–350 К (табл. 2, рис. 4). Результаты представлены на рис. 5 в сравнении с литературными данными.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Измерение параметров ячейки при 300 К. В табл. 1 для сравнения даны параметры элементарной ячейки трех монокристаллов α -S, полученные по разным методикам в настоящей работе, и литературные данные. Можно ожидать, что наиболее точно параметры α -S были определены в [8] по схеме Бонда, однако существует неопределенность, связанная с использованной при вычислениях длиной волны $\lambda_{\text{CuK}_{\alpha 1}} = 1.540496$ Å. В табл. 1 приведены параметры, пересчитанные для рекомендованной в [9] длины волны $\lambda_{\text{CuK}_{\alpha 1}} = 1.5405929$ Å (эта же процедура проведена для данных [12]). В настоящих экспериментах использовали трубку с молибденовым анодом и, соответственно, рекомендованное значение $\lambda_{\text{MoK}_{\alpha 1}} = 0.70931715$ Å. В целом разброс параметров, представленных в литературе, составляет $\Delta a = 0.0253$, $\Delta b = 0.0492$, $\Delta c = 0.0806$ Å, что заметно превышает заявленные точности измерений. Видно, что данные, полученные на монокристаллах, достаточно хорошо совпадают между собой, а параметры, определенные на поликристаллах, демонстрируют максимальные отклонения.

Основная проблема уточнения параметров ячейки α -S связана с относительно невысокой интенсивностью рефлексов, соответствующих межплоскостным расстояниям менее 0.6 Å (рис. 1). Тем не менее использованные для уточнения рефлекссы разрешены достаточно хорошо: на вставке рис. 1 показаны профили дублетов, выведенных на экваториальную окружность гониометра. Такие профили описываются суммой двух функций Гаусса (в экспериментах погрешность таких аппроксимаций не превышала 0.02 пикс.), что позволяет вместе с данными для эталона провести измерения по методике “Экватор” [7]. Параметры ячейки трех изученных кристаллов приведены в табл. 1. Разброс параметров, полученных этим методом, составляет $\Delta a = 0.006$, $\Delta b = 0.007$, $\Delta c = 0.004$ Å, т.е. для параметра a он оказывается больше допустимого (определенного с учетом погрешности) в 3 раза. Такой результат может быть связан с некоторыми неучтенными погрешностями эксперимента, однако полученный разброс значений все равно оказывается почти на порядок меньше по сравнению с другими методами. С учетом этого факта и доказанной ранее [5, 7] эффективности методики “Экватор” наиболее точными среди приведенных в табл. 1 можно считать усредненные параметры, полученные с ее помощью, а также данные [8]. При сравнении видно, что наибольшее отклонение 0.009 Å демонстрирует параметр b . Относительно большая ошибка его определения связана с использованием рефлекса с индексами 01624, что предполагает наложение ошибки измерения параметра c [7]. Дальнейшее повышение точности измерения параметров ячейки монокристаллов α -S

Таблица 2. Изменение параметров элементарной ромбической ячейки α-S в интервале 90–350 К

T, К	X, пикс.	Y, пикс.	“Экватор”		Полная калибровка	
			2θ _{выч} , град	a, b, c, Å	2θ _{выч} , град	a, b, c, Å
1600						
90	340.89	508.51	66.582	10.338	66.578	10.339
125	338.87	508.27	66.439	10.358	66.435	10.358
150	337.29	507.96	66.327	10.373	66.323	10.374
175	335.99	507.18	66.234	10.386	66.232	10.387
200	334.55	506.85	66.132	10.400	66.130	10.401
225	333.04	506.45	66.025	10.415	66.023	10.416
250	331.34	505.67	65.904	10.432	65.903	10.432
275	329.53	505.67	65.776	10.450	65.775	10.451
300	327.65	505.77	65.643	10.469	65.642	10.469
325	325.77	505.91	65.509	10.488	65.509	10.488
350	323.66	503.31	65.360	10.509	65.361	10.509
01624						
90	377.44	509.95	69.176	12.683	69.174	12.683
125	375.69	509.35	69.092	12.710	69.050	12.710
150	374.33	508.95	68.955	12.731	68.953	12.731
175	372.86	508.63	68.850	12.753	68.849	12.753
200	371.37	508.33	68.744	12.775	68.743	12.775
225	369.89	507.52	68.639	12.798	68.638	12.797
250	368.28	507.06	68.524	12.823	68.524	12.823
275	366.72	506.16	68.413	12.848	68.414	12.847
300	365.06	505.21	68.295	12.874	68.296	12.873
325	363.33	504.1	68.171	12.903	68.174	12.902
350	361.47	491.61	68.039	12.934	68.052	12.930
0040						
90	406.22	502.52	71.228	24.362	71.225	24.363
125	405.37	503.1	71.168	24.379	71.164	24.381
150	404.73	503.49	71.123	24.393	71.119	24.394
175	404.02	503.86	71.073	24.408	71.068	24.409
200	403.18	504.12	71.014	24.426	71.008	24.427
225	402.42	505.2	70.960	24.442	70.953	24.444
250	401.68	507.06	70.908	24.457	70.900	24.460
275	400.94	504.27	70.855	24.473	70.849	24.475
300	400.19	504.45	70.803	24.489	70.795	24.491
325	399.54	504.77	70.757	24.503	70.749	24.505
350	398.82	503.31	70.706	24.518	70.698	24.520

на использованном приборе возможно лишь при переходе к отражениям при больших 2θ, что предполагает существенное увеличение времени эксперимента. Другой вариант – определение положения множества рефлексов и использование для уточнения параметров МНК.

Параметры элементарной ячейки, полученные МНК, отличаются от усредненных параметров, определенных методом “Экватор” (среднее значение в табл. 1), на Δa = –0.001, Δb = –0.003, Δc = 0.003 Å. От данных, полученных на однокристальном спектрометре, они отличаются на

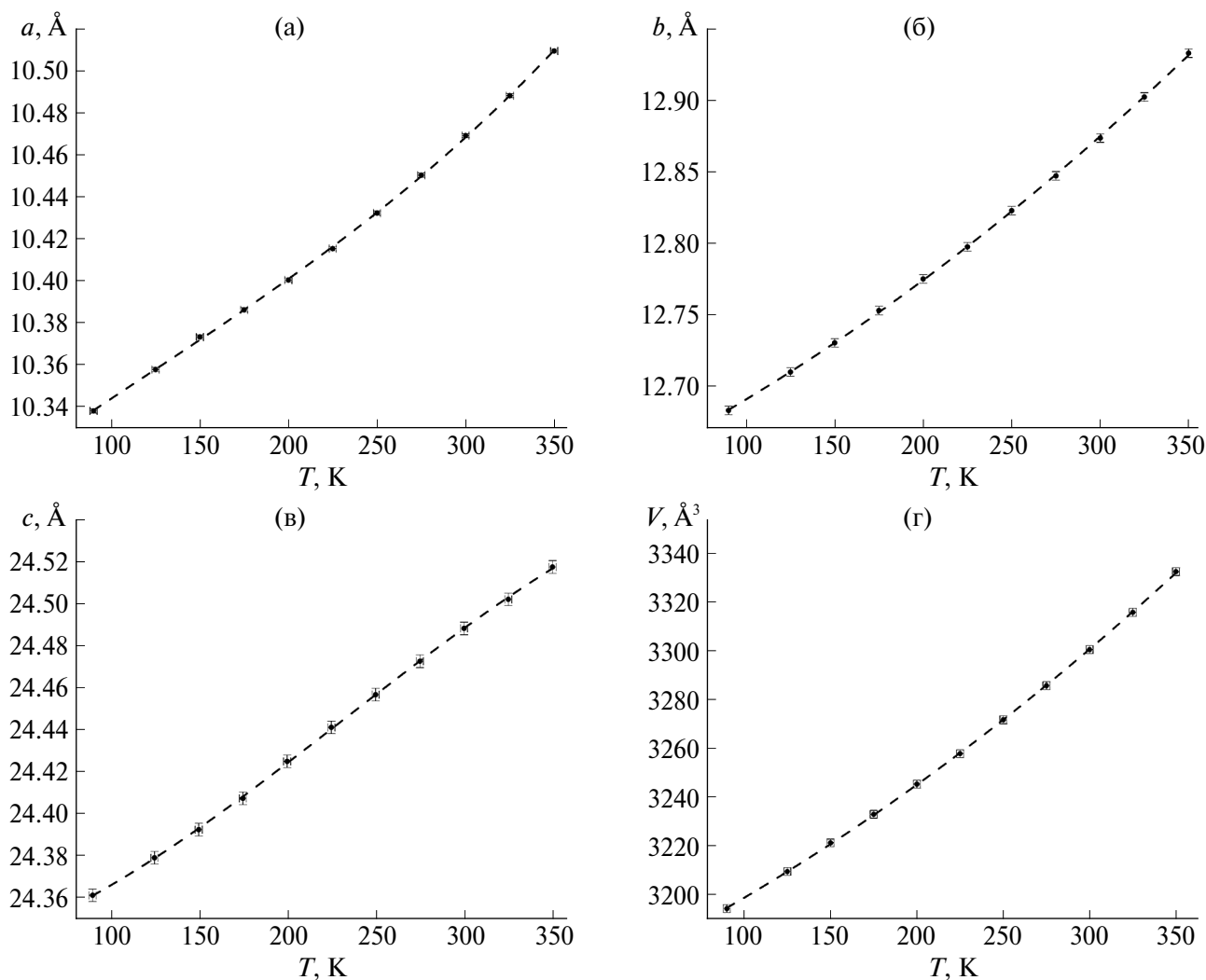


Рис. 4. Экспериментальные температурные зависимости параметров и объема элементарной ячейки монокристалла **3** α -S, построенные по методике “Экватор”, и результат их аппроксимации полиномами.

$\Delta a = 0.003$, $\Delta b = 0.006$, $\Delta c = -0.005$ Å. Среднеквадратичное отклонение, приведенное в табл. 1 в качестве погрешности определения параметров МНК, отражает только случайную погрешность. Для оценки возможной систематической погрешности можно использовать паспортную точность гониометра ω 0.005° (напомним, что положение детектора во всех экспериментах не менялось). В задействованном диапазоне углов она составляет $\Delta d/d = 1.5 \times 10^{-4}$, что соответствует: $\Delta a \approx \Delta b \approx 0.002$, $\Delta c \approx 0.004$ Å. Параметры элементарной ячейки, определенные МНК и полученные методом “Экватор”, хорошо укладываются в данный диапазон. Основным недостатком МНК состоит в том, что обработка (определение координат) большого количества пиков для его успешной реализации занимает довольно много времени. Однако для кристаллов низших сингоний и/или при

использовании гониометра с меньшим количеством степеней свободы данный метод может оказаться единственно возможным.

Отметим, что отклонения параметра c (представляющего наибольший интерес), полученные в [8], а также результатов <“Экватор”> и МНК не превышают 0.003 Å (табл. 1).

Температурные эксперименты. Кристалл **2** изучали в диапазоне 90–350 К. В табл. 2 представлены результаты нахождения максимумов рефлексов (программа SearchXY-2 θ) при разных температурах. Переход к углам 2θ проведен двумя способами: по методике “Экватор” (рис. 4, смещение рефлекса по Y не учитывали) и по программе SearchXY-2 θ (полная калибровка положения детектора, учет смещения пика по Y). В табл. 2 представлены обе полученные температурные зависимости параметров

ячейки. Видно, что значения совпадают в пределах погрешности измерений. Максимальные отличия составили: $\Delta a_{\max} = 5 \times 10^{-4}$, $\Delta b_{\max} = 4 \times 10^{-3}$, $\Delta c_{\max} = 3 \times 10^{-3}$ Å.

Сравнивая зависимости $c(T)$, построенные по [10–13] и данным настоящей работы (рис. 5), можно отметить заметную разницу результатов, полученных на поликристаллах [12, 13], и данных РСА монокристаллов [11]. Изученное в настоящей работе поведение параметра c в пределах погрешности экспериментов для кристаллов 2 и 3 практически не отличается, и также хорошо соответствует результатам, полученным ранее [10]. В изученном интервале температур $\Delta a/a_{90\text{K}} = 1.6$, $\Delta b/b_{90\text{K}} = 2.0$ и $\Delta c/c_{90\text{K}} = 6.4\%$. Абсолютное увеличение объема элементарной ячейки — 138.3 Å^3 , относительное — $\Delta V/V_{90\text{K}} = 4.3\%$.

Полученные температурные зависимости параметров a и c были аппроксимированы полиномами третьей степени, температурное поведение параметра b наилучшим образом удалось описать полиномом второй степени:

$$\begin{aligned} a(T) &= 10.285(5) + 6.4(8) \times 10^{-4}T - \\ &\quad - 7(3) \times 10^{-7}T^2 + 2.1(6) \times 10^{-9}T^3; \\ b(T) &= 12.625(2) + 5.8(2) \times \\ &\quad \times 10^{-4}T - 8.7(5) \times 10^{-7}T^2; \\ c(T) &= 24.333(5) + 1.5(8) \times 10^{-4}T + \\ &\quad + 2.1(4) \times 10^{-6}T^2 - 3.1(5) \times 10^{-9}T^3; \\ V(T) &= 3162.6(8) + \\ &\quad + 0.326(7)T + 4.6(2) \times 10^{-4}T^2. \end{aligned}$$

На рис. 6 представлены вид тензора теплового расширения, рассчитанный по программе TEV [19], и температурный ход коэффициентов теплового расширения в главных кристаллографических направлениях. Коэффициент теплового расширения вдоль оси c составил $9.12 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ при комнатной температуре, что достаточно сильно отличается от всех данных, приведенных в литературе. Наиболее близким оказалось значение [12] ($5.6 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$), рассчитанное в результате отслеживания смещения отдельных рефлексов поликристалла α -S при изменении температуры с введением поправки на внутренний эталон. В [12] не удалось выделить “чистые” рефлексы для независимого определения параметров a , b и c , а измерения проводились при малых углах дифракции ($\sim 26^\circ$ на медном излучении), что в совокупности могло привести к достаточно большой погрешности измерения параметров ячейки и коэффициентов теплового расширения.

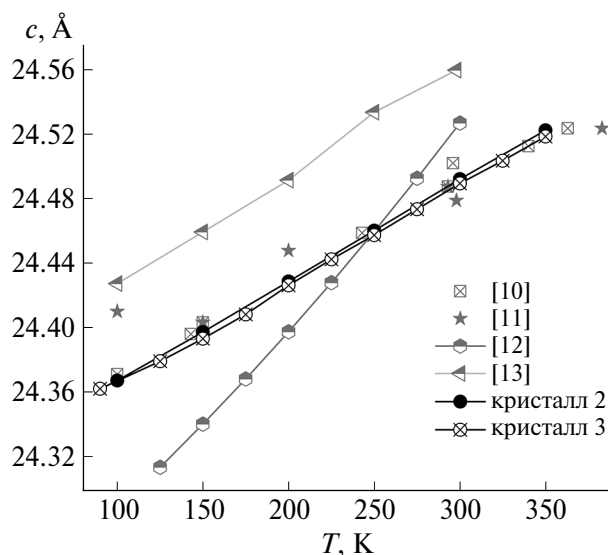


Рис. 5. Зависимости параметра c элементарной ячейки α -S от температуры по данным разных источников.

При определении температурного поведения параметров ячеек монокристаллов по методике “Экватор” существенная погрешность измерений может быть связана с постепенным смещением наблюдаемого рефлекса по оси Y , поскольку в рамках этой методики калибруется только экваториальная окружность гониометра. Из табл. 2 видно, что разница значений координат Y исследуемых рефлексов в начальных и конечных температурных точках, как правило, не превосходит 6 пикс. — скачкообразное изменение Y на более чем 10 пикс. наблюдается только для рефлекса 01624 при переходе от 325 до 350 К. Для оценки реальной погрешности измерения, возникающей вследствие таких отклонений, требуется проводить эксперименты по определению параметров ячеек эталонных кристаллов, последовательно выводя рефлексы на разную высоту относительно некоторых, принятых за референсные, и сравнивать получаемые параметры с теоретическими. В ходе работы эта процедура не проводилась, однако судить о допустимости смещений по оси Y на 5–10 пикс. можно исходя из совпадения полученных параметров в пределах погрешности измерений с результатами расчета программы SearchXY-20, нечувствительной к положению рефлексов на плоскости детектора. Таким образом, в ряде случаев не требуется проводить полную калибровку положения детектора и для проведения расчетов можно ограничиться съемкой одного–двух рефлексов эталона. Все необходимые расчеты выполняет программа Origin или аналоги.

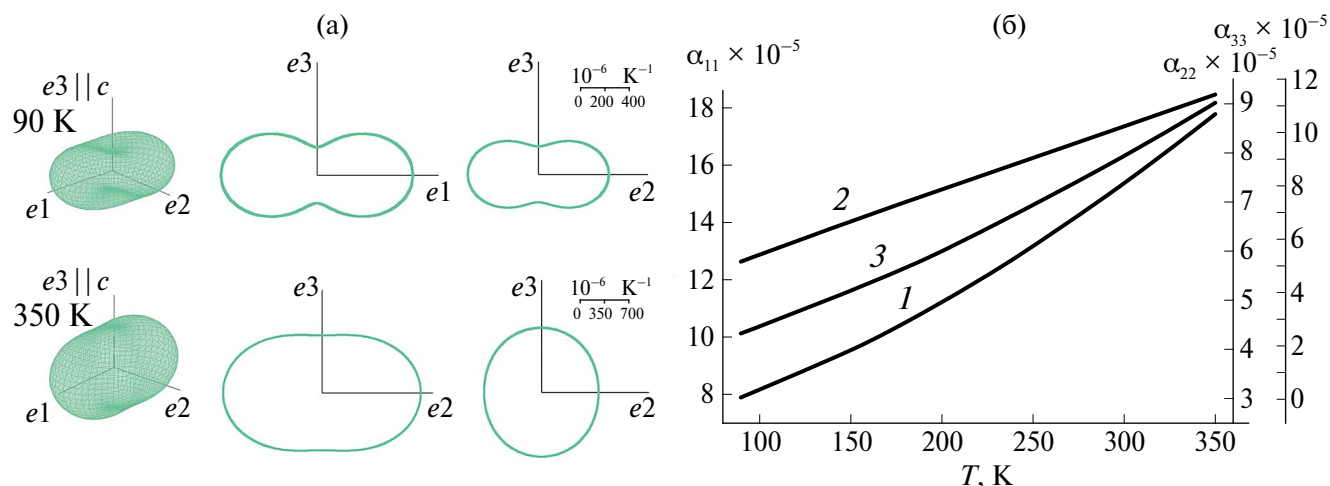


Рис. 6. Вид тензора теплового расширения α -S (а) и зависимость его элементов α_{11} (1), α_{22} (2), α_{33} (3) от температуры (б).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Уточнение параметров элементарных ячеек трех монокристаллов α - ^{33}S проведено с использованием двух методик — “Экватор” [2–7] и в результате полной калибровки детектора с помощью программы SearchXY-2 θ и последующего уточнения МНК. Показано, что в первом случае разброс параметров трех изученных монокристаллов составляет $\Delta a = 0.006$, $\Delta b = 0.007$, $\Delta c = 0.004$ Å при усредненных значениях $a = 10.471(1)$, $b = 12.876(3)$, $c = 24.490(3)$ Å. Отличия этих значений от результатов МНК составляют $\Delta a = -0.001$, $\Delta b = -0.003$, $\Delta c = 0.003$ Å. Такая точность определения параметров выглядит заметно хуже ошибок РСА, но это “реальная” точность эксперимента, учитывающая наиболее значимые систематические ошибки, о чем свидетельствует повторяемость результатов для трех изученных образцов.

С использованием методики “Экватор” и результатов полной калибровки детектора с помощью программы SearchXY-2 θ проведено уточнение температурного хода параметров ячейки α - ^{33}S в диапазоне 90–350 К. Относительное увеличение параметров a , b и c составляет 1.6, 2.0 и 6.4% соответственно. Абсолютное увеличение объема элементарной ячейки — 138.4 Å³, относительное — 4.3%. Уточнен температурный ход элементов тензора теплового расширения исследуемой фазы. Коэффициенты теплового расширения α - ^{33}S при комнатной температуре составили: $\alpha_{11} = 15.35 \times 10^{-5}$, $\alpha_{22} = 8.56 \times 10^{-5}$, $\alpha_{33} = 9.12 \times 10^{-5}$ К⁻¹. Таким образом, методика введения поправки на внешний эталон позволила получить достоверную информацию о характере изменения параметров элементарной ячейки и проанализировать температурную динамику тензора теплового расширения, которая указывает

на наибольшее изменение именно параметра c . Исследование было проведено на стандартном лабораторном монокристалльном дифрактометре без каких-либо конструктивных изменений.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 121031700313-8) и в рамках программы “Приоритет-2030”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bond W.L. // Acta Cryst. 1960. V. 13. № 10. P. 814. <https://doi.org/10.1107/s0365110x60001941>
2. Серебрянникова П.С., Комаров В.Ю., Сухих А.С. и др. // Журн. структур. химии. 2021. Т. 62. № 5. С. 734. https://doi.org/10.26902/JSC_id72860
3. Громилов С.А. // Журн. структур. химии. 2022. Т. 63. № 6. С. 838. https://doi.org/10.26902/JSC_id94655
4. Панченко А.В., Серебрянникова П.С., Комаров В.Ю. и др. // Журн. структур. химии. 2023. Т. 64. № 8. С. 114114. https://doi.org/10.26902/JSC_id114114
5. Серебрянникова П.С., Громилов С.А. // Журн. структур. химии. 2022. Т. 63. № 11. С. 101790. https://doi.org/10.26902/JSC_id101790
6. Панченко А.В., Сухих А.С., Исаенко Л.И. и др. // Журн. структур. химии. 2022. Т. 63. № 10. С. 99973. https://doi.org/10.26902/JSC_id99973
7. Серебрянникова П.С., Комаров В.Ю., Трифонов А.В. и др. // Журн. структур. химии. 2024. Т. 65. № 1. С. 121273. https://doi.org/10.26902/JSC_id121273

8. Cooper A.S., Bond W.L., Abrahams S.C. // Acta Cryst. 1961. V. 14. № 9. P. 1008.
9. International Tables for Crystallography. Volume H. Powder Diffraction. International Union of Crystallography. Wiley, 2019. 904 p.
10. Громилов С.А., Пирязев Д.А., Егоров Н.Б. и др. // Журн. структур. химии. 2016. Т. 57. № 8. С. 1761. <https://doi.org/10.26902/JSC20160824>
11. Coppens P., Yang Y.W., Blessing R.H. et al. // J. Am. Chem. Soc. 1977. V. 99. P. 760. <https://doi.org/10.1021/ja00445a017>
12. Wallis J., Sigalas I., Hart S. // J. Appl. Cryst. 1986. V. 19. P. 273. <https://doi.org/10.1107/s0021889886089446>
13. George J., Deringer V.L., Wang A. et al. // J. Chem. Phys. 2016. V. 145. № 23. P. 234512. <https://doi.org/10.1063/1.4972068>
14. Андриенко О.С., Егоров Н.Б., Акимов Д.В. и др. // Изв. вузов. Физика. 2015. Т. 58. № 2/2. С. 117.
15. Лисойван В.И. Измерение параметров элементарной ячейки на однокристалльном спектрометре. Новосибирск: Наука, 1982. 126 с.
16. Bruker. AXS Inc. APEX3 V.2019.1–0, SAINT V.8.40A and SADABS-V.2016/2. Bruker Advanced X-ray Solutions, Madison, Wisconsin, USA.
17. OriginPro, Northampton, MA, USA: OriginLab Corporation, Version 2022b.
18. Kieffer J., Wright J.P. // Powder Diffraction. 2013. V. 28. S2. P. 339. <https://doi.org/10.1017/S0885715613000924>
19. Langreiter T., Kahlenberg V. // Crystals. 2015. V. 5. P. 143. <https://doi.org/10.3390/cryst5010143>

STUDY OF THE ANISOTROPY OF α - ^{33}S SINGLE CRYSTAL THERMAL EXPANSION

P. S. Serebrennikova^{a,b,*}, A. V. Panchenko^a, N. B. Egorov^c, S. A. Gromilov^{a,b}

^aNovosibirsk State University, 1 Pirogova str., 630090 Novosibirsk, Russia

^bNikolaev Institute of Inorganic Chemistry Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, 3 Acad. Lavrentiev Ave., 630090 Novosibirsk, Russia

^cTomsk Polytechnic University, 30 Lenina Avenue, 634050 Tomsk, Russia

*e-mail: serebrennikova@niic.nsc.ru

Abstract. A technique for arbitrary symmetry crystals unit cell parameters refining on modern single-crystal diffractometers is described. The technique is based on the 2D detector position calibration. The elementary orthorhombic unit cell parameters of the α - ^{33}S single crystal have been refined. The anisotropy of parameters changes in the range of 90–350 K has been studied. It is shown that the relative increase in parameter c is 6.4%. The obtained dependences are approximated by second–third degree polynomials. The absolute increase in cell volume is 138.4 Å³, and the relative increase is 4.3%. The temperature dependencies of the thermal expansion tensor elements has been refined. The coefficients of α - ^{33}S thermal expansion tensor at the room temperature are: $\alpha_{11} = 15.35 \times 10^{-5}$, $\alpha_{22} = 8.56 \times 10^{-5}$, $\alpha_{33} = 9.12 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$.

ИНДУЦИРОВАНИЕ ВЯЗКИХ МОД РАЗРУШЕНИЯ ЛЬДА И РАДИКАЛЬНОЕ ПОВЫШЕНИЕ ЭНЕРГОЕМКОСТИ ЕГО ДЕСТРУКЦИИ ПУТЕМ ВВЕДЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ДОБАВОК

© 2024 г. Ю. И. Головин^{1,2,*}, В. М. Васюков¹, В. В. Родаев¹, А. А. Самодуров¹, Д. Ю. Головин¹,
А. И. Тюрин^{1,**}, С. С. Разливалова¹, В. М. Бузник^{1,2}

¹Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина, Тамбов, Россия

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

*E-mail: yugolovin@yandex.ru

**E-mail: tyurinaalexander@yandex.ru

Поступила в редакцию 21.09.2023 г.

После доработки 03.11.2023 г.

Принята к публикации 23.11.2023 г.

Низкая прочность и высокая хрупкость льда при всей привлекательности других его свойств ограничивают широкое применение ледовых материалов в качестве строительных в зонах с холодным климатом на Земле (в Арктике, Антарктике, высокогорных районах на всех континентах), а также при планируемом рядом стран создании обитаемых колоний на Луне и Марсе. Экспериментально исследованы возможности увеличения несущей способности и энергоемкости разрушения льда и нанокompозитов на его основе путем введения в их состав добавок поливинилового спирта и наночастиц SiO₂. Изучены концентрационные зависимости эффектов улучшения этих механических характеристик. Установлены принципиальная возможность и количественные закономерности инициирования перехода от хрупкой моды разрушения в чистом льде к вязкой по мере увеличения содержания добавок в ледовых композитах и, как следствие, радикального, на 2–3 порядка величины роста энергоемкости их деструкции.

DOI: 10.31857/S0023476124040087, EDN: XCYVLW

ВВЕДЕНИЕ

Планы интенсификации освоения Арктики и строительства соответствующей инфраструктуры такими странами, как Россия, США, Китай, Канада, Норвегия, стимулируют развитие арктического материаловедения [1, 2]. Дополнительный импульс этим исследованиям придают проекты создания первыми тремя из этих стран обитаемых поселений на Луне и Марсе [3].

В связи с этим остро встает вопрос о местных строительных материалах, поскольку доставлять их с “большой Земли” к местам использования или очень дорого (как в Арктику и Антарктику), или вообще невозможно (как на Луну и Марс).

Одним из таких материалов мог бы быть лед в кристаллической фазе I_h с гексагональной сингонией кристаллической решетки. Он стабилен в широком диапазоне термодинамических условий, на Земле весьма распространен и доступен в Арктике, Антарктике, на высокогорьях, а также на Луне и Марсе [4–6].

Как строительный материал лед обладает рядом достоинств: он может быть получен из возобновляемых местных источников, он экологически безопасен, имеет низкую плотность и легко формуется разными методами. Однако лед, используемый в этом качестве, имеет большие недостатки — низкую прочность и малую вязкость разрушения [7–10]. Последняя примерно на порядок величины ниже, чем у силикатного стекла.

Предложено и испытано много способов упрочнения льда путем введения в его структуру различных добавок — молекул полимера [11–14], микро- и макроволокон и частиц [15–20]. Однако в большинстве случаев рассматривают действие только одного, а не нескольких упрочняющих агентов на структуру и механические свойства получаемых ледовых композитов (ЛК). Например, при введении в лед отходов деревоперерабатывающей промышленности (опилки, стружки и т.п.) в количестве 14 мас. % достигается 3–4-кратное увеличение его прочности, что позволяет использовать такие ЛК в строительстве зданий и инженерных сооружений [21, 22].

Имеющаяся информация о влиянии наночастиц (НЧ) на микроструктуру и свойства ЛК весьма скудна. В недавних публикациях выявлены закономерности влияния НЧ целлюлозы [23] и диоксида кремния [24] на прочность ЛК в диапазоне их содержания от тысячных долей процента до единиц массовых процентов. Показано, что одним из важнейших механизмов упрочнения поликристаллического льда с помощью НЧ является многократное уменьшение размеров его зерен и межкристаллитных трещин [25, 26]. Косвенные данные о влиянии НЧ на зарождение кристаллитов в поликристаллическом льде, их рост и свойства приведены в [27–29].

Еще меньше известно о возможной смене мод и энергоемкости разрушения при модифицировании льда с помощью НЧ. В этой связи можно упомянуть работы [25] и [26]. Последняя из них содержит некоторую количественную информацию о росте неупругой деформации $\Delta\epsilon_p$ и удельной работе разрушения A при увеличении содержания модификаторов. Энергетические характеристики деформации и разрушения (в частности, помимо названной работы разрушения A вязкость разрушения K_{Ic}) могут играть не меньшую роль в надежности конструкций из льда, чем прочность σ_p , особенно при понижении температуры и повышении скорости нагружения, которые способствуют охрупчиванию льда [8, 9], как и большинства других кристаллических материалов. Особенности перехода от вязкой моды разрушения к хрупкой и обратно при изменении условий нагружения различных тел, содержащих ЛК, например, при их высокоскоростном соударении, пробивании ледовых преград, взрывах и т.п. требуют внимания и изучения с точки зрения управления ими с помощью различных добавок при невозможности изменить другие условия эксплуатации (температуру, нагруженное состояние, скорость нагружения и др.).

Цель исследования – разработка нового подхода к управлению механическими свойствами льда, основанного на совместном введении в него высокомолекулярных соединений и наноразмерных неорганических частиц на примере поливинилового спирта (ПВС) и НЧ SiO_2 ; детальное изучение степени упрочнения и принципиальной возможности индуцирования хрупко-вязкого перехода в ЛК путем увеличения $\Delta\epsilon_p$ и A с помощью введения данных добавок, а также особенности и закономерности этого перехода по мере роста содержания модификаторов во льде.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Приготовление прекурсоров ледовых компози- тов. Для изготовления образцов ЛК использовали раствор ПВС (Aldrich, США) с молярной массой 85–124 кДа и степенью гидролиза выше 99%

в дистиллированной воде. В ряде опытов в этот раствор вводили НЧ SiO_2 (далее просто НЧ) (Aldrich, США) с декларируемым производителем средним размером 10–20 нм. Сначала готовили раствор ПВС с массовой долей полимера $\omega = 7$ мас. %. Для этого растворяли гранулы ПВС в дистиллированной воде при 90°C в течение 1 ч при непрерывном механическом перемешивании, добиваясь их полного растворения и образования прозрачного раствора. Для перемешивания использовали вертикальную мешалку пропеллерного типа. Поскольку ПВС имеет склонность к пленкообразованию, перемешивание раствора продолжали до его остывания до 50°C. Из приготовленного раствора путем отбора проб и их последовательного разбавления дистиллированной водой готовили растворы ПВС с меньшей ω . В итоге была получена широкая гамма растворов ПВС с $\omega = 0.003$ –7 мас. %.

Подобным образом получили еще два набора растворов ПВС с таким же диапазоном концентраций полимера, которые использовали для приготовления гидрозолей, содержащих 0.3 и 3 мас. % НЧ. Для этого соответствующие навески НЧ диспергировали в растворах ПВС при помощи зондового ультразвукового гомогенизатора Vibra-Cell VCX 750 (Sonics & Materials, США). Мощность ультразвукового воздействия, не разогревающего гидрозоли, составляла 100 Вт на частоте 20 кГц. Аналогичным способом были получены гидрозоли с 0.3 и 3 мас. % НЧ без ПВС. Анализ приготовленных гидрозолей с 0.3 и 3 мас. % НЧ, проведенный методом динамического рассеяния света (ДРС), показал доминирование в них частиц с эффективным диаметром $D \sim 40$ нм вне зависимости от массовой доли ПВС ω в этих суспензиях. Это подтверждает то, что повышение концентрации НЧ и ПВС в рассматриваемых гидрозолях не оказывает существенного влияния на процесс агрегации в них коллоидных частиц. Заметим, что характерный размер НЧ в полученных гидрозолях несколько превышал заявленный поставщиком, что может быть обусловлено как их некоторой гигроскопичностью, так и спецификой метода ДРС.

Приготовление ледовых образцов. Для получения образцов чистого льда и ЛК дистиллированную воду, а также мерные порции приготовленных гидрозолей объемом 2.0 см³ заливали в изолированные друг от друга ячейки фторопластовой кюветы с дном толщиной ~ 1 мм. Ячейки кюветы имели размер 10 × 10 × 20 мм³. Расстояние между ячейками составляло 20 мм в обоих направлениях, что предотвращало обмен тепловой энергией между ними и тепловые потоки в латеральном направлении. Количество таких ячеек в кювете было 48 штук. Кювету размещали внутри морозильной камеры на массивной металлической пластине. После заливки образцов кювету теплоизолировали сверху и с боков от атмосферы морозильной

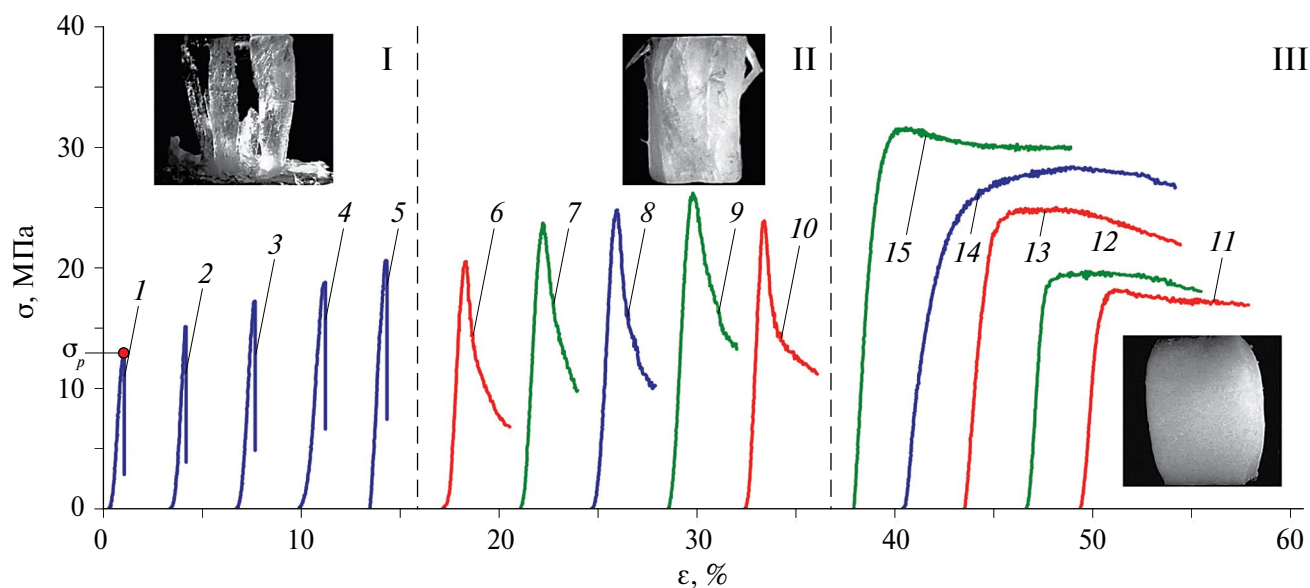


Рис. 1. Типичные σ – ϵ -диаграммы нагружения одноосным сжатием для ЛК с ПВС (1–5, 8), ЛК ПВС + 0.3% SiO_2 (6, 10, 11, 13) и ЛК ПВС + 3% SiO_2 (7, 9, 12, 15) с концентрациями ПВС от 0 до 7 мас. %; 1–5, 8, 14 – концентрации ПВС 0, 0.003, 0.01, 0.03, 0.1, 0.3, 5 мас. % соответственно, 6, 10, 11, 13 – 0, 0.5, 3, 5 мас. % соответственно, 7, 9, 12, 15 – 0, 0.3, 3, 7 мас. % соответственно, σ_p – пиковое напряжение.

камеры толстостенным пенопластовым коробом. Такое техническое решение позволило обеспечить тепловому потоку преимущественное направление сверху вниз в процессе кристаллизации образцов чистого льда и ЛК. Образцы замораживали в течение 48 ч при -15°C . Относительно малые размеры образцов ($10 \times 10 \times 20 \text{ мм}^3$), полученных одновременно в совершенно одинаковых условиях подготовки прекурсоров и заморозки, позволили резко снизить рассеяние результатов и увеличить объем статистических выборок. Всего было синтезировано 480 образцов.

Отметим, что поперечный размер (10 мм) изготавливаемых образцов превышал средний размер зерен в них на 1–2 порядка величины, что позволяло не учитывать влияние внутренних размерных эффектов на результаты механических испытаний образцов.

Микроструктурный анализ образцов чистого льда и ЛК, а также определение размеров зерен, проводили в холодильной камере при температуре окружающего воздуха -15°C с помощью металлографического микроскопа Axio Observer.A1m (Carl Zeiss, Германия), снабженного цифровой камерой и программой анализа изображений. Границы зерен визуализировались благодаря сегрегации примесей на них [30] и тепловому травлению.

Механические испытания. Механические характеристики льда и ЛК исследовали методом нестесненного одноосного сжатия с постоянной скоростью деформирования на сервогидравлической

испытательной машине MTS870 Landmark (MTS, США), снабженной климатической камерой, внутри которой во время испытаний поддерживали температуру -15°C путем продувки ее парами жидкого азота. Образцы сжимали вдоль грани длиной 20 мм с постоянной скоростью относительной деформации $\dot{\epsilon} = 4 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. В общей сложности механическим испытаниям было подвергнуто 438 образцов.

РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 1 представлены типичные диаграммы нагружения одноосным сжатием нестесненных с боковых сторон образцов льда и ЛК, содержащих различное количество добавок ПВС и диоксида кремния. Диаграммы нагружения показаны в традиционных координатах – инженерные напряжения σ – относительная деформация ϵ , т.е. без учета изменения размеров и формы образцов при больших деформациях. При $\epsilon < 10\%$ инженерные и истинные напряжения и деформации различаются менее чем на 1%. Из рис. 1 видно, что по характеру кривой деформации все диаграммы можно разделить на три группы (обозначены римскими цифрами I, II, III).

Во всех типах образцов первоначальный рост нагрузки вызывает линейный рост деформации. Чистый лед и ЛК с малым содержанием ПВС (примерно до 0.3 мас. %) демонстрируют такую зависимость σ – ϵ в процессе всего нагружения и квазихрупкое разрушение в конце процесса (серия

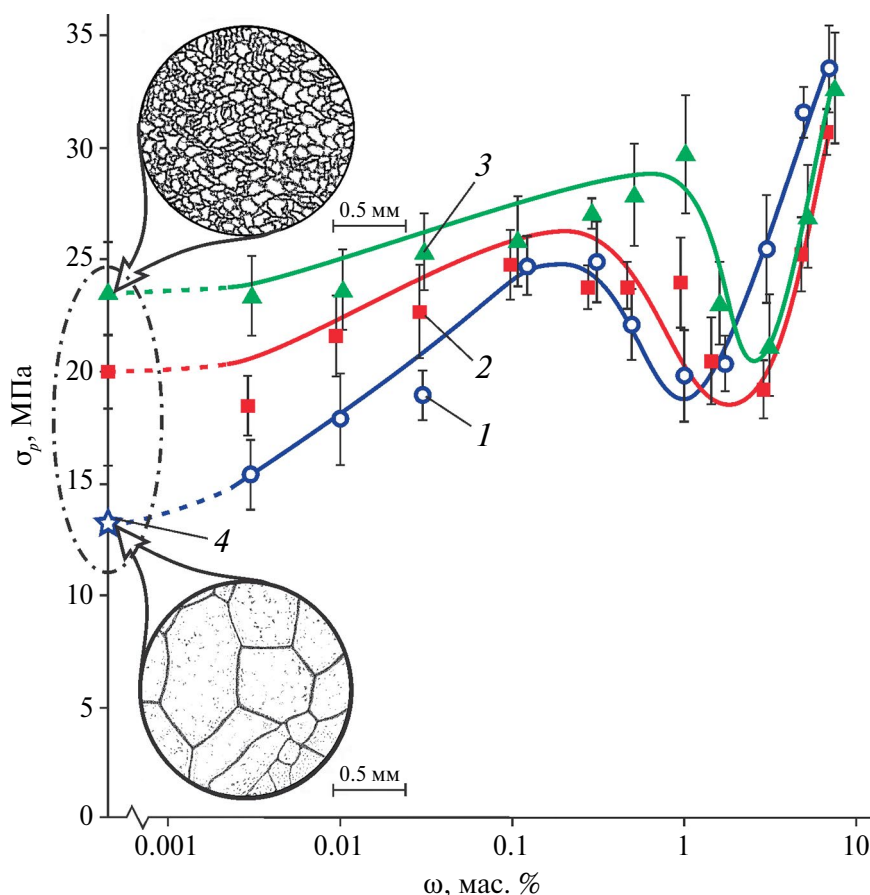


Рис. 2. Зависимости пиковых напряжений σ_p выдерживаемых ЛК при одноосном сжатии от концентрации ПВС ω : 1 – ЛК с ПВС, 2 – ЛК ПВС + 0.3% SiO_2 , 3 – ЛК ПВС + 3% SiO_2 , 4 – чистый лед. На врезках представлены зеренная структура чистого льда и ЛК с 3 мас. % SiO_2 .

кривых I). В материалах этой группы напряжения после достижения пикового значения σ_p резко падают скачком до нуля и образец разрушается на несколько крупных фрагментов (врезка на рис. 1 над первой серией кривых). При этом в ЛК с содержанием ПВС $\omega < 0.01$ мас. % на диаграмме нагружения неупругая деформация не выявляется. При чувствительности канала регистрации деформации в MTS870 Landmark около 2 мкм, определяемой измеренным в нем уровнем шумов, и длине образца в направлении сжатия 20 мм предел обнаружения неупругой деформации находится на уровне $\epsilon \approx 10^{-2}\%$. Следовательно, если неупругая деформация и есть в этих материалах перед разрушением, то она ниже указанной величины чувствительности испытательной машины. В ЛК с концентрацией ПВС $\omega > 0.01$ мас. % и наличием НЧ перед достижением σ_p возникает неупругая деформация, регистрируемая машиной.

Начиная с больших концентраций примесей ($>0.3\%$) меняется поведение материала – образец не разрушается скачкообразно после достижения

σ_p , а продолжает неупруго деформироваться с плавным понижением напряжения (кривые нагружения группы II). В результате этого образуется псевдо-“зуб текучести” и накапливается суммарная деформация перед разрушением до 10%. Зачастую в образце появляются небольшие трещины, но он не теряет своей целостности.

В ЛК с содержанием ПВС более 1–3 мас. % (в зависимости от содержания SiO_2) реализуется вязко-пластическое течение. Деформация перед достижением σ_p обычно составляет $>10\%$. После достижения σ_p напряжения почти не меняются с ростом деформации и образец приобретает бочкообразную форму (врезка под серией кривых III), уменьшаясь по высоте на многие десятки процентов без видимых следов разрушения. Фактически такие ЛК деформируются как очень мягкие металлы и деформационно не упрочняемые сплавы, и из них можно получать давлением объекты любой формы.

Такое различие в виде диаграмм нагружения дает основание полагать, что и концентрационные

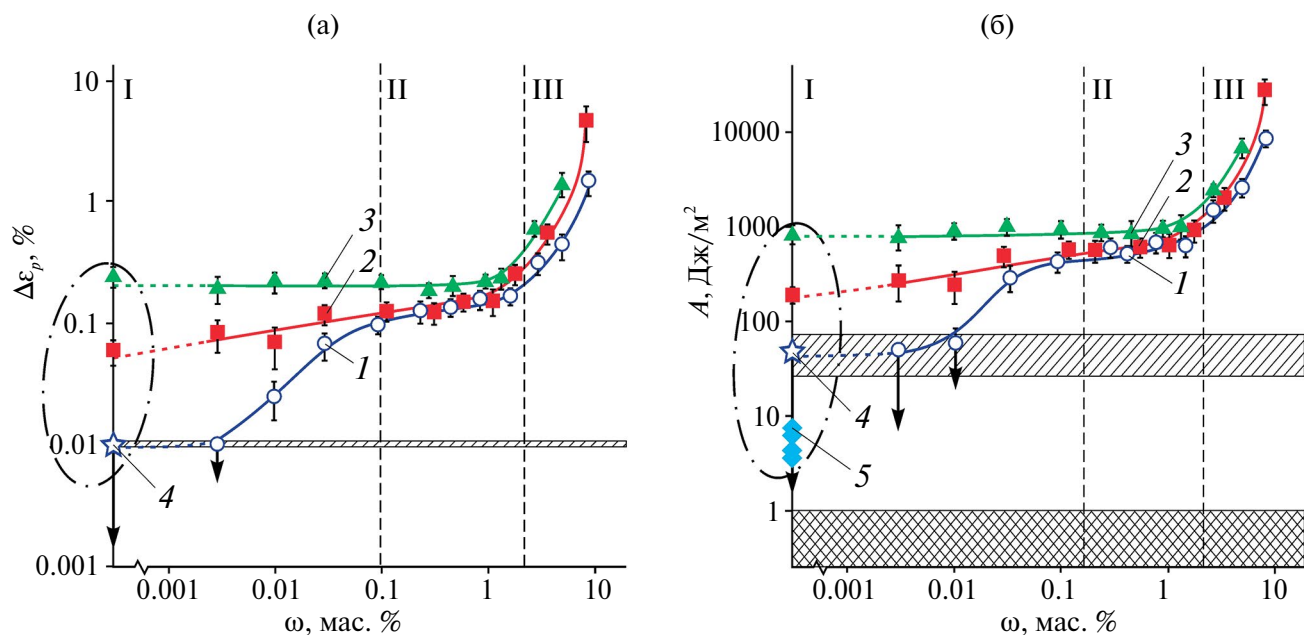


Рис. 3. Зависимости неупругой деформации $\Delta\epsilon_p$ (а) и удельной работы A (б) от массовой доли добавки ПВС ω : 1 – ЛК с ПВС, 2 – ЛК ПВС + 0.3% SiO_2 , 3 – ЛК ПВС + 3% SiO_2 , 4 – чистый лед, 5 – чистый лед по данным [34]. Одинарная штриховка – пределы обнаружения $\Delta\epsilon_p \sim 0.01\%$ и $A \sim 50$ Дж/м², двойная штриховка – теоретический предел удельной энергии абсолютно хрупкого разрушения вблизи $A \sim 1$ Дж/м², стрелки – возможные реальные значения $\Delta\epsilon_p$ и A .

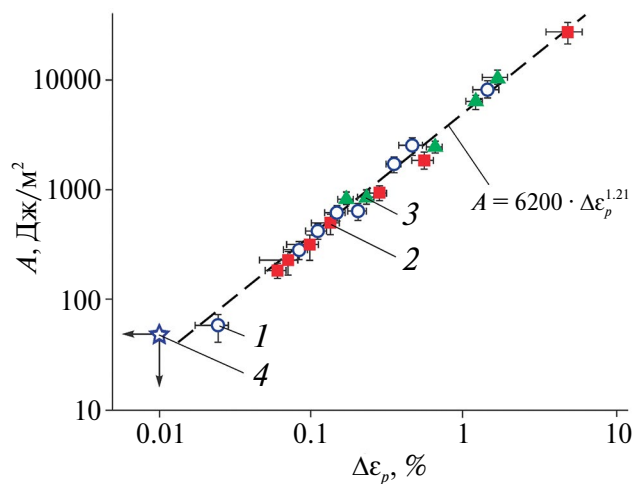


Рис. 4. Зависимость удельной работы A от неупругой деформации $\Delta\epsilon_p$ до достижения σ_p для ЛК с ПВС: 1 – ЛК с ПВС, 2 – ЛК ПВС + 0.3% SiO_2 , 3 – ЛК ПВС + 3% SiO_2 , 4 – чистый лед, стрелки – возможные реальные значения $\Delta\epsilon_p$ и A .

зависимости пикового напряжения σ_p , и неупругой деформации $\Delta\epsilon_p$ до его достижения будут иметь различный характер. Рисунок 2 иллюстрирует зависимость σ_p от ω и содержания НЧ диоксида кремния в ЛК.

Большой массив накопленных экспериментальных данных позволил выявить некоторый спад σ_p в диапазоне концентрации ПВС от 0.3 до 3 мас. %, границы которого несколько зависят от содержания SiO_2 , но в целом совпадают с переходной областью смены деформационных мод. В результате все три зависимости $\sigma_p(\omega)$ имеют характерный N-образный вид. Если ниспадающая ветвь в области этой зависимости представляется совершенно традиционной – с ростом пластичности прочность материала (σ_p) начинает уменьшаться, то первая и третья ветвь этой зависимости кажутся весьма необычными. Рост прочности сопровождался одновременно и ростом накапливаемой пластической деформации, а следовательно, и энергоёмкости разрушения. Это очень полезное свойство ЛК, упрочнённых ПВС и SiO_2 , в дальнейшем было изучено более подробно.

Рисунок 3 демонстрирует ход концентрационных зависимостей неупругой деформации $\Delta\epsilon_p$ и удельной работы A (за вычетом части работы, затраченной на упругое сжатие) до достижения σ_p .

Добавление НЧ в раствор ПВС приводило к дополнительному упрочнению ЛК и росту A тем большим, чем меньше содержание ПВС в нем.

При $\Delta\epsilon_p \geq 0.03\%$ в двойных логарифмических координатах наблюдалась линейная зависимость между A и $\Delta\epsilon_p$ (рис. 4) с коэффициентом наклона

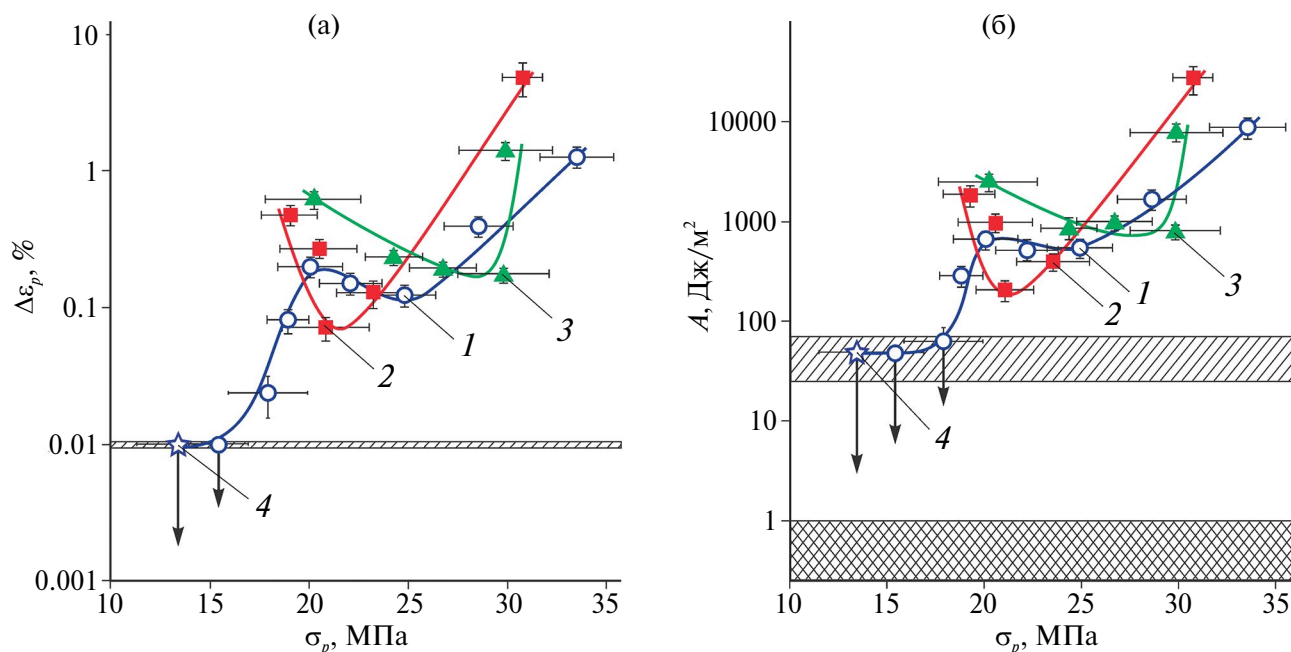


Рис. 5. Зависимости неупругой деформации $\Delta\epsilon_p$ (а) и удельной работы A (б) от σ_p для ЛК с ПВС: 1 – ЛК с ПВС, 2 – ЛК ПВС + 0.3% SiO_2 , 3 – ЛК ПВС + 3% SiO_2 , 4 – чистый лед. Одинарная штриховка – пределы обнаружения $\Delta\epsilon_p \sim 0.01\%$ и $A \sim 50$ Дж/м², двойная штриховка – теоретический предел удельной энергии абсолютно хрупкого разрушения вблизи $A \sim 1$ Дж/м², стрелки – возможные реальные значения $\Delta\epsilon_p$ и A .

6.2 ± 1.1 (кДж/м²)/% и показателем степени $n = 1.21 \pm 0.05$. Показатель степени $n > 1$ означает, что рост работы происходил не только за счет увеличения пластичности, но и одновременного упрочнения.

Зависимости неупругой деформации $\Delta\epsilon_p$ и удельной работы A до достижения σ_p от этого пикового напряжения σ_p представлены на рис. 5. Из них следует, что в области I и III все исследованные ЛК демонстрируют аномальное поведение. И лишь в области II, в которой происходит переход от хрупкой к вязко-пластической моде, наблюдалось поведение, близкое к традиционному. Положение этой области на шкале σ несколько различается для ЛК с разным содержанием SiO_2 . Однако общий характер зависимостей – чем выше пластичность, тем ниже прочность – сохраняется. Это говорит об универсальности выявленных закономерностей и возможности целенаправленной смены хрупкой моды разрушения на вязко-пластичное течение. При дальнейшем росте концентрации примесей в ЛК наблюдалось существенное увеличение как σ_p , так и A .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Наряду с пределами текучести и прочности важнейшей характеристикой конструкционного материала является энергоёмкость разрушения,

определяющая его трещиностойкость. Это свойство можно описать разными способами и величинами. Наиболее популярными из них являются неупругая деформация до разрушения $\Delta\epsilon_p$, вязкость разрушения K_{Ic} и удельная работа разрушения A . Они связаны между собой простыми соотношениями или фундаментальными материальными константами. Так, для абсолютно хрупкого разрушения величина A равна энергии когезии или удвоенной свободной поверхностной энергии [8], что обычно составляет от нескольких десятых долей до единиц Дж/м². В чистом льде эта теоретически минимально возможная работа разрушения для разных кристаллографических граней лежит в диапазоне от 0.2 до 0.3 Дж/м² [31].

Для значений A , далеких от минимально возможных теоретических, весьма популярно измерение критического коэффициента интенсивности напряжений (вязкости разрушения) K_{Ic} [25, 32, 33]. Он связан с величиной A простым соотношением: $K_{Ic}^2 = AE/(1 - \gamma^2)$, где E – динамический модуль упругости, γ – коэффициент Пуассона [8]. К примеру, при близкой для чистого льда величине $A = 1$ Дж/м², $E = 10$ ГПа и $\gamma = 0.35$ получим $K_{Ic} = 88$ кПа·м^{1/2}. Экспериментальные данные имеют тот же порядок величины [25]. Такой метод используют и для вычисления работы разрушения других хрупких материалов, в том числе ледовых. Так, в [34] для чистого льда в схеме трехточечного

изгиба с предварительно введенной трещиной приводятся значения A от 3 до 9 Дж/м² для разных условий испытания.

Для того чтобы существенно повысить энергоемкость разрушения, необходимо стимулировать хрупко-вязкий переход. Его можно осуществить различными способами.

Например, известно, что он чувствителен к $\dot{\epsilon}$ льда и ЛК [34, 35]. В свою очередь, внесение в лед примесей оказывает влияние на величину $\dot{\epsilon}$, при достижении которой в нем наблюдается переход от вязкого к хрупкому разрушению [25]. В проведенной работе инициировали переход от хрупкого к вязкому разрушению ЛК при фиксированной величине $\dot{\epsilon}$ путем использования бинарного модификатора, варьируя концентрации его компонентов — НЧ и полимера.

Присутствие гидрофильных НЧ обеспечивает наличие большой концентрации центров для гетерогенной кристаллизации [24, 26]. ПВС является эффективным ингибитором для последующей рекристаллизации [36], стабилизируя, таким образом, мелкокристаллическую структуру ледового композита, а в больших концентрациях — изменяя свойства границ зерен.

Использованное в работе оборудование и алгоритмы обработки данных позволяли измерять удельную работу разрушения A с чувствительностью ~ 50 Дж/м². Чистый лед характеризуется существенно меньшей величиной A , что имеет как теоретические [31], так и экспериментальные [34] доказательства. Таким образом, есть все основания полагать, что в проведенных экспериментах величина A в чистом льде и ЛК с малой концентрацией ПВС ($\omega < 0.01$ мас. %) была значительно ниже 50 Дж/м², но выше теоретически минимальных значений. Это обстоятельство отражено стрелками на рис. 3б.

Из представленных в данной работе результатов следует, что введение в суспензию ~ 1 мас. % НЧ само по себе увеличивает максимальные выдерживаемые льдом напряжения примерно вдвое, увеличивая при этом работу разрушения от значений ниже порога обнаружения до уровня, превышающего его более чем на порядок величины. Добавление к суспензии наночастиц ~ 5 мас. % ПВС позволяет увеличить максимальные напряжения примерно втрое, а работу разрушения — более чем на 2 порядка величины по сравнению с порогом обнаружения. При таких концентрациях ПВС влияние НЧ сильно ослабляется, однако остается значимым, особенно для пластических характеристик. Присутствие ПВС также существенно увеличивает предельную деформацию образца после достижения пиковой нагрузки, что дополнительно увеличивает полную работу деструкции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен новый подход к улучшению механических свойств льда путем одновременного действия на его микроструктуру введенных в него макромолекул полимера и наночастиц на примере ПВС и ультрадисперсных частиц SiO₂. Установлено, что по отдельности наночастицы SiO₂ и ПВС повышают прочность чистого льда — с 13.4 ± 2.4 до 23.7 ± 2.1 и до 33.5 ± 2.0 МПа соответственно при увеличении массовой доли НЧ до 3 мас. % и ПВС до 7 мас. %.

Эффект совместного влияния наночастиц SiO₂ и ПВС на прочность ЛК зависит от содержания введенных добавок и наиболее ярко проявляется при концентрациях ПВС ≤ 0.3 мас. % и наночастиц SiO₂ ≤ 3 мас. %. Обнаружено, что при содержании ПВС менее 0.3 мас. % ледовые композиты демонстрируют хрупкое разрушение, которое сменяется пластической деформацией при концентрациях полимера в диапазоне 0.3–3 мас. %. В ледовых композитах с содержанием ПВС более 3 мас. % имеет место пластическое течение, при этом с ростом концентрации ПВС наблюдается резкое (на несколько порядков) увеличение значений неупругой деформации и удельной работы разрушения.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 22-19-00577). Результаты получены с использованием оснащения Центра коллективного пользования научным оборудованием ТГУ им. Г.Р. Державина.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бузник В.М., Каблов Е.Н. // Вестник РАН. 2017. Т. 87. № 9. С. 831.
2. Бузник В.М., Бурковская Н.П., Зибарева И.В. и др. Арктическое материаловедение: состояние и развитие. М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2021. 414 с.
3. Grande M., Linli G., Blanc M. // Planetary Exploration Horizon 2061. 2023. P. 249. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-90226-7.00002-7>
4. Reynard B., Sotin C. // Earth Planet. Sci. Lett. 2023. V. 612. P. 118172. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2023.118172>
5. Hemingway D., Iess L., Tajeddine R., Tobie G. // Enceladus and the Icy Moons of Saturn / Eds. Schenk P.M. et al. Tucson: University of Arizona Press, 2018. P. 57. https://doi.org/10.2458/azu_uapress_9780816537075-ch004
6. Krishna Swamy K.S. Physics of comets. World Scientific Publishing Company. 1997. 396 p.
7. Физика и механика льда (перевод с англ.) / Ред. Трюде П.М.: Мир, 1983. 384 с.
8. Schulson E.M., Duval P. Creep and Fracture of Ice. Cambridge University Press, 2009. 401 p.

9. *Timco G.V., Weeks W.F.* // Cold Reg. Sci. Technol. 2010. V. 60. P. 107.
<https://doi.org/10.1016/j.coldregions.2009.10.003>
10. *Arenson L.U., Colgan W., Marshall H.P.* // Snow and Ice-Related Hazards, Risks, and Disasters. Elsevier Inc., 2015. P. 35.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-394849-6.00002-0>
11. *Архаров И.А., Гончарова Г.Ю.* // Холодильная техника. 2010. № 11. С. 46.
12. *Гончарова Г.Ю., Разомасов Н.Д., Борщев Г.В., Бузник В.М.* // Химическая технология. 2020. Т. 21. № 12. С. 548.
<https://doi.org/10.31044/1684-5811-2020-21-12-548-560>
13. *Xie J., Yan M.-L., Yan J.-B.* // Cold Reg. Sci. Technol. 2022. V. 206. № 4. P. 103751.
<https://doi.org/10.1016/j.coldregions.2022.103751>
14. *Yan M.-L., Jian X., Yan J.-B.* // J. Build. Eng. 2023. V. 65. P. 105751.
<https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2022.105757>
15. *Vasiliev N.K.* // Cold Reg. Sci. Technol. 1993. V. 21. P. 195.
[https://doi.org/10.1016/0165-232X\(93\)90007-U](https://doi.org/10.1016/0165-232X(93)90007-U)
16. *Syromyatnikova A.S., Bol'shakov A.M., Alekseeva A.V.* // Environ. Earth Sci. 2020. V. 459. P. 062119.
<https://doi.org/10.1088/1755-1315/459/6/062119>
17. *Lou X., Wu Y.* // Cold Reg. Sci. Technol. 2021. V. 192. P. 103381.
<https://doi.org/10.1016/j.coldregions.2021.103381>
18. *Buznik V.M., Goncharova G.Y., Grinevich D.V. et al.* // Cold Reg. Sci. Technol. 2022. V. 196. P. 103490.
<https://doi.org/10.1016/j.coldregions.2022.103490>
19. *Vasiliev N.K., Pronk A.D.C., Shatalina I.N. et al.* // Cold Reg. Sci. Technol. 2015. V. 115. P. 56.
<https://doi.org/10.1016/j.coldregions.2015.03.006>
20. *Li J.H., Wei Z., Wu C.* // Mater. Des. 2015. V. 67. P. 464.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2014.10.040>
21. *Pronk A., Mistur M., Li Q. et al.* // Structures. 2019. V. 18. P. 117.
<https://doi.org/10.1016/j.istruc.2019.01.020>
22. *Wu Y., Liu X., Chen B. et al.* // Autom. Constr. 2019. V. 106. № 12. P. 102862.
<https://doi.org/10.1016/j.autcon.2019.102862>
23. *Бузник В.М., Головин Ю.И., Самодуров А.А. и др.* // Материаловедение. 2023. № 6. С. 10.
<https://doi.org/10.31044/1684-579X-2023-0-6-10-15>
24. *Головин Ю.И., Самодуров А.А., Родаев В.В. и др.* // Письма в ЖТФ. 2023. Т. 49. № 11. С. 15.
<https://doi.org/10.21883/PJTf.2023.11.55532.19542>
25. *Yasui M., Schulson E.M., Renshaw C.E.* // J. Geophys. Res. Solid Earth. 2017. V. 122. № 8. P. 6014.
<https://doi.org/10.1002/2017JB014029>
26. *Головин Ю.И., Самодуров А.А., Родаев В.В. и др.* // ЖТФ. 2023. Т. 93. № 10. С. 1459.
<https://doi.org/10.21883/JTF.2023.10.56284.149-23>
27. *Gao W., Smith D.W., Sego D.C.* // Cold Reg. Sci. Technol. 1999. V. 29. № 2. P. 121.
[https://doi.org/10.1016/S0165-232X\(99\)00019-1](https://doi.org/10.1016/S0165-232X(99)00019-1)
28. *John M., Suominen M., Sormunen Otto-V. et al.* // Water Res. 2018. V. 145. P. 418.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.08.063>
29. *Deng Y., Zongkun L., Zhijun L., Wang J.* // Cold Reg. Sci. Technol. 2019. V. 168. P. 102896.
<https://doi.org/10.1016/j.coldregions.2019.102896>
30. *Stoll N., Eichler J., Hörhold et al.* // Front. Earth Sci. 2021. V. 8. P. 1.
<https://doi.org/10.3389/feart.2020.615613>
31. *Голубев В.Н.* // Вестн. МГУ. Сер. 5: География. 2013. № 3. С. 19.
32. *Dempsey J.* // Ice-Structure Interaction / Eds. Jones S.J. et al. Springer-Verlag, 1991. P. 109.
<https://doi.org/10.1007/978-3-642-84100-2>
33. *Xu X., Jeronimidis G., Atkins A.G. et al.* // J. Mater. Sci. 2004. V. 39. P. 225.
<https://doi.org/10.1023/B:JMSC.0000007748.36956.a9>
34. *Gharamti I.E., Dempsey J.P., Polojärvi A., Tuhkuri J.* // Materialia. 2021. V. 20. P. 101188.
<https://doi.org/10.1016/j.mtla.2021.101188>
35. *Baker I.* // Philos. Trans. Royal. Soc. A. 2019. V. 377. P. 20180162.
<https://doi.org/10.1098/rsta.2018.0162>
36. *Bachtiger F., Congdon T.R., Stubbs C. et al.* // Nature Commun. 2021. V. 12. P. 1323.
<https://doi.org/10.1038/s41467-021-21717-z>

INDUCTION OF DUCTILE MODES OF ICE FRACTURE AND DRASTIC ENHANCEMENT OF ITS FRACTURE ENERGY BY MEANS OF INTRODUCTION OF NANOSCALE ADDITIVES

Yu. I. Golovin^{a,b,*}, V. M. Vasyukov^a, V. V. Rodaev^a, A. A. Samodurov^a,
D. Yu. Golovin^a, A. I. Tyurin^{a,**}, S. S. Razlivalova^a, V. M. Buznik^{a,b}

^a*G. R. Derzhavin Tambov State University, Tambov, Russia*

^b*Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia*

^{*}*e-mail: yugolovin@yandex.ru*

^{**}*e-mail: tyurinalexander@yandex.ru*

Abstract. Ice brittleness and low strength limits its usage as a construction material in cold climate regions on Earth (Arctics, Antarctic, high mountain regions on other continents) as well as in construction of habitable colonies at Moon and Mars planned by several countries despite attractiveness of its other properties. The paper presents experimental study of enhancement of ice carrying capacity and fracture energy by introduction of SiO₂ nanoparticles and polyvinyl alcohol into it. Concentration dependences of these properties enhancement are found. Quantitative characteristics of transition from brittle fracture mode in pure ice to ductile one in ice composite caused by growing content of additives are revealed. This transition results in 2–3 orders of magnitude increase in ice fracture energy.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНЫХ СВОЙСТВ И.Н.Р.-СТРУКТУРЫ И ЕЕ ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ФИЛЬТРОВ НА ПОВЕРХНОСТНЫХ АКУСТИЧЕСКИХ ВОЛНАХ

© 2024 г. А. С. Койгеров^{1,*}, О. Л. Балышева^{2,**}

¹Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет “ЛЭТИ” им. В.И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург, Россия

²Санкт-Петербургский государственный университет аэрокосмического приборостроения, Санкт-Петербург, Россия

*E-mail: a.koigero@gmail.com

**E-mail: balysheva@mail.ru

Поступила в редакцию 09.02.2024 г.
После доработки 28.03.2024; 11.04.2024 г.
Принята к публикации 15.04.2024 г.

Приведены результаты исследования температурных свойств И.Н.Р.-структур на многослойной подложке танталат лития/пленка диоксида кремния/кремний, используемых для улучшения характеристик устройств на поверхностных акустических волнах. Выполнено моделирование тестовых структур методом конечных элементов в пакете COMSOL и рассчитан температурный коэффициент частоты. Представлено сравнение рассчитанного коэффициента передачи резонаторного фильтра на традиционной монокристаллической подложке танталата лития 36° УХ-срезы и И.Н.Р.-фильтра при различных значениях температуры. Показана возможность минимизации температурного коэффициента частоты подбором толщины слоев подложки. Сравнение полученных результатов с известными данными показало хорошее совпадение. Практическая значимость состоит в использовании результатов моделирования и рассчитанных параметров при разработке различных классов устройств на многослойных подложках, в том числе с И.Н.Р.-структурами.

DOI: 10.31857/S0023476124040096, EDN: XCXFXG

ВВЕДЕНИЕ

Монокристаллы танталата лития, обладающие выраженным пьезоэлектрическим эффектом, успешно применяются для подложек устройств на поверхностных акустических волнах (ПАВ) в течение нескольких десятков лет. Однако ни танталат лития, ни один из существующих монокристаллов не обладают необходимым набором физических свойств, обеспечивающих одновременное достижение предельно возможных технических характеристик устройств (например, рабочей частоты, полосы пропускания, температурной стабильности и т.д.). В условиях постоянно растущих требований к характеристикам устройств на ПАВ монокристаллические подложки уже не удается адаптировать к современным и перспективным применениям. В последние годы повышенное внимание уделяется композитным многослойным подложкам для ПАВ-применений, поскольку они обладают большим потенциалом улучшения важнейших характеристик устройств на традиционных

монокристаллических подложках. Комбинация нескольких материалов позволяет сочетать наиболее выгодные свойства каждого из них для получения параметров ПАВ, одновременно нереализуемых в монокристаллических подложках.

Примером могут служить И.Н.Р. ПАВ-фильтры. Впервые ПАВ-структура на многослойной подложке, названная И.Н.Р. (Incredible high performance — невероятно высокие характеристики), была предложена в 2016 г. [1]. Идея структуры основана на минимизации утечки энергии вытекающих поверхностных акустических волн (ВПАВ) внутрь подложки за счет формирования стека береговых отражателей в виде комбинации материалов с высоким и низким акустическим сопротивлением. Кроме того, сочетание материалов с отрицательным температурным коэффициентом частоты (ТКЧ), таких как ниобат и танталат лития, с материалом, имеющим положительный ТКЧ, например пленкой диоксида кремния, позволяет повысить температурную стабильность всей подложки.

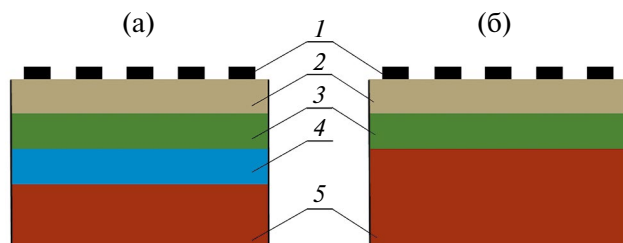


Рис. 1. Типовая И.Н.Р. ПАВ-структура: оригинальный трехслойный вариант (а) и модифицированный двухслойный вариант (б): 1 — электроды, 2 — пьезоэлектрический слой, 3 — функциональный слой (SiO_2), 4 — низкоскоростной слой (AlN), 5 — основная подложка.

Предложенная И.Н.Р. ПАВ-структура резонатора показана на рис. 1а. Электроды (1) размещены на подложке, состоящей из тонкого пьезоэлектрического слоя (2), слоя с низким (3) и высоким (4) акустическим импедансом на основной поддерживающей подложке (5). В [1] предложена, теоретически и экспериментально исследована И.Н.Р.-структура $42^\circ\text{YX-LT/SiO}_2/\text{AlN/Si}$. В подложке в качестве пьезоэлектрического слоя используется танталат лития среза 42°YX , для слоя с низким акустическим импедансом (функционального слоя) выбран диоксид кремния, а в качестве слоя с высоким акустическим импедансом (или высокоскоростного слоя) взят нитрид алюминия. Изготовленный резонатор показал улучшение ТКЧ до значения $8 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$, что составило одну пятую от величины для монокристаллической подложки танталата лития. Дальнейшие исследования [2–4] позволили изготовить И.Н.Р.-резонатор, в котором наряду с улучшением ТКЧ достигнута расширенная полоса пропускания на 20% и повышение Q -фактора в 4 раза по сравнению с традиционным резонатором. Было показано [3], что И.Н.Р.-структура $42^\circ\text{YX-LT/SiO}_2/\text{AlN/Si}$ обеспечивает удержание примерно 98% энергии ПАВ на глубине около двух длин волн, практически такой же эффект достигается в структуре с двумя слоями на поддерживающей подложке $42^\circ\text{YX-LT/SiO}_2/\text{Si}$ (рис. 1б). Обнаружено, что значение коэффициента электромеханической связи ($K_{\text{ЭМС}}$), большее, чем у монокристаллической подложки 42°YX танталата лития, достигается при относительной толщине танталата лития от 0.1 до 0.3λ , а меньшее значение ТКЧ — при относительной толщине слоя диоксида кремния 0.3λ .

Исследование И.Н.Р. ПАВ-структур было продолжено с расширением перечня используемых для слоев материалов [5–7], оптимизации конструкций встречно-штыревого преобразователя (ВШП) [8], а также применения таких структур для разработки фильтров с рабочими частотами более 3 ГГц [9, 10].

Например, в работе [11], посвященной И.Н.Р. ПАВ-структурам, показана существующая взаимосвязь основных параметров резонаторов и построенных на их основе фильтров (таких как резонансная частота, ТКЧ, Q -фактор, полоса пропускания, вносимое затухание) как с толщиной слоев многослойной подложки, так и с параметрами электродов.

В настоящее время продолжают активные исследования возможностей улучшения основных характеристик И.Н.Р. ПАВ-структур [12, 13]. В частности, анализируются источники и возможные методы подавления побочных откликов, снижения потерь с оценкой их влияния на достигаемую величину добротности, совершенствуются методы и подходы к моделированию подобных структур [14].

Цель настоящей работы — исследование температурных свойств И.Н.Р. ПАВ-структуры в пакете COMSOL Multiphysics для минимизации ТКЧ. В качестве пьезоэлектрического слоя выбран танталат лития среза 36°YX , монокристаллические подложки которого традиционно используются для производства отечественных радиочастотных ПАВ-фильтров.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПАВ-СТРУКТУР

В качестве тестовых структур в работе рассмотрены фрагменты ВШП размером в одну длину волны с алюминиевыми электродами (ширина электродов ВШП — $\lambda/4$), расположенного на монокристаллической подложке танталата лития, и И.Н.Р.-структура: алюминиевые электроды на подложке танталат лития/пленка диоксида кремния/кремний. Геометрия ячейки представлена на рис. 2а.

Необходимые при моделировании значения материальных констант (констант упругости, пьезоэлектрических и диэлектрических констант), плотности, а также температурные коэффициенты материальных констант применяемых материалов взяты из [15–19].

На первом этапе рассмотрен анализ ВПАВ на традиционной подложке 36°YX -среза танталата лития. Как видно из анализа собственных частот, картина механических смещений, показанная на рис. 2б, соответствует типовой ВПАВ, энергия которой сосредоточена в слое порядка нескольких длин волн. Известно, что для распространяющейся ВПАВ характерна утечка в глубину подложки, что является дополнительным фактором, влияющим на потери распространения по сравнению с ПАВ Рэлея.

На рис. 2в представлен фрагмент И.Н.Р. ПАВ-структуры $\text{Al}/36^\circ\text{YX-LT/SiO}_2/\text{Si}$. Анализ картины собственных колебаний (рис. 2г) показывает,

что в слоистой подложке за счет специально подобранной комбинации слоев акустическую волну удается удерживать вблизи поверхности на меньшей глубине, тем самым уменьшая утечку волны в объем подложки. На рис. 3 представлена зависимость нормированной амплитуды механического смещения от расстояния, отражающая глубину проникновения волны в подложку. Результаты расчетов показывают, что глубина проникновения волны для И.Н.Р.-структуры сокращается вдвое по сравнению с монокристаллической подложкой и не превышает двух длин волн, что подтверждает эффект удержания энергии у поверхности.

Температурные свойства подложек для устройств на ПАВ характеризует числовое значение ТКЧ (на практике часто ограничиваются рассмотрением только ТКЧ 1-го порядка), показывающего изменение частоты при изменении температуры на 1°C. ТКЧ рассчитывается по известной формуле

$$\text{ТКЧ} = \frac{1}{f} \frac{df}{dT} = \text{ТКС} - \text{ТКР}, \quad (1)$$

где f — частота, T — температура, ТКС — температурный коэффициент скорости, ТКР — температурный коэффициент расширения подложки. Практически ТКЧ можно определить, рассчитав относительное смещение частоты.

Для оценки температурных свойств И.Н.Р.-структуры рассмотрена температурная зависимость констант используемых материалов, представленная в виде выражения [20]:

$$k_{ij}(T) = k_{ij}(T_0) \cdot (1 + a_{ij}(T - T_0)), \quad (2)$$

где $k_{ij}(T)$ — материальная константа для данной температуры, T_0 — комнатная температура (25°C), $k_{ij}(T_0)$ — материальная константа при комнатной температуре, a_{ij} — температурный коэффициент материальной константы.

Температурный коэффициент плотности материала вычисляется по известным значениям коэффициентов линейного расширения [20]. Расчеты в COMSOL проводили в области собственных частот (*Study—Eigenfrequency*). На рис. 4 показана зависимость ТКЧ от толщины пьезоэлектрического слоя танталата лития при выбранных различных значениях относительной толщины пленки SiO₂ от 30 до 100% (кривые 2–5). Рассчитана зависимость ТКЧ для полностью закороченной металлизированной поверхности при бесконечно тонком металлическом слое (относительная толщина металлического слоя $Hm/\lambda \rightarrow 0$). Прямая 1 отражает значение ТКЧ для монокристаллической подложки 36°YX–LT. Расчеты показывают, что с увеличением толщины слоя танталата лития для пленки толщиной от 30 до 75% наблюдается монотонное

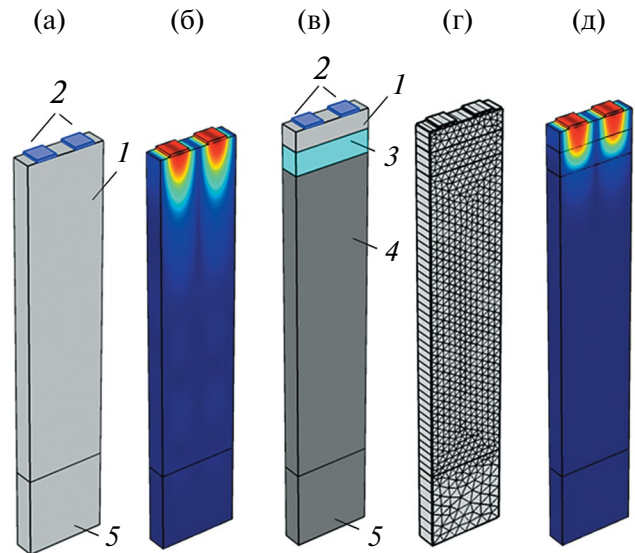


Рис. 2. Тестовые структуры: а — электроды с периодом $p = \lambda/2$ на монокристаллической подложке, б — картина механических смещений для одной из собственных частот на монокристаллической подложке, в — И.Н.Р.-структура, г — сетка, д — картина механических смещений для одной из собственных частот И.Н.Р.-структуры. Особенности модели: 1 — пьезоэлектрический материал, 2 — электроды, 3 — слой SiO₂, 4 — слой Si, 5 — идеально согласующий слой.

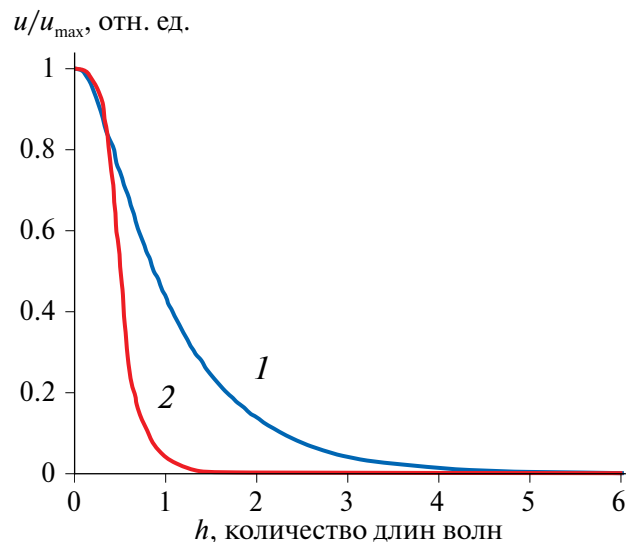


Рис. 3. Распределение полного смещения по глубине подложки при нанесении электродов относительной толщиной $h/\lambda = 5.5\%$: 1 — монокристаллическая подложка, 2 — И.Н.Р.-структура.

уменьшение ТКЧ от положительных до отрицательных значений с переходом через 0 при толщине пьезоэлектрического слоя ~25–35%. Для

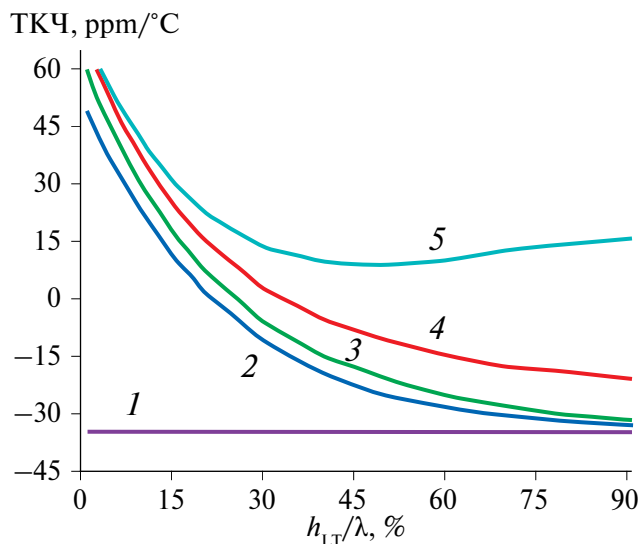


Рис. 4. Зависимость ТКЧ в I.H.P.-структуре от относительной толщины пьезоэлектрического слоя (h_{LT}) при различных толщинах пленки SiO_2 (h_{SiO_2}): 1 — ТКЧ традиционной подложки танталата лития 36°YX -среза, 2 — $h_{\text{SiO}_2}/\lambda = 30$, 3 — $h_{\text{SiO}_2}/\lambda = 50$, 4 — $h_{\text{SiO}_2}/\lambda = 75$, 5 — $h_{\text{SiO}_2}/\lambda = 100\%$.

пленки SiO_2 толщиной в одну длину волны при увеличении толщины пьезоэлектрического слоя ТКЧ сначала уменьшается, а потом увеличивается, принимая только положительные значения. Можно выбрать такое соотношение толщины пьезоэлектрического слоя и пленки диоксида кремния, при которых ТКЧ будет составлять $0-7 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$, что является неплохим результатом по сравнению с базовым значением ТКЧ для танталата лития, равным $-35 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$.

На следующем этапе было принято решение для рассчитанных значений толщин слоев, при которых достигается минимальное значение ТКЧ, рассчитать характеристику полосового фильтра на ПАВ и оценить влияние температуры. Выбранные значения толщин слоев составили $h_{\text{SiO}_2} = 0.3\lambda$, $h_{LT} = 0.25\lambda$.

Выбран резонаторный ПАВ-фильтр типа DMS (Double Mode SAW filters) [21], топология которого представлена на рис. 5а. Входные ВШП состоят из 47 электродов, выходные — из 37 электродов. Крайние электроды преобразователей, примыкающих друг к другу, имеют плавно изменяющийся период следования электродов, что минимизирует утечку ВПАВ при переходе от одного структурного элемента к другому, как предложено в [22], тем самым зазоры между ВШП—ВШП отсутствуют, так же как и между ВШП и отражательной структурой. Материал электродов — алюминий, относительная толщина металлизации — 5.5% , коэффициент металлизации электродов — 0.5 , число элементов

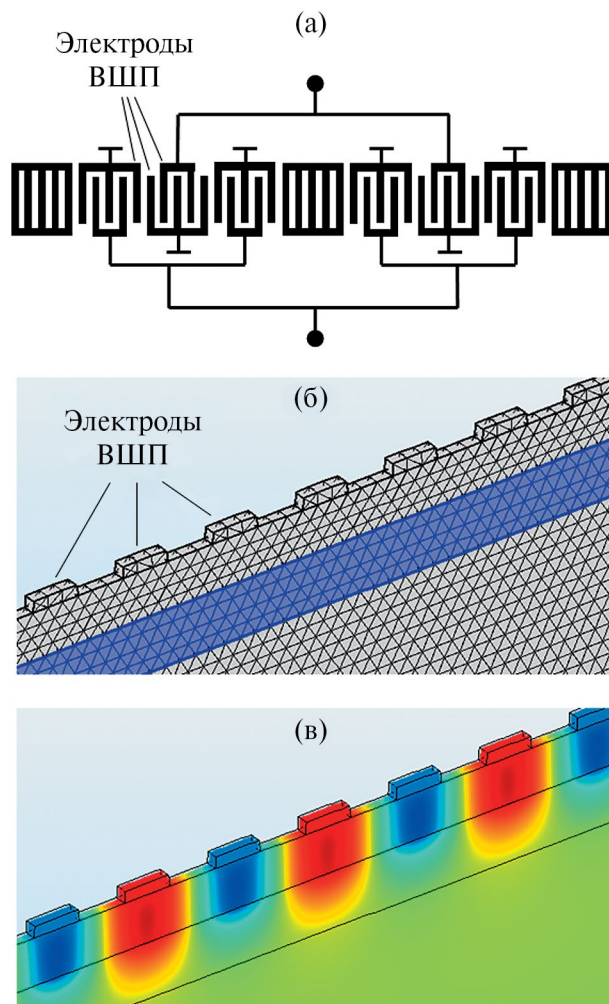


Рис. 5. Пример моделирования фильтра DMS в COMSOL: а — топология фильтра, б — построенная сетка в COMSOL, в — распределение потенциала в многослойной подложке.

в отражательных структурах — 50 закороченных электродов. Расчет проводили в COMSOL в *Study—Frequency response* для участка с малой апертурой. Последовательность расчета подробнее представлена в [23]. Из расчетов были исключены такие виды потерь, как резистивные и потери на распространение (вязкостные и от воздушной нагрузки), с целью оценки потерь на утечку волны в глубину подложки. Визуализация результатов расчета для одной из частотных точек представлена на рис. 5в. Коэффициент передачи фильтра на традиционной подложке танталата лития среза 36°YX представлен на рис. 6а, 6б. Фильтр имеет следующие параметры: центральная частота 927 МГц , полоса пропускания 30 МГц , вносимое затухание -0.4 дБ . Уход центральной частоты в диапазоне температур $-65-+80^\circ\text{C}$ составил 4.7 МГц , что соответствует $\text{ТКЧ} = -35 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$. I.H.P.-фильтр,

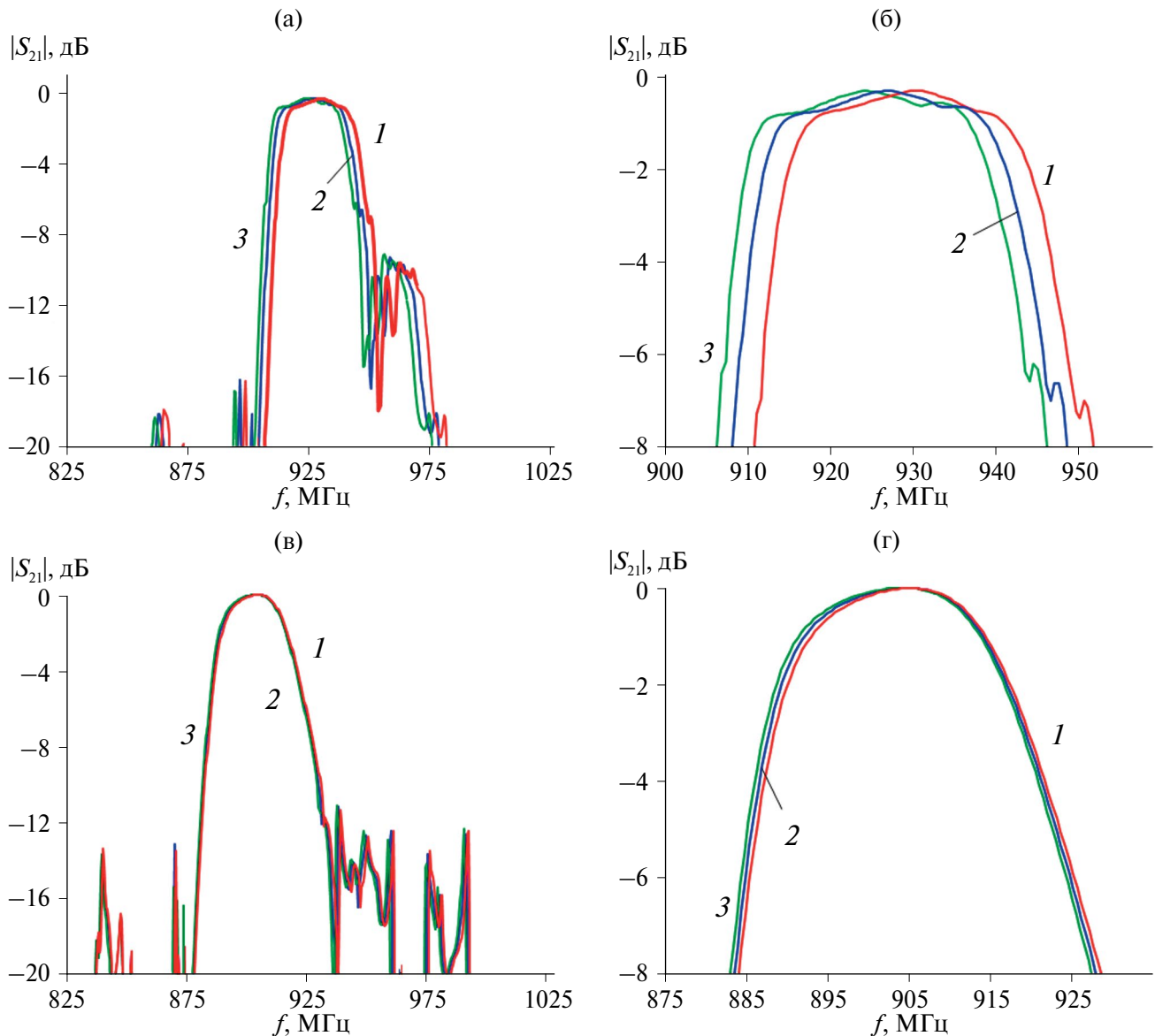


Рис. 6. Амплитудно-частотная характеристика фильтра на ПАВ в зависимости от температуры окружающей среды: а, б – на подложке танталата лития; в, г – для структуры И.Н.Р.: –60 (1), 25 (2), 85°C (3).

коэффициент передачи которого показан на рис. 6в, 6г, имеет параметры: центральная частота 904 МГц, полоса пропускания 27.5 МГц, вносимое затухание –0.1 дБ. Уход центральной частоты в диапазоне температур –60–+85°C составил не более 0.8 МГц, что соответствует ТКЧ = –6 ppm/°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Выполненные расчеты показали, что использование технологии И.Н.Р. с применением пьезоэлектрического слоя танталата лития среза 36°УХ позволяет улучшить температурную стабильность.

Расчетное значение ТКЧ составило –6 ppm/°C для толщины пленки $H_{\text{SiO}_2} = 0.3\lambda$. Полученные результаты для пьезоэлектрического слоя рассмотренного среза 36°УХ хорошо согласуются с теоретическими и экспериментальными результатами (например, [3]) для подобных И.Н.Р.-структур с пьезоэлектрическим слоем танталата лития срезов 42°УХ и 50°УХ. Сходство получено как в виде кривых, так и в порядке необходимых толщин слоев для осуществления температурной компенсации. Возможные различия в численных значениях объясняются рассмотрением в данной работе другого среза танталата лития.

Однако наряду с существенным уменьшением ТКЧ в И.Н.Р.-структуре сопутствующими факторами является изменение параметров ПАВ и соответствующее изменение характеристик фильтра. Использование выбранных толщин приводит к уменьшению скорости акустической волны, изменению КЭМС и параметров отражения, что является нежелательным при заданных значениях центральной частоты и полосы пропускания. Поэтому необходимо корректировать топологию и пересчитывать характеристики фильтра для удовлетворения необходимым требованиям. Положительным фактором в И.Н.Р. ПАВ-фильтре служит существенное снижение вносимого затухания. Следует учитывать и тот факт, что для увеличения порядка фильтра и повышения прямоугольности характеристик, как правило, используется каскадное соединение нескольких ПАВ-звеньев фильтра. Таким образом, полученный результат позволяет спрогнозировать выигрыш по вносимому затуханию.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненные исследования И.Н.Р. ПАВ-структуры $\text{Al}/36^\circ\text{YX-LT}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ подтвердили эффект удержания энергии ПАВ у поверхности на глубине не более 2λ . Подбор толщины слоев тантала лития и диоксида кремния позволил улучшить температурную стабильность по сравнению с температурной стабильностью монокристаллической подложки. Расчет коэффициента передачи И.Н.Р. ПАВ-фильтра с центральной частотой 904 МГц и полосой пропускания 27 МГц показал уход центральной частоты при изменении температуры от -60 до $+85^\circ\text{C}$ не более 0.8 МГц, что соответствует $\text{ТКЧ} = -6 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$. Выполненные расчеты с учетом наложенных при моделировании ограничений показали снижение уровня вносимого затухания за счет использования И.Н.Р.-структуры на 0.3 дБ.

Несмотря на очевидные преимущества ПАВ-фильтров на многослойных подложках, в том числе И.Н.Р.-фильтров, разработка подобных устройств с оптимальными характеристиками требует дальнейшего интенсивного изучения. Этапу производства должен предшествовать этап всестороннего анализа, включая моделирование с оценкой таких ключевых показателей, как температурная стабильность, Q -фактор, вносимые потери, полоса пропускания.

Представленные в работе результаты не только демонстрируют возможности улучшения основных показателей — температурной стабильности и вносимого затухания фильтров, но и предоставляют разработчикам эффективный инструмент моделирования с целью оптимального подбора параметров многослойных подложек для последующей разработки и промышленного производства отечественных И.Н.Р. ПАВ-фильтров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Takai T., Iwamoto H., Takamine Y. et al. // Proc. of the 2016 IEEE Intern. Ultrason. Symp. (IUS), Tours, France, 18–21 September 2016. P. 1–4. <https://doi.org/10.1109/ULTSYM.2016.7728455>
2. Takai T., Iwamoto H., Takamine Y. et al. // Proc. of the 2016 IEEE MTT-S Intern. Microwave Symposium (IMS), San Francisco, CA, USA, 22–27 May 2016. P. 1–4. <https://doi.org/10.1109/MWSYM.2016.7540214>
3. Takai T., Iwamoto H., Takamine Y. et al. // Proc. of the 2017 IEEE Intern. Ultrason. Symp. (IUS), Washington, DC, USA, 6–9 September 2017. P. 1–8. <https://doi.org/10.1109/ULTSYM.2017.8091876>
4. Takai T., Iwamoto H., Takamine Y. et al. // IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control. 2019. V. 66. P. 1006. <https://doi.org/10.1109/TUFFC.2019.2898046>
5. Nagatomo S., Iwamoto H., Taniguchi Y. // Proc. Symposium on Ultrasonic Electronics. 2019. V. 40. P. 25. https://www.jstage.jst.go.jp/article/use/40/0/40_1P3-2/_pdf
6. Xiao Q., Dai M., Chen J. et al. // Acoust. Phys. 2019. V. 65. № 6. P. 652.
7. Chen P., Li G., Zhu Z. // Micromachines. 2022. V. 13. P. 656. <https://doi.org/10.3390/mi13050656>
8. Qian Y., Shuai Y., Wu C. et al. // Piezoelectrics and Acoustooptics. 2023. V. 45. № 3. P. 350.
9. Takamine Y., Takai T., Iwamoto H. et al. // Proc. of the 2018 Asia-Pacific Microwave Conference (APMC), Kyoto, Japan, 6–9 November 2018. P. 1342. <https://doi.org/10.23919/APMC.2018.8617381>
10. Kimura T., Omura M., Kishimoto Y., Hashimoto K. // IEEE MTT-S Intl. Microwave Symp. 2018. P. 846. <https://doi.org/10.23919/APMC.2018.8617381>
11. Nakagawa R., Iwamoto H., Takai T. // Jpn. J. Appl. Phys. 2020. V. 59. № SKKC09. <https://doi.org/10.35848/1347-4065/ab867c>
12. Qian Y., Shuai Y., Wu C. et al. // Micromachines. 2023. V. 14. P. 1929. <https://doi.org/10.3390/mi14101929>
13. Pan H., Yang Y., Li L. et al. // Micromachines. 2024. V. 15. P. 12. <https://doi.org/10.3390/mi15010012>
14. Zhang Q., Chen Z., Chen Y. et al. // Micromachines. 2021. V. 12. P. 141. <https://doi.org/10.3390/mi12020141>
15. Kovacs G., Anhorn M., Engan H. et al. // Proc. 1990 IEEE Ultrasonic Symposium Honolulu. Hawaii. Dec. 1990. V. 1. P. 435. <https://doi.org/10.1109/ULTSYM.1990.171403>
16. Aslam M.Z., Jeoti V., Karuppanan S. et al. // Proc. International Conference on Intelligent and Advanced

- System (ICIAS). 2018. P. 1.
<https://doi.org/10.1109/ICIAS.2018.8540581>
17. Wang Y., Liu X., Shang S. et al. // Proc. 2019 14th Symposium on Piezoelectricity, Acoustic Waves and Device Applications (SPAWDA). 2019. P. 1.
<https://doi.org/10.1109/SPAWDA48812.2019.9019330>
18. Smith R.T., Welsh F.S. // J. Appl. Phys. 1971. V. 42. № 6. P. 2219.
<https://doi.org/10.1063/1.1660528>
19. Ma R., Liu W., Sun X., Zhou S., Lin D. // Micromachines. 2022. V. 13. P. 202.
<https://doi.org/10.3390/mi13020202>
20. Двоешерстов М.Ю., Петров С.Г., Чередник В.И., Чириманов А.П. // ЖТФ. 2001. Т. 71. № 4. С. 89.
21. Morita T., Watanabe Y., Tanaka M., Nakazawa Y. // IEEE Ultrason. Symp. Proc. 1992. P. 95.
<https://doi.org/10.1109/ULTSYM.1992.276057>
22. Макаров В.М., Иванов П.Г., Данилов А.Л., Зая В.Г. // Радиотехника и электроника. 2008. Т. 53. № 3. С. 377.
23. Койгеров А.С., Балышева О.Л. // Радиотехника и электроника. 2022. Т. 67. № 11. С. 1152.
<https://doi.org/10.31857/S0033849422110055>

THE STUDY OF TEMPERATURE PROPERTIES OF I.H.P. STRUCTURE AND ITS APPLICATION FOR FILTERS ON SURFACE ACOUSTIC WAVES

A. S. Koigerov^{a,*}, O. L. Balysheva^{b,**}

^a*Saint Petersburg Electrotechnical University “LETI”, 197376 St. Petersburg, Russia*

^b*Saint-Petersburg State University of Aerospace Instrumentation (SUAI), 190000, St. Petersburg, Russia*

^{*}*e-mail: a.koigerov@gmail.com*

^{**}*e-mail: balysheva@mail.ru*

Abstract. The results of investigation of temperature properties of I.H.P.-structures on multilayer lithium tantalate/silicon dioxide film/silicon substrate used to improve the characteristics of surface acoustic wave devices are presented. Finite element modeling of the test structures was performed in COMSOL software and the temperature frequency coefficient was calculated. A comparison of the calculated transmission coefficient of a resonator filter on a conventional 36°YX-cut lithium tantalate monocrystal substrate and an I.H.P.-filter at different temperature values is presented. The possibility of minimizing the temperature coefficient of frequency by selecting the thickness of the substrate layers is shown. Comparison of the obtained results with the known data showed good agreement. The practical significance consists in the use of modeling results and calculated parameters in the development of various classes of devices on multilayer substrates, including those with I.H.P.-structures.

МОРФОЛОГИЯ И ПРОСТРАНСТВЕННОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ УПОРЯДОЧЕННЫХ ДОМЕНОВ В GaInP/GaAs(001) ПО ДАННЫМ ПРОСВЕЧИВАЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

© 2024 г. А. В. Мясоедов^{1,*}, Н. А. Берг¹, Н. А. Калужный¹, А. М. Минтаиров¹

¹Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

*E-mail: amyasoedov88@gmail.com

Поступила в редакцию 04.08.2023 г.

После доработки 29.09.2023 г.

Принята к публикации 29.09.2023 г.

Методом просвечивающей электронной микроскопии исследована структура эпитаксиальных пленок твердого раствора GaInP, в которых происходит упорядочение. Пленки выращены методом металлоорганической газовой эпитаксии на подложках GaAs(001) вблизи точки половинного состава. В процессе исследования проанализированы темнопольные изображения, полученные с использованием сверхструктурных отражений, для поперечного и планарного сечений пленок. Определена морфология и взаимное пространственное расположение упорядоченных доменов. Обнаружено явление спонтанной самоорганизации областей с вариантами упорядочения $\text{CuPt}-\text{B}^+$ и $\text{CuPt}-\text{B}^-$ вблизи поверхности, в то время как в объеме пленки домены располагаются однородно и взаимно перекрывают друг друга. Эффект пространственного разделения доменов связывают с релаксацией напряжений несоответствия в растущем эпитаксиальном слое, приводящей к изменению рельефа поверхности.

DOI: 10.31857/S0023476124040108, EDN: XCRPCS

ВВЕДЕНИЕ

Полупроводниковые твердые растворы на основе соединений $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$ с кристаллической структурой типа цинковой обманки наряду с одноэлементными полупроводниками IV группы являются одним из основных материалов полупроводниковой электроники [1]. Они широко применяются при создании приборных структур в силовой и высокочастотной электронике, в оптоэлектронике и солнечной энергетике. Для тройных твердых растворов при выращивании вблизи точки половинного состава характерно возникновение различного рода “спонтанного” атомного упорядочения [2, 3]. Такое упорядочение понижает симметрию кристаллической решетки, что кардинально сказывается на фундаментальных свойствах материала.

Отдельного внимания заслуживают твердые растворы $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$, выращиваемые методом эпитаксии на подложке GaAs(001), существование атомного упорядочения в которых было теоретически предсказано еще в 1985 г. [4]. Впервые с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) оно было продемонстрировано в цикле работ [5, 6] в период с 1987 по 1988 гг. Упорядочение в GaInP уменьшает ширину запрещенной зоны и расщепляет подзоны легких и тяжелых дырок,

что приводит к сложному поведению электронных и оптических свойств [7–10]. В последнее время интерес к эффектам упорядочения в GaInP возрастает как в связи с активным применением этого материала в солнечной энергетике [11–13], так и в связи с эффектами слабого квантового ограничения и квантового режима Холла, возникающими в квантовых точках InP в матрице InGaP [14, 15].

Структура атомного упорядочения в GaInP детально изучена и заключается в последовательном чередовании Ga- и In-обогащенных атомных плоскостей $\{111\}_{\text{B}}$. Такое упорядочение плоскостей $(\bar{1}11)_{\text{B}}$ и $(1\bar{1}1)_{\text{B}}$ принято обозначать как $\text{CuPt}-\text{B}^+$ и $\text{CuPt}-\text{B}^-$ [6, 16, 17]. Схематические изображения обоих вариантов приведены на рис. 1.

Известно, что в объеме эпитаксиальной пленки упорядочение существует в виде ограниченных областей (доменов), которые разделяются областями с неупорядоченной фазой и антифазными границами. При использовании подложек GaAs(001), близких к сингулярным, в эпитаксиальном слое GaInP одновременно возникают оба варианта упорядочения [6, 18, 14]. Модели, описывающие возникновение упорядочения, приведенные в [17–19], связывают упорядочение с перестройкой поверхности и движением поверхностных ступеней при

последующим эпитаксиальном росте. В результате упорядоченные домены представляют собой наклонные протяженные области.

Цель данного исследования — выяснить морфологию и взаимное расположение упорядоченных доменов в эпитаксиальной пленке $\text{Ga}_{0.52}\text{In}_{0.48}\text{P}$ на подложке $\text{GaAs}(001)$.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Твердые растворы GaInP выращены методом металлоорганической газовой эпитаксии на сингулярных подложках $\text{GaAs}(001) \pm 0.5^\circ$. Источниками атомов III группы служили триметилгаллий и триметилиндий, источниками атомов V группы был фосфин. На подложку при температуре 715°C был осажден буферный слой GaAs толщиной ~ 100 нм. Эпитаксиальный рост пленки $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ толщиной ~ 500 нм осуществлялся поверх буферного слоя GaAs при той же температуре 715°C . Для сопряжения постоянной решетки с подложкой GaAs номинальный состав пленки задавали исходя из закона Вегарда:

$$a_{\text{GaInP}} = xa_{\text{GaP}} + (1-x)a_{\text{InP}} = a_{\text{GaAs}}, \quad (1)$$

что для комнатной температуры приводит к значению $x = 0.52$.

Для исследования поперечного и планарного сечений образцы для ПЭМ готовили по классической методике, включающей в себя механическое утонение, полировку и ионное распыление ионами Ar^+ . При подготовке поперечных сечений выколотые блоки образца склеивали взаимно перпендикулярно друг другу, что позволяло получить оба сечения — (110) и $(\bar{1}\bar{1}0)$ на одном образце. При исследовании типа упорядочения $\text{CuPt}-\text{B}$ интерес представляет сечение (110) . ПЭМ-исследование проведено с использованием микроскопа Philips EM420.

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 2а и 2б приведены темнопольные ПЭМ-изображения для двух сверхструктурных отражений пленки $\text{Ga}_{0.52}\text{In}_{0.48}\text{P}$ толщиной ~ 500 нм. Такие изображения типичны для твердых растворов $\text{Ga}_{0.52}\text{In}_{0.48}\text{P}$, в которых происходит упорядочение, при наблюдении вблизи оси зоны $[\bar{1}\bar{1}0]$. На рис. 2в приведена картина дифракции электронов, отвечающая данной области. Здесь отражение $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ соответствует модуляции состава $\text{InP}-\text{GaP}$ вдоль направления $[\bar{1}\bar{1}1]$, а отражение $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ — вдоль $[\bar{1}\bar{1}1]$. Из ПЭМ-изображений (рис. 2) видно, что вблизи границы раздела и в объеме пленки упорядоченные домены образуют наклонные узкие полосы. Наклон таких полос относительно плоскости (001) соответствует углу $\sim 11.4^\circ$, что близко к положению плоскости $(\bar{1}\bar{1}7)$. При детальном анализе

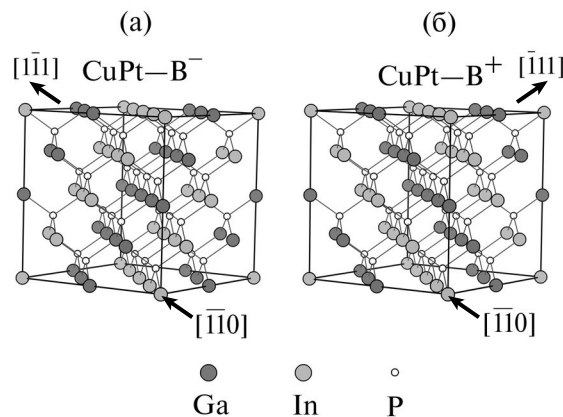


Рис. 1. Схематическое изображение упорядочения: а — $\text{CuPt}-\text{B}^-$, б — $\text{CuPt}-\text{B}^+$. Изображения получены с помощью программного пакета VESTA.

можно заметить, что наклон доменов возникает за счет сдвига плоских упорядоченных участков вправо в варианте $\text{CuPt}-\text{B}^-$ и влево в $\text{CuPt}-\text{B}^+$ относительно направления роста. Таким образом домены формируют структуру, напоминающую лестницу: где-то с плавным переходом между ступенями, где-то с резким. Пунктирной линией на электронограмме обозначено примерное направление, в котором вытянуты сверхструктурные рефлексы. Оно также характеризует данный наклон.

Из рис. 2 видно, что в объеме пленки присутствуют и перекрываются друг другом домены с обоими вариантами упорядочения. Ситуация меняется для верхней области пленки (последние 200 нм). Домены уширяются, а их наклон увеличивается примерно до 15.8° , что близко к положению плоскости $(\bar{1}\bar{1}5)$. Области с разными вариантами упорядочения перестают перекрываться друг другом на темнопольных ПЭМ-изображениях (стрелки на рис. 2а и 2б). В верхней части эпитаксиального слоя возникает пространственное чередование областей, образованных доменами с различными вариантами упорядочения. Период такого чередования оценивается в несколько сотен нанометров.

Для выяснения деформационного состояния эпитаксиальной пленки образец в поперечном сечении (110) был наклонен в направлении к оси $[\bar{1}\bar{1}0]$, в результате проекция плоской границы раздела отображается в виде узкой полосы между слоями GaInP и GaAs . Изображение проекции границы раздела $\text{Ga}_{0.52}\text{In}_{0.48}\text{P}-\text{GaAs}$ приведено на рис. 3. На границе раздела наблюдаются дислокации несоответствия, ориентированные преимущественно вдоль направления $[\bar{1}\bar{1}0]$, т.е. имеет место по крайней мере частичная релаксация напряжений несоответствия. Оценка среднего расстояния между дислокациями дает величину 0.4 мкм.

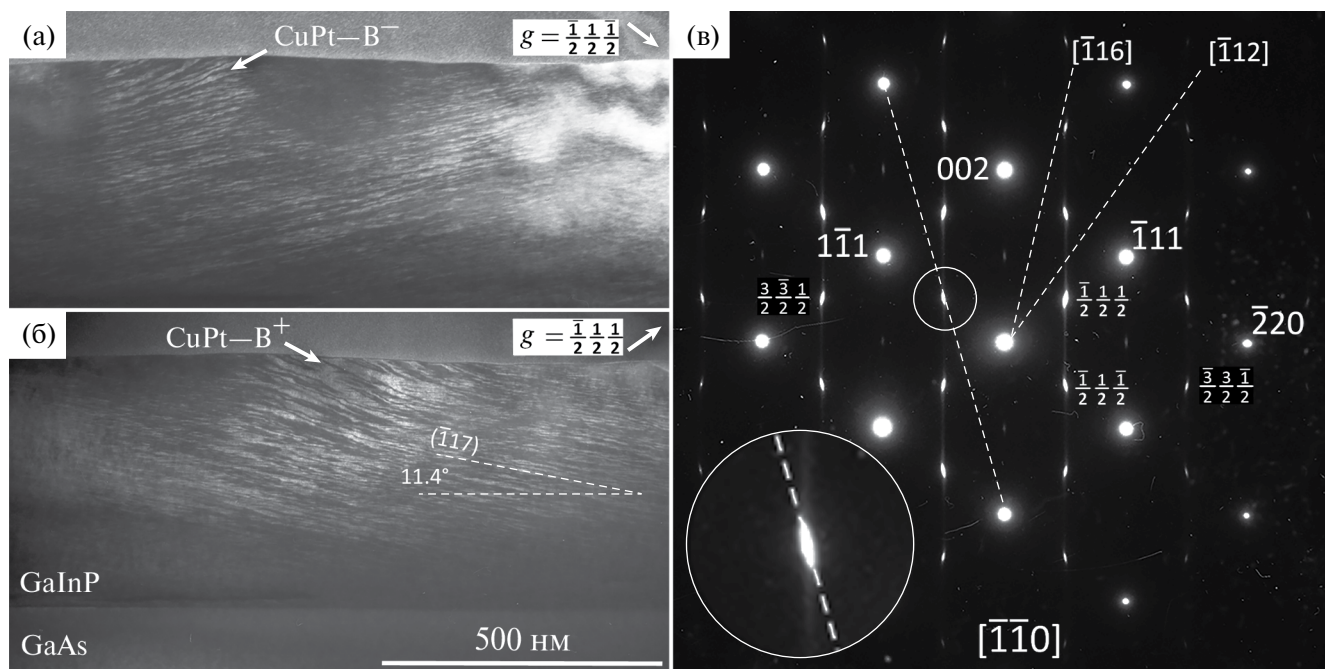


Рис. 2. Темнопольные ПЭМ-изображения одной и той же области для отражений: а – $g = \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$, б – $g = \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$. Стрелками отмечены области, для которых характерен только один вариант упорядочения. Картина электронной микродифракции, соответствующая данной области (в).

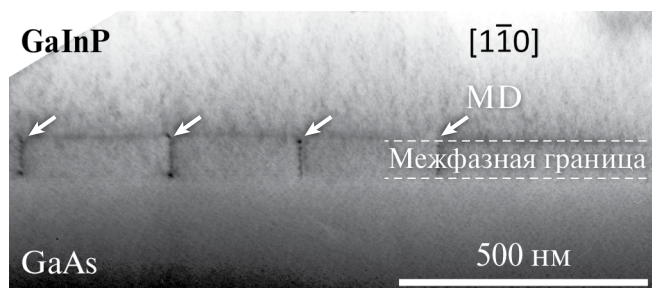


Рис. 3. ПЭМ-изображение проекции границы раздела пленки GaInP с подложкой. Для получения изображения образец был сильно наклонен. MD – линии дислокаций несоответствия, ориентированные вдоль направления $[110]$.

Для более детального исследования приповерхностной области пленки, в которой наблюдается локализация областей с двумя вариантами упорядочения, не перекрывающихся друг другом, необходимо было получить изображения структуры в другой геометрии. В обратном пространстве структуре, в которой происходит упорядочение, соответствуют основной набор узлов решетки цинковой обманки и два набора узлов, обусловленных упорядочением. Так, направление $[1\bar{1}0]$ является общим для плоскостей $(111)_B$ и $(\bar{1}\bar{1}1)_B$, поэтому на электронограмме (рис. 2в) наблюдаются оба набора сверхструктурных отражений (узлов). Если

ориентировать образец осью зоны, например $[\bar{1}01]$ (другое направление, принадлежащее плоскости $(111)_B$, но не принадлежащее плоскости $(\bar{1}\bar{1}1)_A$), то будет наблюдаться только один набор сверхструктурных отражений для варианта упорядочения CuPt-B⁻.

В данном случае представляло интерес получить изображения для сверхструктурных отражений планарного сечения пленки вблизи поверхности. Традиционная методика пробоподготовки образцов для ПЭМ позволяет приготовить планарное сечение непосредственно у самой поверхности пленки. Однако для оси зоны $[001]$ сверхструктурные отражения будут отсутствовать, что не позволит визуализировать области с упорядочением. Для рассматриваемой задачи могут быть выбраны оси зон $[\bar{1}12]$ и $[\bar{1}16]$. Эти направления находятся в плоскости $(\bar{1}\bar{1}0)$, т.е. в плоскости, совпадающей с поперечным сечением на рис. 2. Направление $[\bar{1}16]$ составляет угол 13.3° с направлением роста $[001]$, в то время как направление $[\bar{1}12]$ – 35.3° . Поэтому ось зоны $[\bar{1}16]$ в этой ситуации предпочтительна.

Ранее возможность применения сверхструктурного отражения $\frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{1}{2}$ для анализа упорядочения в GaInP в сечении (001) была продемонстрирована в [20]. В работе исследовали пленки, полученные на разориентированных подложках, что являлось ограничением, но позволило установить то, что

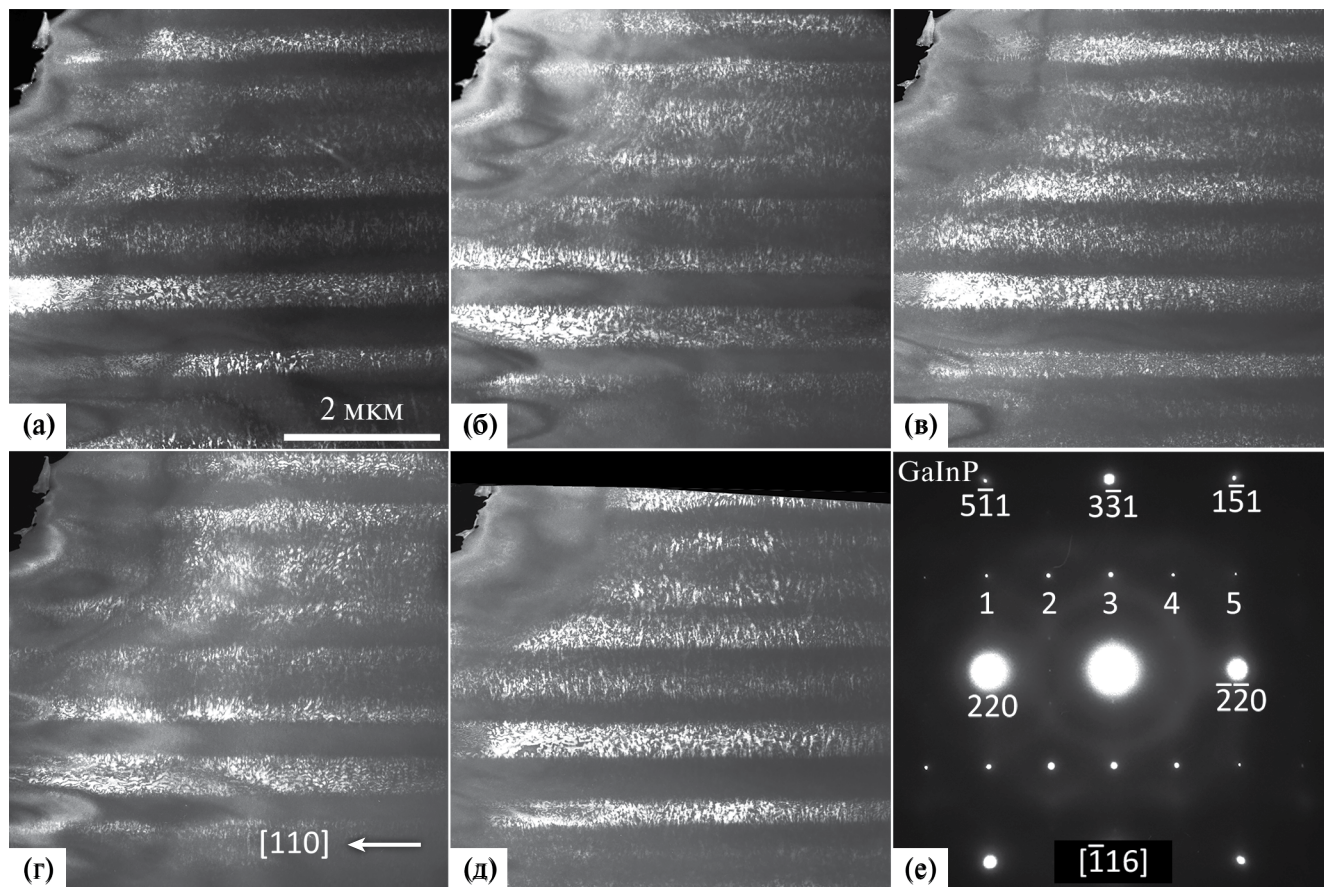


Рис. 4. Темнопольные ПЭМ-изображения для сверхструктурных отражений $\frac{7}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ (а), $\frac{5}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ (б), $\frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{1}{2}$ (в), $\frac{1}{2} \frac{5}{2} \frac{1}{2}$ (г), $\frac{1}{2} \frac{7}{2} \frac{1}{2}$ (д) для упорядочения CuPt–B⁺ (а, в, д) и CuPt–B[–] (б, г). Соответствующая картина электронной дифракции для оси зоны $[116]$ (е).

упорядоченные домены одного из вариантов вытянуты вдоль направления $[110]$.

На рис. 4а–4д приведены темнопольные ПЭМ-изображения для отражений $\frac{7}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ (а), $\frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{1}{2}$ (в), $\frac{1}{2} \frac{7}{2} \frac{1}{2}$ (д) для варианта с упорядочением CuPt–B⁺ и $\frac{5}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ (б) и $\frac{1}{2} \frac{5}{2} \frac{1}{2}$ (г) для варианта с упорядочением CuPt–B[–]. Соответствующая картина электронной дифракции для оси зоны $[116]$ представлена на рис. 4е.

Из темнопольных изображений на рис. 4 видно, что вблизи поверхности наблюдаются полосы, направленные вдоль направления $[110]$. Они соответствуют доменам с вариантами упорядочения CuPt–B[–] и CuPt–B⁺. Период чередования таких полос с учетом того, что образец наклонен и наблюдается их проекция, составляет до 1 мкм. Полосы распространяются более чем на 10 мкм (доступная область для наблюдения) и образуют плоские границы между собой. Отдельных областей, где упорядочение отсутствовало бы, обнаружено не было.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные результаты позволяют предположить, что пространственное разделение доменов с противоположными вариантами упорядочения обусловлено релаксацией напряжений несоответствия, происходящей путем генерации дислокаций при достижении растущей пленкой критической толщины h_c . Известно, что значения h_c , рассчитанные по теории Метьюза–Блейкли [21], существенно ниже экспериментальных, поэтому зачастую используется аппроксимационная формула

$$h_c \approx \frac{b_{\text{misfit}}}{2f}, \quad (2)$$

где b_{misfit} – проекция краевой компоненты вектора Бюргерса на границу раздела, f – несоответствие параметров решеток пленка–подложка $\Delta a/a$. Его можно оценить по расстоянию между дислокациями несоответствия D [22]. При условии полной релаксации упругих напряжений

$$f \approx \frac{b_{\text{misfit}}}{D}. \quad (3)$$

Тогда $h_c \approx D$. Подставляя экспериментально измеренное значение D , получим оценочную критическую толщину 400 нм, т.е. меньше толщины исследуемой эпитаксиальной пленки.

Релаксация напряжений несоответствия посредством генерации с поверхности дислокационных полупетель и их скольжения к границе раздела приводит к изменению рельефа поверхности растущего эпитаксиального слоя с образованием “хребтов” и “долин” [23, 24]. Возникновение такой морфологии приводит, например, к пространственно-регулярному росту массива квантовых точек InAs на эпитаксиальном слое InGaAs, выращенном на подложке GaAs [25]. Поскольку атомное упорядочение связано с состоянием поверхности, изменение ее рельефа может сказываться на пространственном расположении доменов с упорядоченными в разных вариантах атомами. Период чередования таких доменов, как указано выше, составляет до 1 мкм, что вполне соответствует оценочному среднему расстоянию 0.4 мкм между дислокациями несоответствия в исследуемом образце. Отметим, что на начальной стадии релаксации напряжений несоответствия преобладают α -дислокации вследствие их большей мобильности, и возникающее нарушение рельефа поверхности существенно однонаправленное, что соответствует наблюдаемому чередованию полос с вариантами упорядочения CuPt–B[–] и CuPt–B⁺ на ПЭМ-изображениях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами ПЭМ исследовано структурное состояние пленок твердого раствора $\text{Ga}_{0.52}\text{In}_{0.48}\text{P}$ с упорядочением типа CuPt, выращенных методом металлоорганической газофазной эпитаксии на сингулярных подложках GaAs(100). Обнаружено, что в приповерхностной области эпитаксиального слоя возникает пространственное чередование доменов с противоположными вариантами упорядочения, однородно распределенных в объеме слоя. На ПЭМ-изображениях пленки в планарном сечении (001) упорядоченные домены представляют собой чередующиеся полосы шириной ~0.4 мкм, расположенные вдоль направления [110]. На основе ПЭМ-изображений поперечного сечения установлено, что образованию такой конфигурации предшествует уширение и изменение наклона упорядоченных доменов. Предположительно, наблюдаемое пространственное разделение упорядоченных доменов связано с релаксацией напряжений несоответствия в растущем эпитаксиальном слое, приводящей к изменению рельефа поверхности. Насколько известно, ранее это явление не

было описано в литературе и продемонстрировано посредством ПЭМ-изображений планарного сечения. Полученные результаты дополняют имеющиеся представления о пространственной конфигурации упорядоченных доменов типа CuPt в эпитаксиальных слоях полупроводниковых твердых растворов $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$.

Исследования методом ПЭМ выполнены с использованием оборудования федерального ЦКП “Материаловедение и диагностика в передовых технологиях” при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (уникальный идентификатор проекта RFMEFI62117X0018).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Adachi S.* Physical Properties of III–V Semiconductor Compounds. NY.: John Wiley & Sons, 1992. 13 p. <https://doi.org/10.1002/352760281X>
2. *Suzuki T.* Basic Aspects of Atomic Ordering in III–V Semiconductor Alloys. NY.: Springer, 2002. 2 p. https://doi.org/10.1007/978-1-4615-0631-7_1
3. *Zunger A., Wood D.M.* // J. Cryst. Growth. 1989. V. 98. № 1–2. P. 1. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(89\)90180-2](https://doi.org/10.1016/0022-0248(89)90180-2)
4. *Srivastava G.P., Martins J.L., Zunger A.* // Phys. Rev. B1985. V. 31. № 4. P. 2561. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.31.2561>
5. *Gomyo A., Suzuki T., Kobayashi K. et al.* // Appl. Phys. Lett. 1987. V. 50. № 11. P. 673. <https://doi.org/10.1063/1.98062>
6. *Gomyo A., Suzuki T., Iijima S.* // Phys. Rev. Lett. 1988. V. 60. № 25. P. 2645. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.60.2645>
7. *Wei S.H., Laks D.B., Zunger A.* // Appl. Phys. Lett. 1993. V. 62. № 16. P. 1937. <https://doi.org/10.1063/1.109496>
8. *Kurtz S.R.* // J. Appl. Phys. 1993. V. 74. № 6. P. 4130. <https://doi.org/10.1063/1.354437>
9. *Froyen S., Zunger A., Mascarenhas A.* // Appl. Phys. Lett. 1996. V. 68. № 20. P. 2852. <https://doi.org/10.1063/1.116346>
10. *Wei S.-H., Zhang S., Zunger A.* // Jpn. J. Appl. Phys. 2000. V. 39. № S1. P. 237. <https://doi.org/10.7567/jjaps.39s1.237>
11. *Ponce F.A.* // J. Phys. Conf. Ser. 2019. V. 1173. № 1. P. 012001. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1173/1/012001>
12. *Su P.Y., Liu H., Kawabata R.M.S. et al.* // J. Appl. Phys. 2019. V. 125. № 5. P. 1. <https://doi.org/10.1063/1.5063941>
13. *Martín G., Coll C., López-Conesa L. et al.* // ACS Appl. Electron. Mater. 2022. V. 4. № 7. P. 3478. <https://doi.org/10.1021/acsaelm.2c00415>

14. *Mintairov A.M., Kapaldo J., Merz J.L. et al.* // Phys. Rev. B. 2017. V. 95. № 11. P. 1.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.115442>
15. *Mintairov A.M., Lebedev D.V., Bert N. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2019. V. 115. № 20.
<https://doi.org/10.1063/1.5126527>
16. *Ahrenkiel S.P., Jones K.M., Matson R.J. et al.* // MRS Proc. 1999. V. 583. P. 243.
<https://doi.org/10.1557/PROC-583-243>
17. *Zhang S.B., Froyen S., Zunger A.* // Appl. Phys. Lett. 1995. V. 67. P. 3141.
<https://doi.org/10.1063/1.114860>
18. *Baxter C.S., Stobbs W.M., Wilkie J.H.* // J. Cryst. Growth 1991. V. 112. № 2–3. P. 373.
[https://doi.org/10.1016/0022-0248\(91\)90313-T](https://doi.org/10.1016/0022-0248(91)90313-T)
19. *Bellon P., Chevalier J.P., Augarde E. et al.* // J. Appl. Phys. 1989. V. 66. № 6. P. 2388.
<https://doi.org/10.1063/1.344245>
20. *Nasi L., Salviati G., Mazzer M., Zanotti-Fregonara C.* // Appl. Phys. Lett. 1995. V. 68. P. 3263.
<https://doi.org/10.1063/1.116568>
21. *Matthews J.W., Blakeslee A.E.* // J. Cryst. Growth 1974. V. 27. P. 118.
[https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(74\)80055-2](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(74)80055-2)
22. *Gutekunst G., Mayer J., Rühle M.* // Philos. Mag. A. 1997. V. 75. № 5. P. 1329.
<https://doi.org/10.1080/01418619708209859>
23. *Romanov A.E.* // Int. J. Mater. Res. 2005. V. 96. № 5. P. 455.
<https://doi.org/doi.org/10.3139/ijmr-2005-0083>
24. *Yastrubchak O., Wosinski T., Figielski T., Lusakowska E.* // Physica E. 2003. V. 17. № 1–4. P. 561.
[https://doi.org/10.1016/S1386-9477\(02\)00871-8](https://doi.org/10.1016/S1386-9477(02)00871-8)
25. *Zhang C.L., Xu B., Wang Z.G. et al.* // Physica E. 2005. V. 25. № 4. P. 592.
<https://doi.org/10.1016/j.physe.2004.09.008>

MORPHOLOGY AND SPATIAL DISTRIBUTION OF ORDERED DOMAINS IN GaInP/GaAs(001) ACCORDING TO TRANSMISSION ELECTRON MICROSCOPY

A. V. Myasoedov*, N. A. Bert, N. A. Kalyuzhnyy, A. M. Mintairov

Ioffe Institute RAS, 194021 St. Petersburg, Russia

**e-mail: amyasoedov88@gmail.com*

Abstract. The structure of epitaxial films of the GaInP solid solution, in which ordering occurs, was studied using transmission electron microscopy. The films were grown by metalorganic vapor phase epitaxy on GaAs (001) substrates near the half-composition point. During the study, dark-field images obtained using superstructure reflections for cross-sectional and plan-view specimens of films were analyzed. The morphology and relative spatial arrangement of ordered domains have been determined. The phenomenon of spontaneous self-organization of regions with CuPt–B⁺ and CuPt–B[–] ordering near the surface was discovered, while in the bulk of the film the domains are uniformly located and mutually overlap each other. The effect of spatial separation of domains is associated with the lattice relaxation, leading to a change in the surface topology.

ТОНКОПЛЕНОЧНЫЕ ПОЛИДИАЦЕТИЛЕНА СТАБИЛЬНОЙ ГОЛУБОЙ ФАЗЫ НА ОСНОВЕ СИММЕТРИЧНЫХ И НЕСИММЕТРИЧНЫХ ДИАЦЕТИЛЕНОВЫХ *N*-АРИЛКАРБАМАТОВ

© 2024 г. А. С. Алексеев^{1*}, С. Ю. Вязьмин², А. Б. Иванов¹, В. В. Ключковская³, М. С. Лукасов³

¹Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия

²Санкт-Петербургский национальный исследовательский академический университет им. Ж.И. Алферова РАН, Санкт-Петербург, Россия

³Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники, НИЦ “Курчатовский институт”, Москва, Россия

*E-mail: alexanderalekseev@yandex.ru

Поступила в редакцию 25.03.2024 г.

После доработки 25.04.2024 г.

Принята к публикации 27.04.2024 г.

Изучены условия и особенности формирования ленгмюровских монослоев симметричного и несимметричного диацетиленовых *N*-арилкарбаматов и структурная организация пленок Ленгмюра–Шефера на их основе. Фотополимеризация монослойных твердых пленок двух типов молекул контролировалась с помощью спектроскопии поглощения и показала переход молекул диinov в состояние полидиацетиленов голубой фазы. Эффективность реакции твердофазной тополимеризации в пленке симметричных диinov оказалась в 5 раз выше, чем в пленке несимметричных молекул диина. Морфология поверхностей монослоев до и после УФ-облучения изучалась с помощью сканирующей электронной микроскопии.

DOI: 10.31857/S0023476124040118, EDN: XCJDFP

ВВЕДЕНИЕ

Открытие в 1969 г. реакции твердофазной тополимеризации (ТПП) вызвало значительный интерес в научном сообществе и остается в центре внимания исследователей до настоящего времени [1]. Огромное количество публикаций посвящено изучению полимеризации многочисленных производных диацетилена (ДА). Причина этого заключается в первую очередь в том, что такие внешние воздействия, как УФ- или γ -излучение, механические напряжения и повышенная температура, превращают прозрачные диины в интенсивно окрашенные полидиацетилены (ПДА) [2].

Уникальное свойство превращения прозрачных пленок ДА в окрашенные пленки ПДА стимулировало проведение синтеза новых соединений и открыло широкие возможности для их практического использования. Механическая и термическая стабильность полимеризованных тонких пленок ДА в сочетании со специфическими характеристиками самой пленки или характеристиками, вносимыми другими функциональными группами молекул мономеров, находят применение в микроэлектронике, интегральной оптике, биологических

и химических сенсорах, при разработке других молекулярных устройств [3–9].

Моно- и многослойные пленки ДА, полученные методами Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ) или Ленгмюра–Шефера (ЛШ), являются удобными объектами для изучения их свойств [10]. Данные методы позволяют получать структурно упорядоченные мономолекулярные слои на основе различных производных ДА. Существует простой способ получения тонких высокоупорядоченных полимерных пленок путем облучения пленочных структур ДА-молекул УФ-светом.

Переход пленки молекул ДА под воздействием УФ-излучения в пленку ПДА можно легко обнаружить с помощью абсорбционной спектроскопии благодаря высокой оптической плотности полимерной пленки в видимой области спектра [11, 12]. В зависимости от структурного состава диinov и условий полимеризации полоса оптического поглощения ПДА имеет различное положение в видимой области спектра. Например, в [13] показано, что цвет ПДА с карбаматными группами зависит от длины сопряжения полимерной цепи. Цвет ПДА становится желтым, когда основная полимерная цепь содержит шесть–семь сопряженных

мономерных звеньев ($\lambda_{\max} = 460\text{--}470$ нм), красным — при ~ 15 звеньях ($\lambda_{\max} = 490\text{--}520$ нм) и голубым — при наличии ≥ 30 повторяющихся звеньев ($\lambda_{\max} = 605\text{--}650$ нм). Кроме того, иногда наблюдалась так называемая пурпурная фаза ПДА ($\lambda_{\max} \approx 580$ нм) [14, 15].

При рассмотрении изменения цвета ПДА обычно используют термин “эффективная длина сопряжения” полимерной цепи [16]. Эффективную длину сопряжения полимера можно выразить как минимальное количество повторяющихся структурных единиц, необходимое для того, чтобы свойства соответствующего олигомера были подобны свойствам полученного полимера. Изменение цвета ПДА происходит за счет изменения эффективной длины сопряжения полимерной цепи [17].

Обязательным условием реализации реакции ТТП является наличие в структуре молекулы ДА одной или нескольких метиленовых групп, расположенных между сопряженными тройными связями и боковыми заместителями. Это обеспечивает необходимую гибкость в согласованном вращении диеновых групп в ходе реакции ТТП [18]. Экспериментально установлено, что две метиленовые группы в гидрофильной части молекулы обеспечивают наилучшие условия для протекания реакции ТТП [19, 20].

Процесс полимеризации протекает в условиях жестких ограничений, налагаемых на пространственную упаковку мономеров и их межмолекулярное взаимодействие, которые являются факторами, определяющими реакционную способность мономеров и морфологию полимерной пленки [21].

До недавнего времени производные диацетиленового спирта оставались наименее изученной группой диенов. Причина заключалась в том, что при полимеризации многих спиртовых производных диена чаще образовывалась только красная фаза ПДА. Иногда в начале процесса фотополимеризации совместно с красной фазой ненадолго появлялась голубая, которая при дальнейшем облучении быстро исчезала, переходя в красную фазу. Ситуация с изучением спиртовых производных диенов изменилась с появлением новых несимметричных диеновых *N*-арилкарбаматов [22].

Экспериментальные исследования ЛШ-пленок ряда спиртовых производных несимметричных диеновых *N*-арилкарбаматов позволили зарегистрировать переход под действием УФ-излучения бесцветных пленок молекул мономеров в окрашенные полимерные пленки красной, пурпурной и голубой фаз [23]. Тип фазы ПДА зависел от количества метиленовых групп в гидрофобной и гидрофильной части молекулы. В дальнейшем были получены тонкие пленки ПДА голубой фазы, сохранявшие свои первоначальные свойства после длительного УФ-облучения, температурного воздействия

и длительного хранения при комнатной температуре [24, 25].

Настоящая работа посвящена изучению процессов фотополимеризации мономолекулярных пленок диеновых *N*-арилкарбаматов с симметричной структурой молекулы (гидрофобные) и несимметричных амфифильных молекул спиртовой производной диена. Существенные структурные различия молекул двух типов и отсутствие в литературе каких-либо данных о монослойных пленках молекул симметричных диеновых *N*-арилкарбаматов оказались стимулом для проведения данной работы. Целью работы стало создание мономолекулярных пленок диеновых *N*-арилкарбаматов с симметричным и несимметричным строением молекул и комплексное исследование процесса перехода пленок ДА в ПДА-структуры с проведением сравнительного анализа полученных данных.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления пленочных образцов использовали молекулы симметричного диацетиленового *N*-арилкарбамата со структурной формулой $\text{MeOC}_6\text{H}_4\text{NH}(\text{C}=\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{C}\equiv\text{C}=\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{NHC}_6\text{H}_4\text{OMe}$, а также спиртовой производной несимметричного диацетиленового *N*-арилкарбамата со структурой $\text{MeOC}_6\text{H}_4\text{NH}(\text{C}=\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_3(\text{C}\equiv\text{C})_2(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ (**MeO-3-2**).

Описание синтеза исследуемых соединений представлено в [19, 22]. Экспериментальные образцы создавали в виде монослойных пленок на установке KSV LB5000 System 2 (KSV Ltd., Финляндия). Раствор молекул диена в хлороформе с концентрацией 0.08–0.1 мМ наносили на водную (Milli-Q) поверхность лэнгмюровской ванны с помощью шприца Гамильтона. Температура субфазы лежала в диапазоне 21–22°C. Для удаления частиц ПДА, присутствовавших в исходном порошке диена, каждый раствор предварительно очищали, пропуская через полипропиленовый фильтр (0.2 мкм). Чистоту раствора контролировали по отсутствию оптического поглощения в видимой области спектра. Формирование лэнгмюровского слоя происходило при одновременном движении двух барьеров ванны навстречу друг другу с суммарной скоростью 3 мм/мин до достижения выбранного значения величины поверхностного давления переноса монослоя на подложку. В дальнейшем давление в слое поддерживалось постоянным. Монослойные пленки диена переносили ЛШ-методом на твердые подложки (кварцевые и Si-пластинки), предварительно очищенные по стандартной технологии [10]. До нанесения монослойных пленок диенов на кварцевые подложки последние покрывали тремя—пятью ЛБ-слоями прозрачного неактивного октадециламина (**ОДА**). Это способствовало успешному переносу на подложки ЛШ-монослоев диенов.

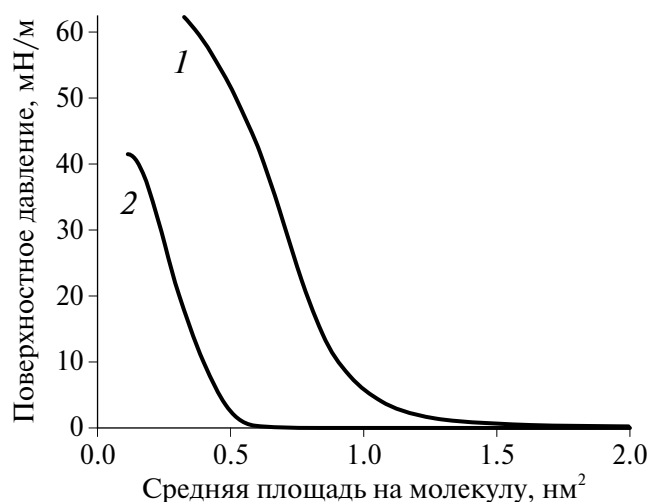


Рис. 1. Изотермы сжатия монослоя симметричных (1) и несимметричных (2) молекул диацетиленовых *N*-арилкарбаматов на поверхности водной субфазы.

Монослой диина наносили непосредственно на чистую полированную поверхность кремния. Поверхностное давление в ленгмюровском монослое диина в момент переноса на твердую подложку составляло 28 мН/м. Коэффициент переноса был близок к единице. Для фотополимеризации пленок диина на подложках использовали ртутную лампу низкого давления (Philips, $\lambda_{\text{max}} = 254$ нм). Мощность излучения составляла 30 Вт. Образец находился на расстоянии 25 см от источника излучения. Спектры поглощения образцов до начала полимеризации и после каждой дозы УФ-облучения регистрировали с помощью спектрофотометра Cintra 4040 (GBC Scientific Equipment, Австралия). Для предотвращения возможного нагрева образца время УФ-облучения в непрерывном режиме не превышало 5 мин. Перерывы в облучении составляли 2–5 мин. Морфологию поверхности монослойных пленок на кремниевых подложках изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием автоэмиссионного сканирующего двухлучевого электронно-ионного микроскопа FEI Scios (Thermo Fisher Scientific, США).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Способность какого-либо органического соединения к образованию упорядоченного ленгмюровского монослоя может быть определена путем измерения изотермы сжатия молекул вещества на поверхности субфазы вплоть до наступления коллапса в слое. В том случае, когда молекулы вещества обладают амфифильными свойствами (один конец молекулы является гидрофильным, а другой гидрофобным), появляется возможность

сформировать монослой с преимущественной ориентацией молекул относительно нормали к поверхности субфазы и получить пленку с заранее заданными свойствами. Молекулы такого рода использовали ранее при изучении процессов фотополимеризации в монослоях спиртовых производных несимметричных дииновых *N*-арилкарбаматов [15, 20].

В представленной работе наряду с одной из спиртовых производных несимметричных дииновых *N*-арилкарбаматов впервые использовали молекулы симметричного диина с метоксигруппами на их концах. По этой причине при образовании монослоя на поверхности водной субфазы симметричные молекулы оставались в горизонтальном положении. В то же время способность молекул диина к взаимной ориентации на поверхности субфазы могла обеспечиваться за счет сильных водородных связей.

На рис. 1 (кривая 1) представлена π - A -изотерма сжатия исследуемых симметричных молекул диина, измеренная на водной поверхности ленгмюровской ванны. Из рисунка видно, что по мере уменьшения площади поверхности водной субфазы в результате движения барьеров постепенно увеличивается давление в монослое молекул диина. Первоначальное газообразное состояние монослоя переходит в жидкое и затем в жидкокристаллическое состояние. При дальнейшем сжатии монослоя после достижения поверхностного давления в монослое ~ 35 мН/м наблюдается затяжной коллапс. Характер коллапса и величина средней площади, приходящейся на одну молекулу диина в монослое (~ 1 нм²), указывают на горизонтальное положение молекул диина на поверхности водной субфазы. Ленгмюровский монослой имеет доменную структуру, образованию которой способствовали сильные водородные связи молекул ДА [19]. В каждом домене взаимодействующие молекулы диинов имеют единую ориентацию на поверхности водной субфазы, не обязательно совпадающую с ориентацией молекул в соседних доменах. Следует отметить, что в случае молекул спиртовых производных несимметричных дииновых *N*-арилкарбаматов по мере сжатия монослоя молекулы приобретают преимущественную ориентацию, близкую к нормали к водной поверхности за счет своей амфифильности. При достижении некоторой критической величины поверхностного давления коллапс монослоя амфифильных молекул был достаточно резким. Примером такого поведения является изотерма сжатия молекул спиртовой производной несимметричного диинового *N*-арилкарбамата *MeO*–3–2, представленная на рис. 1 (кривая 2). Вдвое меньшая площадь, приходящаяся на несимметричную молекулу диина в момент переноса монослоя на подложку, указывает на ее ориентацию на водной поверхности субфазы, близкую к направлению

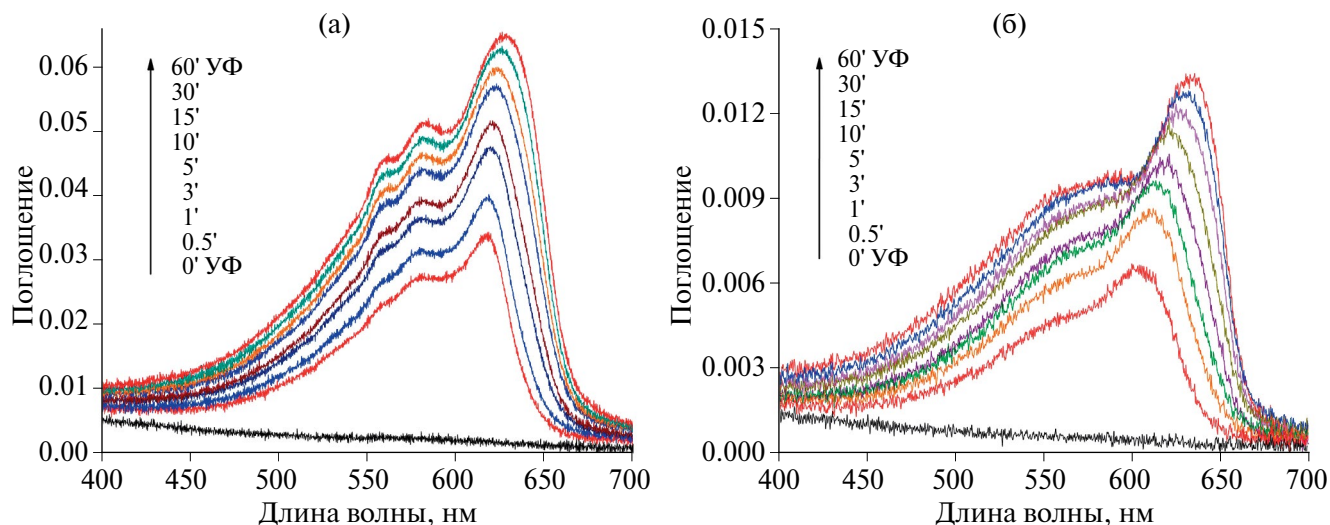


Рис. 2. Изменения спектров оптического поглощения монослойных пленок диенов с изменением времени их облучения УФ-светом: а – симметричного диена, б – несимметричного диена.

нормали к этой поверхности. В то же время симметричные молекулы диена (в отсутствие амфифильности) оставались в горизонтальном положении на поверхности субфазы в процессе формирования монослоя, а изотерма сжатия монослоя получалась за счет изменения силы взаимодействия между молекулами вплоть до начала их “наползания” друг на друга и появления затяжной области коллапса.

Измерения спектров оптического поглощения монослойных пленок начинали непосредственно после их переноса на кварцевые подложки и затем повторяли после каждого сеанса УФ-облучения образца. На рис. 2 представлены изменения спектров поглощения монослоев молекул симметричного и несимметричного диеновых *N*-арилкарбаматов с метоксигруппой в арильном заместителе до начала фотополимеризации и после различных временных интервалов УФ-облучения в пределах 60 мин. Небольшое плавное изменение величины поглощения на обоих графиках до момента включения источника УФ-излучения обусловлено рассеянием света на подслоях ОДА. Поглощение света в пленке отсутствует благодаря прозрачности диенов в видимой области спектра.

Отметим, что в результате фотополимеризации монослой молекул симметричного диацетилена после кратковременного облучения (30 с) превратился в интенсивно окрашенную пленку голубого цвета. Произошел быстрый переход значительной части молекул диацетилена в полидиацетилен голубой фазы (рис. 2а). Рисунок наглядно демонстрирует высокую активность молекул симметричного диена при УФ-облучении в реакции ТТП. Величина оптического поглощения голубой фазы ПДА, зарегистрированная после 60 мин воздействия

УФ-излучения на монослойную пленку нового диена, оказалась значительно больше, чем в случае диена *MeO*–3–2 (рис. 2б).

На рис. 3а представлены зависимости интенсивности экситонной полосы поглощения ПДА голубой фазы от времени УФ-облучения монослойных пленок диенов с симметричной (кривая 1) и несимметричной (кривая 2, [25]) структурой молекул *MeO*–3–2. Зависимости имеют схожий характер, однако значительная разница заключается в эффективности фотополимеризации монослойных пленок этих диенов под действием УФ-излучения. Величина оптического поглощения пленки на основе симметричного диена в максимуме экситонной полосы голубой фазы ПДА в 5 раз превысила аналогичный параметр для образца на основе несимметричного диена *MeO*–3–2 после 60 мин УФ-облучения. Данный факт является справедливым по отношению к трем другим несимметричным диенам (*MeO*–4–2, *MeO*–5–2 и *MeO*–6–2), изученным ранее [25]. В аналогичных экспериментальных условиях величина поглощения света полимером голубой фазы на основе этих диенов составляла не более 0.015.

Анализ изменений спектра поглощения образца с монослоем симметричного диена (рис. 2) позволил построить зависимость спектрального положения максимума экситонной полосы голубой фазы ПДА от времени УФ-облучения образца (рис. 3б, кривая 1). На рисунке также показана аналогичная зависимость для монослоя несимметричного диена *MeO*–3–2. Видно, что характер приведенных зависимостей различен. Через 30 с УФ-облучения пленки, состоящей из молекул симметричного диена, в спектре поглощения

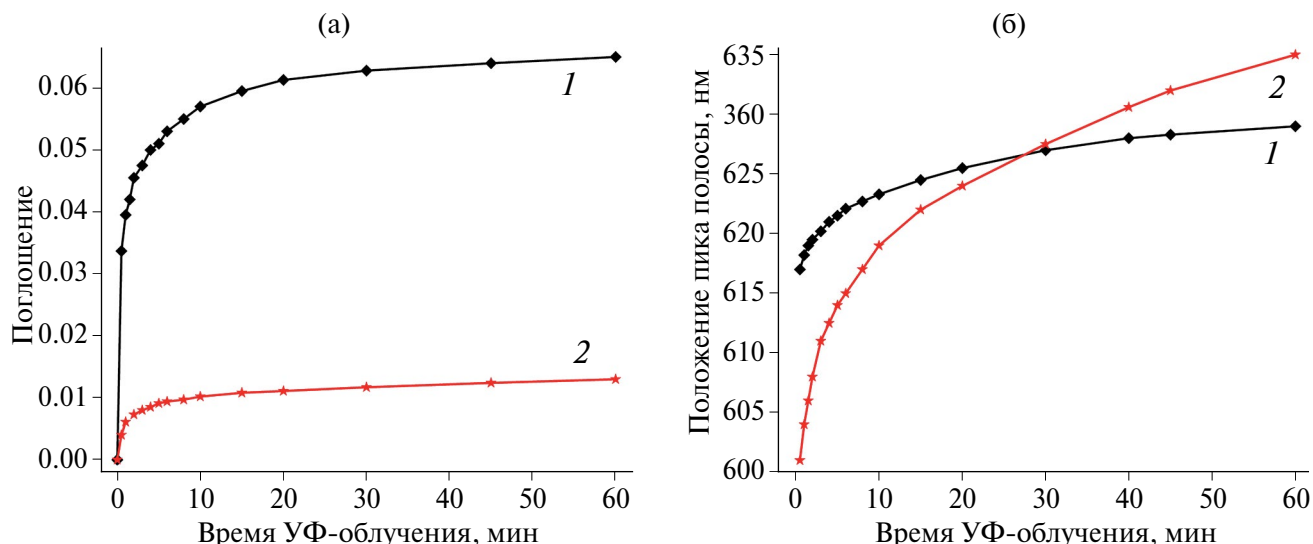


Рис. 3. Изменения интенсивности экситонной полосы поглощения голубой фазы ПДА (а) и смещения этой полосы в длинноволновую область (б) с увеличением времени УФ-облучения для пленок симметричных (1) и несимметричных (2) молекул диина.

образца появилась полоса с максимумом при 617 нм, соответствующая голубой фазе ПДА. В течение первых 20 мин облучения полоса сдвинулась на 8 нм в длинноволновую область спектра. К моменту завершения УФ-облучения (60 мин) зависимость вышла на насыщение ($\lambda_{\text{max}} = 629$ нм). Таким образом, за время УФ-облучения максимум полосы поглощения сдвинулся на 12 нм, что соответствует увеличению длины сопряжения полимерной цепи в процессе фотополимеризации пленки. В то же время после 30 с УФ-облучения максимум полосы поглощения голубой фазы ПДА для пленки диина MeO–3–2 находился вблизи 601 нм. Такое положение полосы поглощения соответствует минимальной длине сопряжения полимерных цепей для ПДА голубой фазы. При увеличении времени облучения происходил сначала быстрый (до 10 мин облучения), а затем более медленный сдвиг полосы поглощения в длинноволновую область спектра. В результате максимум полосы поглощения после 60 мин облучения находился при 635 нм. Таким образом, с начала фотополимеризации полоса сдвинулась на 34 нм, что указывает на значительное увеличение длины сопряжения полимерных цепей за время облучения. Поскольку после 60 мин облучения кривая зависимости не выходила на насыщение, то процесс вовлечения дополнительных молекул диина MeO–3–2 в реакцию ТТП мог продолжаться и при более длительном облучении образца УФ-светом.

Различный характер протекания реакции ТТП в пленках молекул симметричного и несимметричного диinov, проявившийся в зависимости величин оптического поглощения и сдвигов

экситонных полос поглощения образцов от времени их облучения УФ-светом, обусловлен не столько структурами молекул диinov, сколько их расположением на поверхности твердых подложек. Однако именно химический состав молекулы диина определяет ее положение в лентгмюровском слое на поверхности водной субфазы и на подложке. Так амфифильные молекулы диина MeO–3–2 образуют лентгмюровский монослой с преимущественной ориентацией молекул по отношению к нормали к поверхности субфазы. После переноса на твердую подложку ЛШ-методом эта ориентация сохраняется. В процессе фотополимеризации монослоя диина MeO–3–2 длина сопряжения полимерной цепи может увеличиваться как за счет включения соседних молекул в реакцию ТТП, так и за счет сопряжения коротких цепей и образования более длинных. Согласно данным, представленным на рис. 3а (кривая 2), полимеризация в основном происходит в течение первых 8–10 мин воздействия УФ-света на образец. В то же время длина сопряжения полимерных цепей продолжала значительно увеличиваться при дальнейшем облучении пленки (до 60 мин). Об этом свидетельствуют результаты измерения сдвига экситонной полосы поглощения голубой фазы ПДА (рис. 3б, кривая 2). Принимая во внимание малое изменение величины оптического поглощения полимеризованной пленки в промежутке времени облучения от 10 до 60 мин можно прийти к заключению, что в данный промежуток времени увеличение длины сопряжения полимерных цепей происходит по большей части в результате сопряжения коротких и образования более длинных полимерных цепей.

Молекулы симметричного диинового *N*-арилкарбамата располагались на поверхности водной субфазы горизонтально. На это указывают результаты измерения изотермы сжатия монослоя и величина средней площади, занимаемой молекулой на поверхности водной субфазы в момент переноса монослоя на подложку (рис. 1, кривая 1). Фотополимеризацию монослоя на подложке проводили при тех же экспериментальных условиях, что и в случае с дином *MeO*—3—2.

Горизонтальное положение молекул диина с симметричной структурой на поверхности подложки определяет доменную структуру пленки в целом. Упаковка и ориентация молекул в отдельных доменах оказались вполне удовлетворительными для осуществления реакции ТТП в монослое. На это указывает зависимость величины оптического поглощения от времени облучения образца УФ-светом (рис. 3а, кривая 1). Наиболее активно переход молекул мономеров в состояние ПДА проходит в течение первых 10 мин УФ-облучения. Как отмечалось выше, эффективность реакции ТТП в пленке диина с симметричной структурой молекул оказалась выше, чем в случае монослоя несимметричного амфифильного диина (рис. 3а, кривая 2). В то же время сдвиг максимума экситонной полосы поглощения ПДА голубой фазы на основе молекул амфифильного диина оказался более значительным. Длина сопряжения полимерных цепей увеличивалась на протяжении всех 60 мин УФ-облучения образца (рис. 3б, кривая 2). При этом в начале процесса фотополимеризации длина сопряжения полимерных цепей предельно короткая для ПДА голубой фазы. В случае полимеризации пленки на основе симметричных молекул диина сдвиг экситонной полосы спектра поглощения был меньше. Это указывает на меньшее изменение длины сопряжения полимерных цепей во время УФ-облучения. Отметим, что в начале облучения максимум полосы поглощения ПДА появился при 617 нм. Следовательно, начальная длина сопряжения полимерных цепей в пленке симметричного диина была значительно больше, чем в образце с несимметричными молекулами. В интервале времени УФ-облучения от 30 до 60 мин как величина поглощения, так и длина сопряжения полимерных цепей в пленке на основе симметричного диина изменялись незначительно. Такое поведение зависимостей сдвига экситонной полосы поглощения и ее амплитуды от времени УФ-воздействия на пленку симметричного диина позволяет сделать некоторые выводы. Схожесть характеров обеих зависимостей заключается в быстром росте количества молекул диацетилена, переходящих в состояние ПДА голубой фазы, и увеличении длины сопряжения полимерных цепей в промежутке времени облучения образца от 0 до 10 мин. Менее заметные изменения этих величин

при дальнейшем воздействии УФ-света указывают на доменную структуру пленки и фактическое завершение процесса перехода молекул мономеров в ПДА в доменах пленки в течение первых 10–15 мин УФ-облучения. Особенность монослоя молекул симметричного диинового *N*-арилкарбамата состоит в том, что молекулы лежат горизонтально на поверхности подложки, образуя квазидвумерную структуру. Таким образом, молекулы одного домена могли бы взаимодействовать с молекулами соседних доменов, примыкающих к границам данного домена. Однако вероятность одинаковой ориентации молекул в соседних доменах мала, что является препятствием для объединения доменов в процессе полимеризации. Именно на это указывает характер зависимостей сдвига экситонной полосы поглощения и ее амплитуды от времени УФ-воздействия на пленку симметричного диина.

Изучение морфологии монослоев диinov и полимеров на кремниевых подложках методом СЭМ позволило обнаружить существенные различия в структурной организации образцов на основе симметричных и несимметричных диацетиленовых *N*-арилкарбаматов. Основная причина различий состоит в амфифильности молекул диина *MeO*—3—2 и ее отсутствии у молекул симметричного диина с гидрофобными группами на концах молекулы. В случае амфифильных молекул диина при формировании ленгмюровского монослоя на поверхности водной субфазы и достижении заданного поверхностного давления в слое для его дальнейшего переноса на твердую подложку ориентация молекул была близкой к направлению нормали к поверхности субфазы. Перенос такой пленки на твердую подложку методом ЛШ не нарушает организацию молекул в монослое.

Формирование ленгмюровского монослоя молекул симметричного диина происходило по-иному, поскольку данные молекулы располагаются горизонтально на поверхности субфазы. Учитывая состав молекулы, можно предположить, что ее длина составляет ~3 нм, а проекция ширины ~0.3 нм. Таким образом, площадь, занимаемая одной молекулой на поверхности водной субфазы, имела бы величину около 1 нм². Если провести касательную к изотерме сжатия монослоя молекул симметричного диина через точку, соответствующую поверхностному давлению переноса пленки на подложку, то пересечение касательной с осью абсцисс покажет величину площади, приходящейся на одну молекулу в монослое, ~0.9 нм² (рис. 1, кривая 1).

На рис. 4, 5 представлены СЭМ-изображения поверхностей ЛШ-монослоев ДА и ПДА, приготовленных из молекул несимметричного и симметричного диinov соответственно.

Микрофотографии на рис. 4 демонстрируют состояние поверхности пленки мономеров

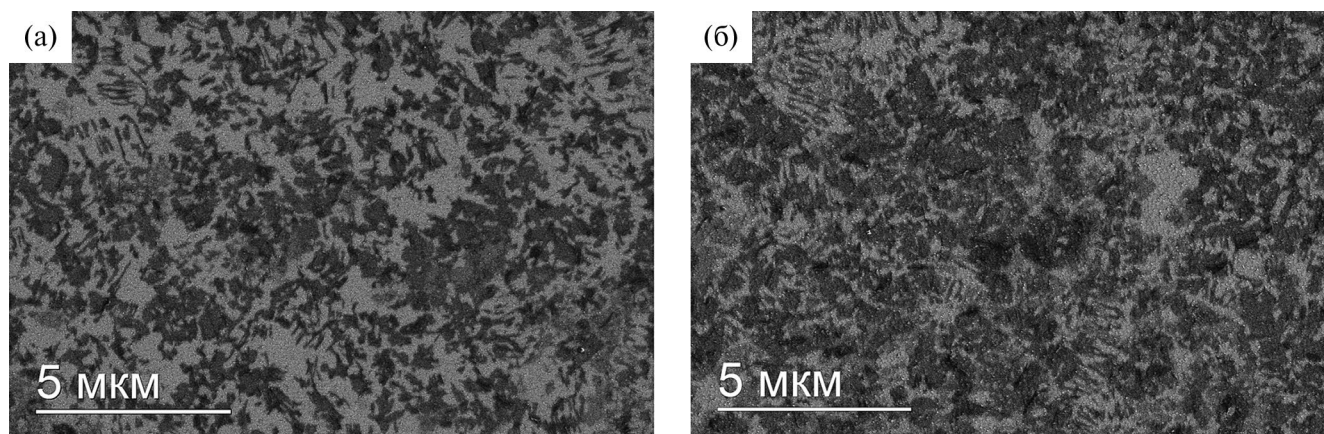


Рис. 4. СЭМ-изображения монослоя молекул несимметричного диена *MeO*–3–2 на поверхности Si подложки до (а) и после (б) 10 мин УФ-облучения.

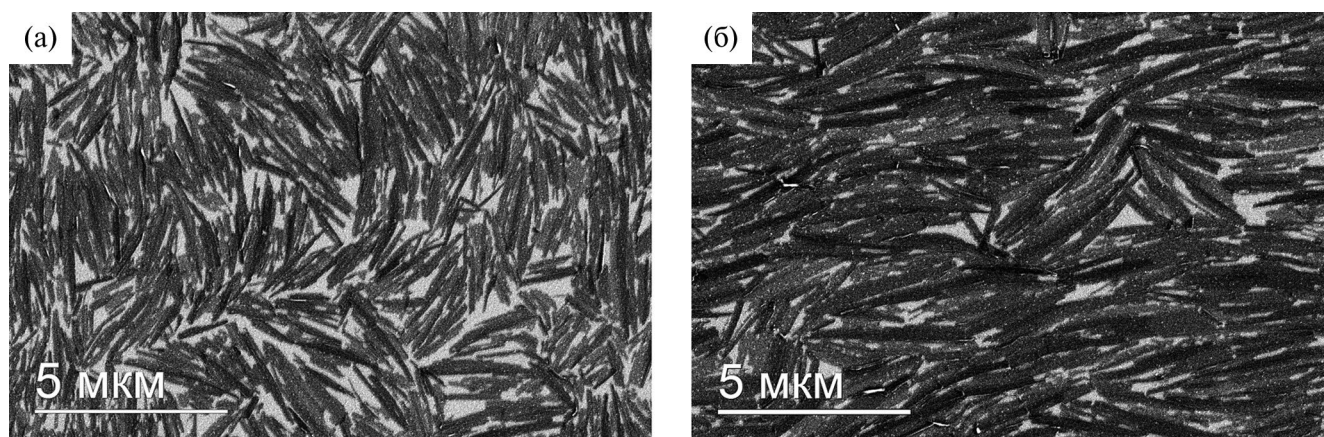


Рис. 5. СЭМ-изображения монослоя молекул симметричного диена на поверхности Si подложки до (а) и после (б) 10 мин УФ-облучения.

и полимеризованной пленки, приготовленных на основе несимметричных молекул диена *MeO*–3–2. На рис. 4а (формат $10 \times 15 \text{ мкм}^2$) показана структура поверхности пленки молекул ДА. Пленка не является достаточно однородной, поскольку часть молекул мономеров образует доменные области субмикронного размера. При воздействии на образец УФ-света происходил переход молекул мономеров в состояние ПДА голубой фазы (рис. 2б). Размеры темных областей на изображениях увеличились, что является результатом протекания реакции ТТП в пленке (рис. 4б). Структура полимеризованной пленки в основном является однородной с небольшим количеством дефектов.

Структуры поверхностей монослойных пленок симметричных молекул диена до и после облучения образцов УФ-светом показаны на рис. 5. Как и следовало ожидать для случая молекул, лежащих

на поверхности водной субфазы, структуры сформированных пленок коренным образом отличаются от структур образцов на основе диена *MeO*–3–2. Это наглядно демонстрирует микрофотография поверхности ЛШ-монослоя молекул симметричного диена в формате $10 \times 15 \text{ мкм}^2$ (рис. 5а). Уже на этапе формирования ленгмюровского монослоя симметричных молекул диена на поверхности водной субфазы произошло образование множества доменов в виде продолговатых “полосок” длиной до 4 мкм и шириной до 0.5 мкм. Такая форма и протяженность доменов может свидетельствовать об активном взаимодействии молекул диена за счет силы водородных связей [19]. Принимая во внимание состав молекулы, большое количество водородных связей и форму образовавшихся доменов, можно предположить, что “притяжение” молекул друг к другу и образование доменов происходило как в поперечном, так и в продольном направлении.

После облучения образца УФ-светом в течение 15 мин и образования ПДА голубой фазы структура пленки приобрела более упорядоченный характер с некоторой преимущественной, параллельной ориентацией доменных “полосок” по отношению друг к другу (рис. 5б). Об упорядоченности исходных молекул в доменах свидетельствует высокая эффективность процесса ТТП под действием УФ-излучения (рис. 3а, кривая 1). Учитывая конфигурацию и размеры элементов структуры, пленку можно считать достаточно однородной по составу с равномерным распределением доменов по поверхности образца.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящее время в литературе отсутствуют какие-либо сведения по изучению диацетиленовых *N*-арилкарбаматов симметричной структуры в состоянии ленгмюровских пленок и пленок на твердых подложках. Результаты исследования представителя данного класса производных диацетилена, описанные в работе, позволили обнаружить уникальные свойства соединения, проявившиеся при формировании ленгмюровской пленки молекул мономеров и при изучении реакции ТТП монослойных пленок на поверхности твердых подложек. Отсутствие амфифильных свойств у молекул симметричного диина и их горизонтальное положение на поверхности водной субфазы не стали препятствием для успешного формирования ленгмюровской пленки и ее переноса на твердые подложки. Особенности структуры и состава молекулы стали причиной образования доменной структуры пленки с формой доменов в виде “полосок”, не наблюдавшейся ранее для других дииновок *N*-арилкарбаматов. В то же время протекание реакции ТТП под действием УФ-света в такой пленке оказалось значительно эффективнее, чем в монослой несимметричных амфифильных молекул диина *MeO*–3–2. Молекулы представленного симметричного диина в состоянии тонких твердых пленок дополнили ряд уникальных дииновок *N*-арилкарбаматов, способных под действием УФ-излучения превращаться в пленки голубой фазы полидиацетилена, сохраняющие свои свойства в условиях продолжительного воздействия. Изучение морфологии монослойных пленок несимметричного и симметричного диина с использованием метода СЭМ наглядно продемонстрировало зависимость структуры пленок от положения, занимаемого молекулами мономеров на водной поверхности при образовании ленгмюровского слоя, и от влияния сильных водородных связей в доменах симметричного диина. Однородное распределение доменов в ПДА-пленке симметричного диина и высокая активность молекул в реакции ТТП могут стать важными характеристиками для использования данного соединения

при создании устройств молекулярной электроники с фотоиндуцированным переносом зарядов.

Исследование выполнено в рамках государственного задания Института общей физики им. А.М. Прохорова РАН и НИЦ “Курчатовского института” на оборудовании ЦКП “ККК и Ф” Диагностики материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wegner G. // *Z. Naturforsch.* 1969. В. 24. S. 824. <https://doi.org/10.1515/znb-1969-0708>
2. Tieke B. // *Adv. Polymer Sci.* 1985. V. 71. P. 79.
3. Arslanov V.V. // *Adv. Colloid Interface Sci.* 1992. V. 40. P. 307. [https://doi.org/10.1016/0001-8686\(92\)80080-H](https://doi.org/10.1016/0001-8686(92)80080-H)
4. Jelinek R., Ritenberg M. // *RSC Adv.* 2013. V. 3. P. 21192. <https://doi.org/10.1039/c3ra42639d>
5. Benten H., Mori D., Ohkita H., Ito Sh. // *J. Mater. Chem. A.* 2016. V. 4. P. 5340. <https://doi.org/10.1039/c5ta10759h>
6. Chen X., Zhou G., Peng X., Yoon J. // *Chem. Soc. Rev.* 2012. V. 41. P. 4610. <https://doi.org/10.1039/c2cs35055f>
7. Qian X., Städler B. // *Chem. Mater.* 2019. V. 31. № 4. P. 1196. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b05185>
8. Fang F., Meng F., Luo L. // *Mater. Chem. Front.* 2020. V. 4. P. 1089. <https://doi.org/10.1039/c9qm00788A>
9. Yu Zh., MuYu C., Xu H. et al. // *Polym. Chem.* 2023. V. 14. P. 2266. <https://doi.org/10.1039/d3py00213F>
10. Roberts G. *Langmuir-Blodgett Films*. Plenum Press, 1990. P. 425.
11. Tieke B., Lieser G., Wegner G. // *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 1979. V. 17. P. 1631.
12. Tamura H., Mino N., Ogawa K. // *Thin Solid Films.* 1989. V. 179. P. 33.
13. Patel G.N., Khanna Y.P., Ivory D.M. et al. // *J. Polym. Sci. A.* 1979. V. 17. P. 899. <https://doi.org/10.1002/pol.1979.180170513>
14. Zhong L., Zhu X., Duan P., Liu M. // *J. Phys. Chem. B.* 2010. V. 114. P. 8871. <https://doi.org/10.1021/jp1020565>
15. Alekseev A., Ihalainen P., Ivanov A. et al. // *Thin Solid Films.* 2016. V. 612. P. 463. <https://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2016.06.044>
16. Mino N., Tamura H., Ogawa K. // *Langmuir.* 1991. V. 7. P. 2336.
17. Alekseev A.S., Domnin I.N., Ivanov A.B. // *Bulletin of the Lebedev Physics Institute.* 2021. V. 48. № 11. P. 337. <https://doi.org/10.3103/S1068335621110026>

18. Kruchinin V.N., Repinsky S.M., Sveshnikova L.L. *et al.* // Thin Solid Films. 1994. V. 240. P. 131.
19. Marinichev A.N., Vyaz'min S. Yu., Domnin I.N. // Russ. J. Appl. Chem. 2005. V. 78. № 10. P. 1662.
20. Alekseev A., Ihalainen P., Ivanov A. *et al.* // Thin Solid Films. 2018. V. 645. P. 108.
<https://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2017.10.018>
21. Kim T., Ye Q., Sun I. *et al.* // Langmuir. 1996. V. 12. P. 6065.
22. Vyaz'min S.Y., Berezina S.E., Remizova L.A. *et al.* // Russ. J. Org. Chem. 2002. V. 38. P. 775.
23. Alekseev A., Ihalainen P., Ivanov A. *et al.* // Thin Solid Films. 2016. V. 612. P. 463.
<https://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2016.06.0>
24. Alekseev A.S., Domnin I.N., Ivanov A.B., Tereschenko N.A. // Mendeleev Commun. 2018. V. 28. P. 409.
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2018.07.0.23>
25. Alekseev A.S., Ivanov A.B., Klechkovskaya V.V. *et al.* // Rev. Adv. Chem. 2023. V. 13. № 3. P. 265.
<https://doi.org/10.1134/S263482762360010X>

THIN-FILM POLYDIACETYLENES OF A STABLE BLUE PHASE BASED ON SYMMETRICAL AND UNSYMMETRICAL DIACETYLENE N-ARYLCARBAMATES

A. S. Alekseev^{a,*}, S. Yu. Vyaz'min^b, A. B. Ivanov^a, V. V. Klechkovskaya^c, M. S. Lukasov^c

^aA. M. Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Science, Moscow, Russia

^bZh. I. Alferov Federal State Budgetary Institution of Higher Education and Science Saint Petersburg National Research Academic University of the Russian Academy of Science, St. Petersburg, Russia

^cShubnikov Institute of Crystallography of Kurchatov Complex of Crystallography and Photonics of NRC "Kurchatov Institute," Moscow, Russia

*e-mail: alexanderalekseev@yandex.ru

Abstract. The conditions and features of the formation of Langmuir monolayers of symmetrical and asymmetrical diacetylene N-arylcarmates and the structural organization of Langmuir-Schaefer films based on them were studied. Photopolymerization of monolayer solid films of two types of molecules was monitored using absorption spectroscopy and showed the transition of diyne molecules to the blue phase polydiacetylene state. The efficiency of the solid-phase topochemical polymerization reaction in a film of symmetrical diynes turned out to be 5 times higher than in a film of asymmetrical diyne molecules. The morphology of monolayer surfaces before and after UV irradiation was studied using scanning electron microscopy.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНОГО ПРОВОДНИКА НА ОСНОВЕ СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩИХ НАНОПРОВОЛОК

© 2024 г. Д. В. Панов^{1,*}, И. С. Волчков¹, Н. П. Ковалец², П. Л. Подкур¹, И. О. Кошелев¹, В. М. Каневский¹

¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники
НИИЦ “Курчатовский институт”, Москва, Россия

²Московский педагогический государственный университет, Москва, Россия

*E-mail: dggamer@mail.ru

Поступила в редакцию 16.01.2024 г.

После доработки 16.01.2024 г.

Принята к публикации 25.03.2024 г.

Показана возможность образования проводящего металлополимерного композита на основе массива пересекающихся серебряносодержащих нанопроволок. Электрические и механические характеристики композитов зависят как от времени осаждения, так и от отношения площадей анода и катода. Механические характеристики полученных металлополимерных композитов выше по сравнению с полимерными трековыми мембранами из полиэтилентерефталата. С увеличением отношения площадей анода и катода и времени осаждения падают электропроводимость (0.0025 Ом^{-1} при 100 циклах роста, 0.0033 Ом^{-1} при 50 циклах), прочность (90 МПа при 100 циклах, 99 МПа при 50 циклах) и модуль упругости (4.7 ГПа при 100 циклах, 5.4 ГПа при 50 циклах). Проводящие серебряносодержащие нанопроволоки могут играть роль армирующих структур для проводящих металлополимерных композитов, обладающих высокой электропроводностью, и применяться в элементах гибкой электроники.

DOI: 10.31857/S0023476124040126, EDN: XCIQCSX

ВВЕДЕНИЕ

Не ослабевает спрос на различные элементы гибкой электроники, такие как сенсоры и активные элементы на основе различных наноструктур [1–6]. Исследования в области гибкой электроники становятся все более востребованными, что обусловлено огромными возможностями их применения в различных отраслях микро- и нанoeлектроники.

Благодаря развитию методик синтеза наноматериалов становится возможным изготовление композитных проводников. Среди них можно выделить тонкопленочные многослойные проводники [3, 4, 6] и композитные проводники на основе наноструктур, расположенных как на поверхности пленок [5–7], так и интегрированных в объем [2, 3].

Тонкопленочные многослойные проводники могут быть использованы в оптоэлектронных устройствах всех видов, таких как сенсорные экраны [3, 5, 6], солнечные элементы [3, 6] и светозлучающие устройства [3]. Эти объекты могут быть получены различными способами, например

методом химического осаждения из паровой фазы, вакуумным термическим распылением и другими методами.

К композитным проводникам на основе наноструктур, расположенных на поверхности тонких пленок, можно отнести многослойные структуры [5–10] в виде прозрачных проводящих электродов с интегрированными на поверхность серебряными нанопроволоками диаметром 35 нм, покрытыми защитным слоем из графена [8–10]. Такие структуры получают методами центрифугирования [8], нанесения нанопроволок с помощью кисти с последующим отжигом [11–13] и капельным нанесением на поверхность с последующим испарением растворителя [13]. Одним из недостатков таких структур является неравномерность нанесения из-за образования агломератов, в результате наблюдаются неравномерные области с низким сопротивлением и избыточным нагревом [14].

К другим методам изготовления композитных проводников можно отнести методы, основывающиеся на интеграции металлических нанопроволок в объем полимерных пленок. Металлические

нанопроволоки из таких материалов, как Ag, Au [15] и Pt [16], обладают хорошими электрическими свойствами [17, 18], превосходной механической прочностью в условиях повторяющихся механических напряжений [19, 20], поэтому одномерные проводящие наноструктуры рассматривают как материал для гибких электронных устройств и проводящих электродов [7].

Главные характеристики таких гибких проводников — проектируемая проводимость, хорошая растяжимость, гибкость, механическая устойчивость и химическая стойкость. Одним из методов получения гибких проводников является метод матричного синтеза — заполнение требуемым веществом заранее подготовленной матрицы. Высокая эластичность металлополимерного проводника обусловлена тем, что металлические нанопроволоки занимают 5% или менее от общего объема пленки.

В качестве полимерных пленок используют трековые мембраны. Полимерные мембраны характеризуются хаотичным расположением пор с возможностью наложения друг на друга, что позволяет создавать проводящую цепь внутри самой мембраны. Они отличаются гибкостью и возможностью целенаправленного изменения формы и диаметра пор. Кроме того, в мембране можно варьировать плотность пор в широких пределах независимо от их диаметра. Существенным отличием трековых мембран является возможность изменения угла наклона пор по ходу прокатки пленки [21]. При использовании мембраны с высокой плотностью наклонных пор соразмерно увеличивается количество пересечений выращенных нанопроволок. Оценить количество пересечений в объеме мембраны можно с помощью расчетных методик, в том числе на готовых к нанесению мембранах [22].

Таким образом, представляло интерес создание металлополимерных проводящих композитов на основе металлических нанопроволок. Целью работы было изготовление композитного проводника из массива серебряных нанопроволок, обладающих высокой электропроводностью, а также их характеристика и исследование электрических и механических свойств.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Синтез массива серебряных нанопроволок в трековой мембране. Для получения структур использовали промышленные трековые мембраны из полиэтилентерефталата (ПЭТФ) толщиной 12 мкм с порами диаметром 100 нм и плотностью $1.2 \times 10^9 \text{ см}^{-2}$ производства ОИЯИ (г. Дубна, Россия). Отклонение угла наклона пор составляла до $\pm 30^\circ$ по ходу прокатки пленки (по вертикали) при облущении ионами и $\pm 0.5^\circ$ перпендикулярно ходу прокатки пленки (по горизонтали).

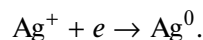
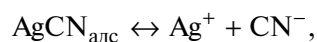
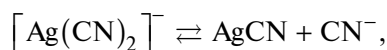
Для создания контактной поверхности проводили напыление методом вакуумного термического распыления меди на одну из поверхностей полимера с помощью установки ВУП-4. Медную подложку осаждали на контактный слой в потенциостатическом режиме при 0.4 В. В качестве источника тока применяли потенциостат-гальваностат Р-2Х (Elins, Россия).

Гальваническое осаждение серебра в поры мембраны проводили в вертикальной ячейке из полиэтилентерефталатгликоля с площадью рабочей зоны 15 см^2 при температуре электролита от 20 до 25°C , катодной и анодной плотности тока от 1 до 10 мА/см^2 [23]. Использовали электролит серебрения состава $\text{AgNO}_3 - 0.177$, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] - 0.136$, $\text{K}_2\text{CO}_3 - 0.289$, $\text{KSCN} - 1.029$ моль/л. Этот электролит выбран ввиду меньшей анодной пассивации из-за добавки роданида калия. В процессе приготовления электролита выделился осадок $\text{Fe}(\text{OH})_2$, который был отфильтрован с помощью лабораторной установки для фильтрации растворов. Процесс осаждения проводили в гальваностатическом импульсном режиме. Импульсный режим использован для увеличения равномерности осаждения нанопроволок [24].

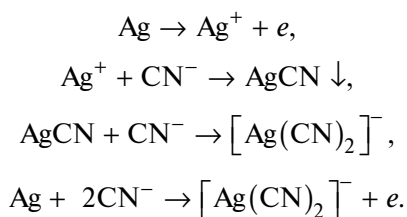
Для начала процесса нуклеации подавали ток 100 мА в течение первых 5 с роста. Образцы первой серии были выращены при токе осаждения 60 мА в течение 10 с и обратном токе -70 мА в течение 6 с за цикл. Образцы выращивали в ходе 100 циклов. Образцы второй серии получали в аналогичных режимах в течение 50 циклов. За время проведения эксперимента наблюдалась частичная пассивация анода, которая выражалась в ухудшении проводимости. Частичная пассивация объясняется образованием AgCN на поверхности анода, который частично растворяется. Известно, что использование анода с малой площадью приводит к неравномерному осаждению [25]. Для уменьшения эффекта неравномерного осаждения при использовании катода большой площади выбрали импульсный метод осаждения и анод в виде спирали, который позволяет получить наиболее равномерное распределение отношения площадей анода и катода. Использование анодов, приводящих к более равномерному росту, таких как сетчатые аноды или тонкие пластины, затруднено в данном случае в виду процесса, приводящего к растворению анода.

В процессе осаждения протекают следующие реакции.

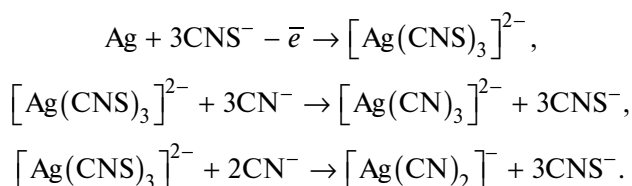
На катоде (—):



На аноде (+):

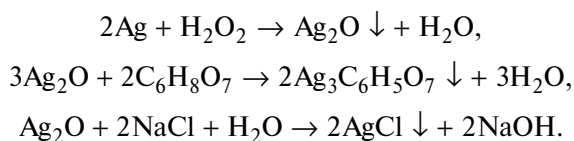


Также во время приготовления электролита образуется дицианоаргентат(I)-ион:



Изготовление гибкого пленочного проводника. Для получения пленочного проводника необходимо удалить вспомогательный слой меди. Селективное удаление меди осуществляли с помощью раствора перекиси с добавлением $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ – 1.561, NaCl – 0.856 моль/л.

В процессе растворения меди с травителем также реагировали полученные серебряные наноструктуры. В результате реакции серебра с травителем образовались галогениды серебра:



Аналогичные реакции происходят при образовании йодида серебра. Ионы йода присутствуют в травителе в качестве примеси к хлориду натрия.

Длину получаемых нанопроволок контролировали в растровом электронном микроскопе (РЭМ) JCM 6000 Plus (Jeol, Япония) со встроенной приставкой для энергодисперсионной спектроскопии. РЭМ-изображение массива нанопроволок представлено на рис. 1. Исследования проводили в режиме детектирования вторичных электронов при ускоряющем напряжении 15 кВ. Видно, что серебряные нанопроволоки расположены не строго перпендикулярно поверхности матрицы и часто пересекаются. Длина нанопроволок, заполняющих поры матрицы ПЭТФ, неодинакова в одном и том же образце.

Рентгенофазовый анализ (РФА) осуществляли на порошковом рентгеновском дифрактометре X'pert Pro MPD (PANalytical, Нидерланды) при ускоряющем напряжении 40 кВ, токе 40 мА с использованием медного излучения ($\text{CuK}_\alpha = 1.54$ нм).

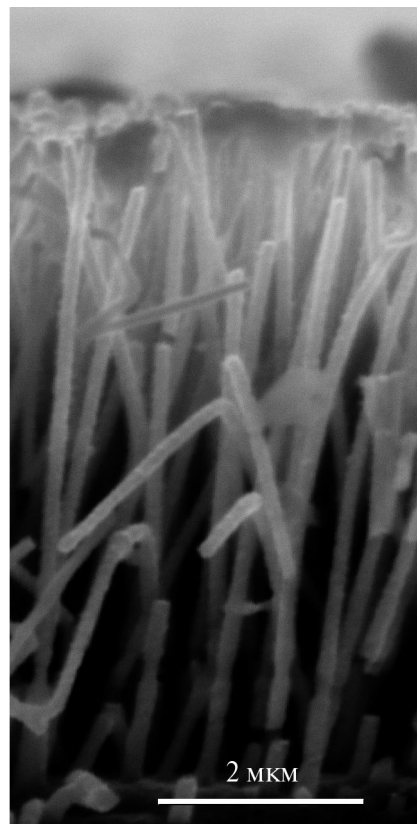


Рис. 1. РЭМ-изображение сетки из серебряных нанопроволок диаметром 100 нм после удаления полимерной трековой мембраны.

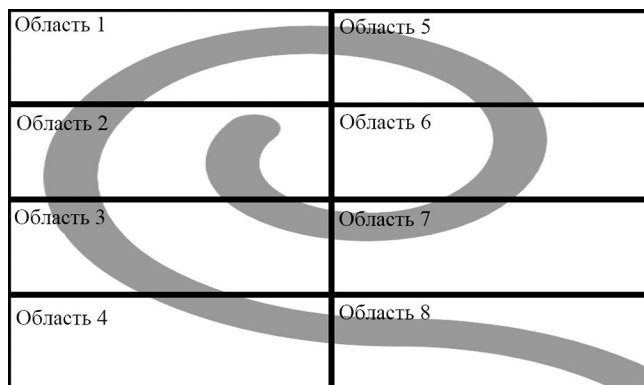


Рис. 2. Схема расположения анода относительно зон нарезки образца.

Съемку проводили в геометрии Брэгга–Брентано. Для расшифровки дифрактограмм применяли программу High Score Plus и базу данных ICSD PDF-4.

Механические свойства образцов исследовали в режиме одноосного растяжения на универсальной испытательной машине Autograph AGS-5kN (Shimadzu, Япония) при скорости растяжения

Таблица 1. Энергодисперсионный анализ поперечного сечения матрицы (1) и поверхности матрицы (2) (ат. %)

Элемент	Область 1	Область 2
Cl	20.46	33.69
Cu	6.99	62.28
Ag	72.49	4.03
I	0.06	0

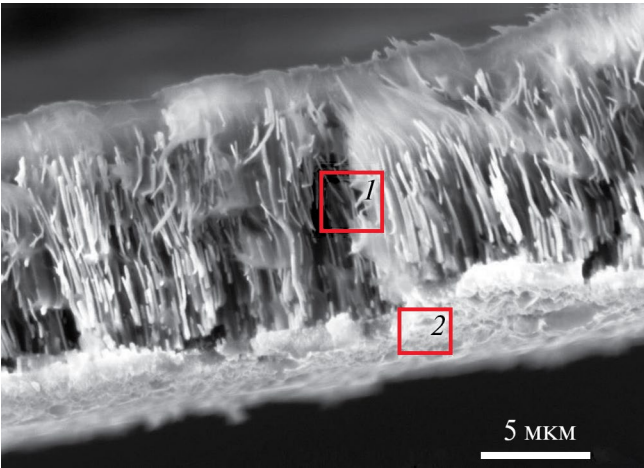


Рис. 3. РЭМ-изображение образца композита со стороны поперечного сечения (1) и плоскости матрицы (2).

2 мм/мин. Образцы обеих серий были нарезаны на восемь частей (рис. 2, области 1–8), после чего из этих частей были получены полоски с размером рабочей части 5 × 18 мм с помощью ручного вырубного пресса RR/HCP (RAY RAN, Англия). Направление растяжения было выбрано параллельно ходу прокатки пленки. Исследовали упругость (*E*) и прочность на разрыв (*P*).

Электрические характеристики массивов нанопроволок измеряли с помощью установки контроля удельного сопротивления Cresbox (Napson, Япония) с использованием стандартного четырехзондового метода постоянного тока [26]. Измерительные зонды были изготовлены из карбида вольфрама, расстояние между соседними зондами 1 мм, радиус закругления острия ~150 мкм, нагрузка на измерительную иглу 50 г. При измерении электрических характеристик контакт каждого зонда с поверхностью образца осуществлялся на площади ~0.7 × 10⁻⁵ см². Таким образом, каждый зонд контактировал не с одной нанопроволокой, а с массивом, состоящим в среднем из ~10800 нанопроволок. Сопротивление исследуемых образцов измеряли в 250 точках, равномерно распределенных по поверхности каждого образца, с целью получения усредненного сопротивления всего массива нанопроволок, а также нивелирования вклада неупорядоченного расположения пор.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работе получены металлополимерные композиты с диаметром нанопроволок 100 нм.

Таблица 2. Результаты измерений электрических и механических характеристик образцов

Область	1/ <i>R</i> , Ом ⁻¹	<i>P</i> , МПа	<i>E</i> , ГПа	<i>O</i>	<i>D</i> , нм
1–1	0.000295			0.05676	35
1–2	0.002532	89.09	4.7	0.03629	37
1–3	0.0025	80.88	5.2	0.04504	44
1–4	0.002778			0.03669	42
1–5	0.000139	67.32	4.4	0.01019	34
1–7	0.000139	76.04	4.2	0.03454	44
1–8	0.000342	72.07	4.2	0.04841	40
2–1	0.003703			0.05676	43
2–2	0.003311	99.11	5.4	0.03629	49
2–3	0.002353	98.64	5.5	0.04504	50
2–5	0.000001	42.00	3.9	0.01019	41
2–6	0.000722	100.64	5.7	0.02497	49
2–7	0.001801	80.39	6.3	0.03454	43
2–8	0.003571	82.02	4.9	0.04841	37

Примечание. 1/*R* – обратное сопротивление, *P* – прочность на разрыв, *E* – упругость, *O* – отношение площади анода к площади катода, *D* – диаметр нанопроволок.

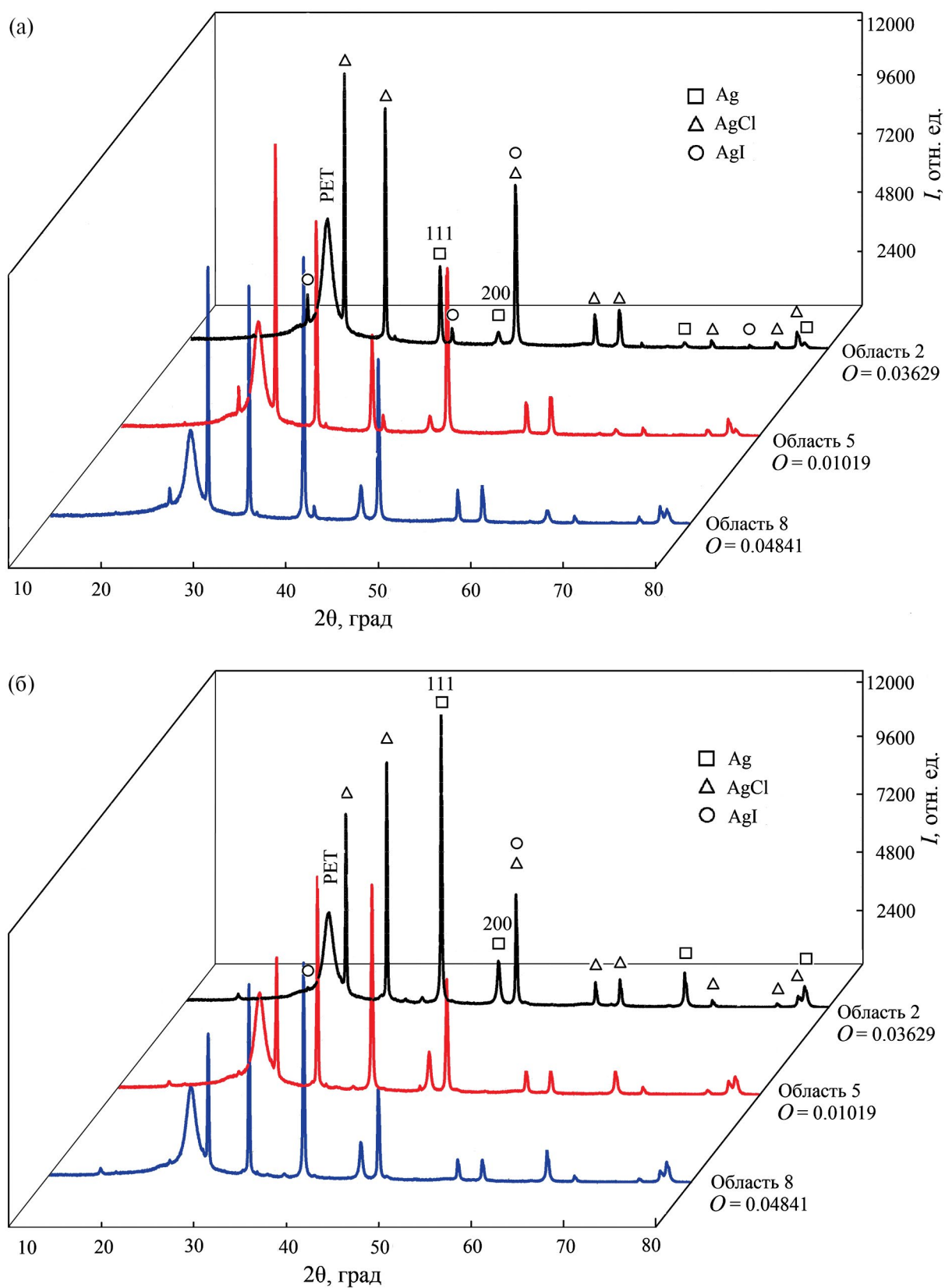


Рис. 4. Дифрактограммы образцов первой (а) и второй (б) серий.

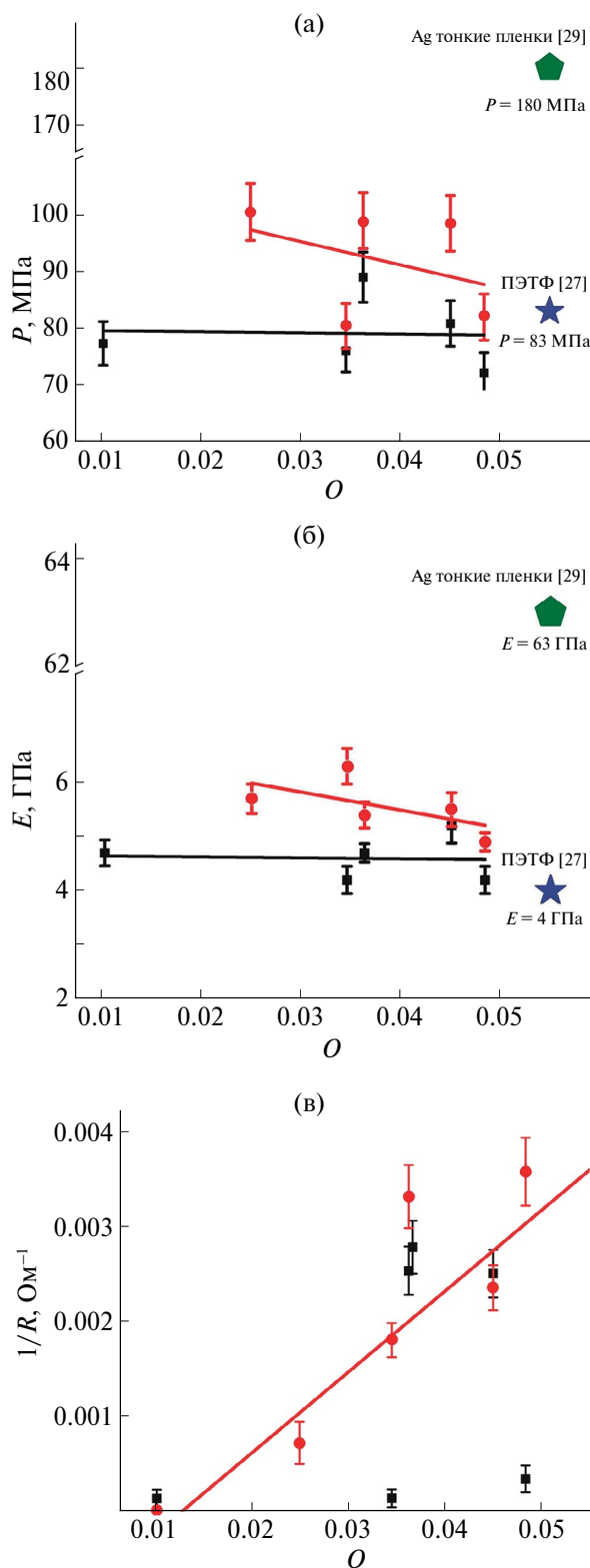


Рис. 5. Зависимости для первого (квадраты) и второго (кружки) образцов композита от отношения площади анода к площади катода O : а – прочности на разрыв P , б – модуля упругости E , в – обратного сопротивления $1/R$.

Нанопроволоки выращивали до начала выхода материала на поверхность матрицы. Для характеристики областей роста (рис. 2) было выбрано отношение площади анода к площади катода $O = S_{\text{анод}}/S_{\text{катод}}$. В ходе РЭМ-исследований проведен энергодисперсионный анализ поперечного сечения матрицы, а также поверхности матрицы (табл. 1). На рис. 3 представлено РЭМ-изображение композита. Основные соединения проводящего композита на основе Ag включают в себя также примеси Cl и I. Пик Si относится к остаткам подложки, которая не полностью удалена при селективном травлении.

Исследования методом РФА показали присутствие не только фазы чистого серебра, но и галогенидов AgCl и AgI (рис. 4). Образование этих фаз происходит, в том числе, на этапе электроосаждения металла в поры. В случае образцов, выращенных в течение 100 циклов, количество фаз AgCl и AgI значительно выше, чем в случае образцов, выращенных в условиях 50 циклов. Это происходит из-за того, что образование галогенидов в объеме и на поверхности трековой мембраны идет только в присутствии серебра. Средний размер кристаллитов рассчитан по формуле Дебая–Шеррера: $D = 39.42$ и 44.57 нм для образцов первой и второй серий соответственно, что говорит о большей степени кристалличности образцов второй серии. Результаты измерений электрических и механических характеристик образцов представлены в табл. 2.

Исследования электрических и механических характеристик подтверждают эти предположения. Измерения механических характеристик показали возможность упрочнения трековой мембраны в результате образования массива нанопроволок. Действительно, по сравнению с исходной ПЭТФ-мембраной [27] E и P выше у образцов второй серии. Наблюдается динамика линейного падения механических характеристик с увеличением O . Это связано с увеличением скорости роста при увеличении O , что приводит не только к более быстрому образованию переростков, но и к увеличению неоднородности нанопроволок по длине [28]. В результате происходит разрыв в областях неоднородностей. В случае образцов первой серии распределения прочности на разрыв, а также упругости относительно однородны при различных значениях O , однако механические характеристики находятся на уровне исходной ПЭТФ-мембраны. Это может быть связано с избыточным временем роста образцов, приводящим к образованию большого количества переростков. В случае образцов первой серии такие переростки присутствовали на всей поверхности трековой мембраны. В результате образовывалась многослойная структура с практически сплошной, неравномерной пленкой из смеси серебра и галогенидов серебра, которая после роста механически удалялась, оставляя после себя нарушенный массив нанопроволок. Это

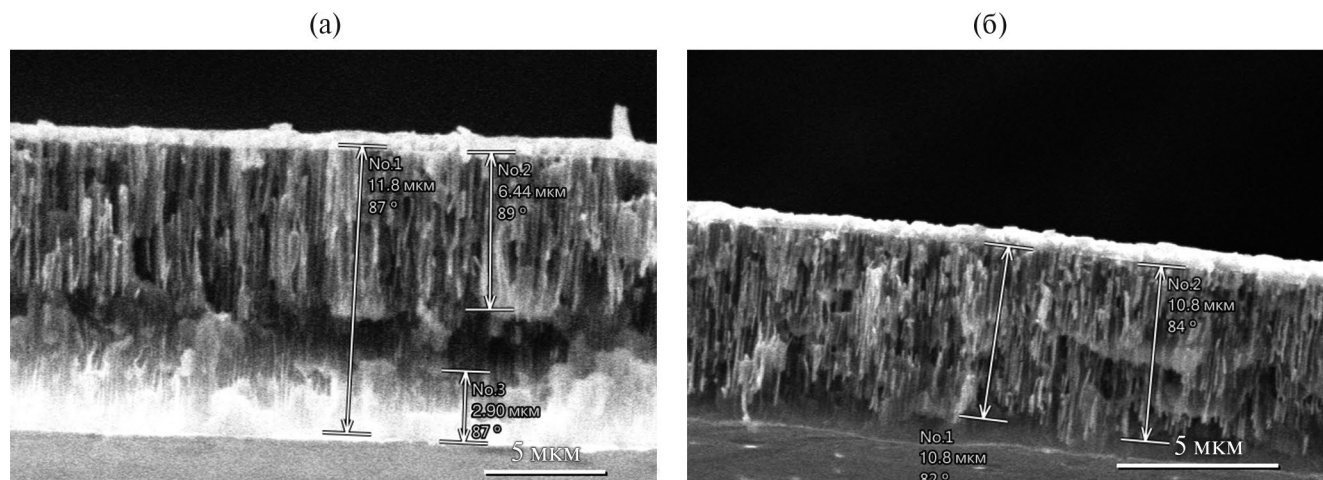


Рис. 6. РЭМ-изображение первого (а) и второго (б) образцов композита. Стрелками обозначены длины нанопроволок.

приводило к ухудшению механических характеристик композита и потере армирующего характера массива нанопроволок.

При увеличении O зависимость электрических свойств показывает линейный рост электрических свойств образцов второй серии, так как при увеличении отношения площадей увеличиваются скорость роста нанопроволок и их длина. Как известно [22], удлинение нанопроволок при использовании трековой мембраны данного типа приводит к увеличению проводимости, что и наблюдается на образцах второй серии.

Выраженной зависимости электрических свойств для образцов серии 1 не наблюдалось (рис. 5). Наблюдаются как области с малой проводимостью, возникающие из-за описанных выше процессов образования и удаления переростков, так и проводящие области, толщина переростков в которых, видимо, была не столь значительна, в результате чего измерительные зонды достигали проводящего массива, что говорит о неоднородном росте нанопроволок. Происходило это потому, что методика измерения электрических характеристик подразумевала нагрузку 50 г на каждый измерительный зонд. Кроме того, результаты РФА говорят об образовании значительного количества фазы чистого серебра в образцах первой серии в областях с высоким значением O (рис. 4), что соотносится с результатами исследования электрических характеристик.

С помощью метода РЭМ косвенно удалось подтвердить более высокую прочность образцов второй серии (рис. 6). Нанопроволоки образцов первой серии были разорваны в большинстве участков в ходе получения срезов. Нанопроволоки образцов второй серии остались целыми на всех участках.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана возможность образования проводящего металлополимерного композита на основе содержащих серебро нанопроволок. Электрические характеристики композитов зависят как от времени осаждения, так и от отношения площадей анода и катода ($S_{\text{анод}}/S_{\text{катод}}$). Полученные металлополимерные композиты обладают механическими характеристиками, превышающими характеристики трековой мембраны из ПЭТФ. Однако с увеличением $S_{\text{анод}}/S_{\text{катод}}$ и времени осаждения эти значения падают из-за увеличения скорости роста, приводящего к образованию неоднородных по длине нанопроволок. Таким образом, проводящие серебро-содержащие нанопроволоки могут выступать в качестве армирующих структур для проводящих металлополимерных композитов, обладающих высокой электропроводностью и перспективных для применения в элементах гибкой электроники.

Работа выполнена в рамках государственного задания НИЦ «Курчатовский институт».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Goki E., Fanchini G., Manish C. // Nature Nanotechnology. 2008. V. 3. P. 270. <https://doi.org/10.1038/nnano.2008.83>
2. Ye S., Rathmell A.R., Chen Z. et al. // Adv. Mater. 2014. V. 26. P. 6670. <https://doi.org/10.1002/adma.201402710>
3. Langley D., Giusti G., Mayousse C. et al. // Nanotechnology. 2013. V. 24. P. 452001. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/24/45/452001>
4. Hecht D.S., Hu L., Irvin G. // Adv Mater. 2011. V. 23. P. 1482. <https://doi.org/10.1002/adma.201003188>

5. McCoul D., Hu W., Gao M. et al. // Adv. Electron. Mater. 2016. V. 2. P. 1500407. <https://doi.org/10.1002/aelm.201500407>
6. Kumar A., Zhou P. // ACS Nano. 2010. V. 4. P. 11. <https://doi.org/10.1021/nn901903b>
7. Mayousse C., Celle C., Moreau E. et al. // Nanotechnology. 2013. V. 24. P. 215501. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/24/21/215501>
8. Kwon J., Suh Y.D., Lee J. et al. // J. Mater. Chem. 2018. V. 6. P. 7445. <https://doi.org/10.1039/c8tc01024b>
9. Celle C., Mayousse C., Moreau E. et al. // Nano Res. 2012. V. 5. P. 427. <https://doi.org/10.1007/s12274-012-0225-2>
10. Jiu J., Suganuma K. // IEEE Trans. Components, Packaging Manufact. Technol. 2016. V. 6. P. 1733. <https://doi.org/10.1109/tcpmV.2016.2581829>
11. Lan W., Chen Y., Yang Z. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2017. V. 9. № 7. P. 6644. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b16853>
12. Kaikanov M., Amanzhulov B., Demeuova G. et al. // Nanomaterials (Basel). 2020. V. 10. P. 2153. <https://doi.org/10.3390/nano10112153>
13. Kim Y.J., Kim G., Kim H.-K. // Metals. 2019. V. 9. P. 1073. <https://doi.org/10.3390/met9101073>
14. Seo V.H., Lee S., Min K.H. et al. // Sci. Rep. 2016. V. 6. P. 29464. <https://doi.org/10.1038/srep29464>
15. Pham S.H., Ferri A., Da A. et al. // Adv. Mater. Interfaces. 2022. V. 9. P. 2200019. <https://doi.org/10.1002/admi.202200019>
16. Xu H., Shang H., Wang C., Du Y. // Adv. Funct. Mater. 2020. V. 30. P. 2000793. <https://doi.org/10.1002/adfm.202000793>
17. Maisch P., Tam K., Lucera L. et al. // Org. Electron. 2016. V. 38. P. 139. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2016.08.006>
18. Zhang L., Song V., Shi L. et al. // J. Nanostruct. Chem. 2021. V. 11. P. 323. <https://doi.org/10.1007/s40097-021-00436-3>
19. Lee J., Lee P., Lee H. et al. // Nanoscale. 2012. V. 4. P. 6408. <https://doi.org/10.1039/c2nr31254a>
20. Lee P., Lee J., Lee H. et al. // Adv. Mater. 2012. V. 24. P. 3326. <https://doi.org/10.1002/adma.201200359>
21. Mitrofanov A.V., Apel P.Y., Blonskaya I.V. et al. // Tech. Phys. 2006. V. 51. P. 1229. <https://doi.org/10.1134/S1063784206090209>
22. Doludenko I.M., Volchkov I.S., Turenko B.A. et al. // Mater. Chem. Phys. 2022. V. 287. P. 126285. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.126285>
23. Буркат Г.К. Электроосаждение драгоценных металлов. СПб.: Политехника, 2009. 21 с.
24. Natter H., Hempelmann R. // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. P. 19525. <https://doi.org/10.1021/jp9617837>
25. Глинка Н.Л. Общая химия. М.: Интеграл-пресс, 2003. 727 с.
26. Smits F.M. // Bell Syst. Tech. J. 1958. V. 37. P. 711.
27. Акименко С.Н., Мамонова Т.И., Орелович О.Л. и др. // ВИНТИ. Сер. Критические технологии. Мембраны. 2002. Т. 15. С. 21.
28. Doludenko I.M. // Inorg. Mater.: Appl. Res. 2022. V. 13. P. 531. <https://doi.org/10.1134/S2075113322020125>
29. Wakamoto K., Mochizuki Y., Otsuka V. et al. // Materials. 2020. V. 13. P. 4061. <https://doi.org/10.3390/ma13184061>

STUDY OF ELECTRICAL PROPERTIES AND CHARACTERIZATION OF A METAL-POLYMER CONDUCTOR BASED ON SILVER-CONTAINING NANOWIRES

D. V. Panov^{a,*}, I. S. Volchikov^a, N. P. Kovalets^b, P. L. Podkur^a, I. O. Koshelev^a, V. M. Kanevskiy^a

^a*Shubnikov Institute of Crystallography of Kurchatov Complex of Crystallography and Photonics of NRC "Kurchatov Institute", Moscow, Russia, Akademika Kurchatova 1 Str., 123182 Moscow, Russia*

^b*Moscow Pedagogical State University, 1/1 Malaya Pirogovskaya Str., 119991 Moscow, Russia*

**e-mail: dggamer@mail.ru*

Abstract. The possibility of forming a conductive metal-polymer composite based on an array of intersecting silver-containing nanowires has been demonstrated. It has been determined that the electrical and mechanical characteristics of the composites depend both on the deposition time and on the ratio of the anode to cathode areas. The resulting metal-polymer composites had mechanical characteristics exceeding those of polymer track membranes made of polyethylene terephthalate. At the same time, with an increase in the ratio of anode to cathode areas and an increase in deposition time, the samples exhibit a decrease in the values of electrical conductivity (0.0025 Ω^{-1} – at 100 growth cycles, 0.0033 Ω^{-1} – at 50 cycles), strength (90 MPa – at 100 cycles, 99 MPa – at 50 cycles) and elastic modulus (4.7 GPa – at 100 cycles, 5.4 GPa – at 50 cycles). The data obtained indicate that conductive silver-containing nanowires can be reinforcing structures for conductive metal-polymer composites with high electrical conductivity values, promising for use in flexible electronics elements.

ЭЛЕКТРОННЫЕ СОСТОЯНИЯ ЗОНЫ ПРОВОДИМОСТИ УЛЬТРАТОНКИХ ПЛЕНОК ФУРАН-ФЕНИЛЕНОВОГО СООЛИГОМЕРА НА ПОВЕРХНОСТИ ОКИСЛЕННОГО КРЕМНИЯ И ПОСЛОЙНО ВЫРАЩЕННОГО ОКСИДА ЦИНКА

© 2024 г. А. С. Комолов^{1,*}, И. А. Пронин², Э. Ф. Лазнева¹, В. С. Соболев¹, Е. А. Дубов¹,
А. А. Комолова¹, Е. В. Жижин¹, Д. А. Пудиков¹, С. А. Пшеничнюк³, К. С. Беккер⁴,
М. С. Казанцев⁴, Ф. Дж. Акбарова⁵, У. Б. Шаропов^{5,6}

¹Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

²Пензенский государственный университет, Пенза, Россия

³Институт физики молекул и кристаллов — обособленное структурное подразделение Уфимского федерального
исследовательского центра РАН, Уфа, Россия

⁴Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, Новосибирск, Россия

⁵Физико-технический институт АН Республики Узбекистан, Ташкент, Узбекистан

⁶Бухарский государственный университет, Бухара, Узбекистан

*E-mail: a.komolov@spbu.ru

Поступила в редакцию 02.05.2024 г.

После доработки 02.05.2024 г.

Принята к публикации 22.05.2024 г.

Приведены результаты исследования электронных состояний зоны проводимости ультратонких пленок фуран-фениленового соолигомера 1,4-бис(5-фенилфуран-2-ил)бензола и пограничного потенциального барьера при формировании этих пленок на поверхности (SiO₂)*n*-Si и послойно осажденного ZnO. В процессе формирования пленки соолигомера толщиной 8–10 нм применяли методику электронной спектроскопии полного тока, исследовали энергетический диапазон от 5 до 20 эВ выше E_F. Пленки фуран-фениленового соолигомера на поверхности (SiO₂)*n*-Si обладают доменной структурой с характерным размером домена ~1 × 1 мкм и шероховатостью поверхности в рамках домена не более 1 нм. Пленки на поверхности ZnO имеют зернистую структуру с высотой зерна 40–50 нм.

DOI: 10.31857/S0023476124040139, EDN: XCDNNL

ВВЕДЕНИЕ

Изучение электронных свойств органических материалов на основе π-сопряженных молекул представляет значительный интерес в плане разработки активных слоев органических фотовольтаических, светоизлучающих, транзисторных устройств [1–4]. Одними из перспективных видов молекул для формирования материалов органической электроники являются фуран-фениленовые соолигомеры (ФФСО) [5]. Материалы на их основе продемонстрировали квантовый выход фотолюминесценции до 80%, подвижность дырок как носителей заряда достигала 0.4 см²/(В·с) [5–7]. При осаждении из раствора пленки ФФСО формировали кристаллиты размером до 100 нм. Вероятно, высокая степень кристалличности пленок определяет достаточно высокую дырочную подвижность

и эффективность люминесценции. Исследование электронного транспорта в структурах на основе незамещенных ФФСО затруднено по причине достаточно малого электронного сродства таких материалов, что является причиной формирования значительного инжекционного барьера в пленке материала из металлов, обычно используемых в качестве электродов [5]. Уменьшения пограничного барьера для инъекции электронов можно достичь введением электроноакцепторных функциональных групп в молекулу ФФСО. Так, в отдельных случаях удалось снизить значение энергии границы зоны проводимости на 0.5 эВ в материалах на основе фторзамещенных молекул ФФСО по сравнению с незамещенными [5]. С фундаментальной точки зрения представляет интерес исследование не только расположения энергетических уровней транспорта носителей заряда в пленках

светоизлучающих полупроводников, но и энергетических состояний в валентной зоне и в зоне проводимости. Особое внимание следует уделять возможному влиянию материала подложки и пограничной области пленки и подложки на структуру максимумов электронных состояний в сформированном на подложке органическом слое ФФСО [8–11].

Наряду с наиболее распространенными кремниевыми подложками представляют интерес подложки на основе бинарных полупроводников, например ZnO, поскольку они могут использоваться в транзисторных и фотовольтаических устройствах [12–14]. Одним из хорошо контролируемых методов формирования двумерных неорганических полупроводников является метод молекулярного насаивания [13–15]. С его помощью могут быть сформированы сплошные ZnO-покрытия исходной кремниевой подложки толщиной от нескольких нанометров до нескольких сотен нанометров. В [15, 16] были исследованы электронные состояния зоны проводимости пленок на основе малых сопряженных органических молекул и сопряженных олигомеров на полупроводниковых подложках. Измерения проводили методом спектроскопии полного тока. Результаты хорошо соответствуют данным, полученным с помощью других методик, например спектроскопии электронного захвата [17, 18]. В настоящей работе изучены электронные свойства пленок ФФСО на поверхности окисленного кремния и послойно выращенного ZnO. Методом спектроскопии полного тока исследованы структура незаполненных электронных состояний зоны проводимости, характеристика пограничного потенциального барьера между пленкой и подложкой. Приведены данные о топографии поверхности пленок ФФСО, полученные методом атомно-силовой микроскопии (АСМ).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве подложек для нанесения пленок использовали поверхности $(\text{SiO}_2)/n\text{-Si}$ и полупроводника ZnO, приготовленного методом молекулярного насаивания. Поверхность $(\text{SiO}_2)/n\text{-Si}$ предварительно очищали в 10%-ном растворе HF. В результате такой процедуры очистки на поверхности кремния формируется слой реального оксида кремния толщиной 3–5 нм. Помимо этого из воздуха на поверхность адсорбируются кислород и углеродсодержащие примеси [16, 19]. С целью удаления излишних примесей непосредственно перед нанесением органического покрытия поверхности подложек очищали с помощью фокусированного пучка ксеноновой лампы высокого давления, световое воздействие которого приводило к нагреву поверхности до 300°C. При такой обработке поверхности частично удаляются адсорбированные атомы, а слой реального оксида

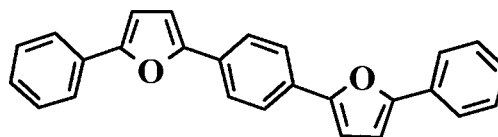


Рис. 1. Структурная формула молекул соолигомера 1,4-бис(5-фенилфуран-2-ил)бензола (FP5).

не подвергается существенному воздействию, как было показано ранее при исследованиях методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [15, 16]. Достижение более высокой степени очистки поверхностей подложек нецелесообразно, так как при конструировании устройств органической электроники использование поверхностей с более высокой степенью очистки затруднено. Для синтеза ZnO использовали реагенты диэтилцинк и деионизированную воду, в атмосфере которых при температуре 200–250°C поочередно экспонировали поверхность кремниевой подложки, как описано в [20]. Приготовленные методом молекулярного насаивания покрытия ZnO имеют ширину запрещенной зоны 3.4 эВ, т.е. значения, характерные для этих полупроводниковых материалов [14]. Для приготовления пленок ФФСО использовали 1,4-бис(5-фенилфуран-2-ил)бензол (FP5) (рис. 1), синтезированный согласно [7]. Дегазацию реактивов проводили путем выдерживания в вакууме при базовом давлении 10^{-6} Па и температуре 100°C в течение 2–3 ч. Термическое вакуумное осаждение покрытий FP5 толщиной до 10 нм на подложки $(\text{SiO}_2)/n\text{-Si}$ и ZnO осуществляли со скоростью 0.1 нм/мин. Во время осаждения пленок допускали повышение давления в вакуумной камере на порядок от базового давления.

Электронные свойства пленок измеряли методом спектроскопии полного тока в процессе осаждения пленок FP5 на каждую из выбранных для исследований подложек. Измерения проводили 10–15 раз при увеличении суммарной толщины органического покрытия до 8–10 нм. В эксперименте тестирующий пучок электронов площадью поперечного сечения 0.2–0.4 мм² был направлен по нормали к исследуемой поверхности, с помощью синхронного (lock-in) усилителя регистрировали производную по энергии от полного тока $S(E)$, проходящего через образец [16, 21]. Энергетический диапазон зоны проводимости образца составлял от нуля до 25 эВ относительно уровня вакуума (E_{vac}) поверхности. При совпадении энергии падающего пучка и E_{vac} поверхности регистрировали первичный максимум спектра полного тока. Энергетическое расположение E_{vac} относительно уровня Ферми системы (E_F) можно установить с использованием известной калибровочной поверхности, например высокоориентированного

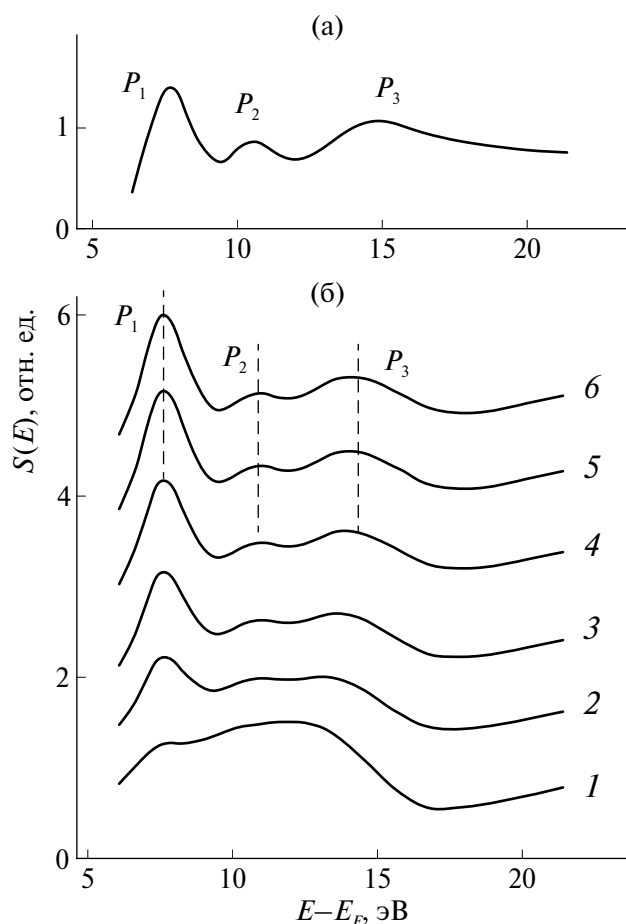


Рис. 2. Тонкая структура спектра полного тока: а — пленок FP5 толщиной 8 нм на поверхности ZnO; б — серия в процессе осаждения на подложку $(\text{SiO}_2)_n\text{-Si}$ пленок FP5 толщиной 0 (1), 1 (2), 2 (3), 3 (4), 5 (5), 8 нм (6). Отмечены наиболее отчетливые максимумы P_1 – P_3 . Вертикальные пунктирные линии проведены для удобства сравнения их положений.

пиролитического графита. Для нее характерны хорошо воспроизводимые значения электронной работы выхода около 4.6 эВ [19]. Тонкая структура спектров полного тока формируется при дальнейшем увеличении энергии падающего пучка. Она несет информацию об особенностях функции плотности незаполненных электронных состояний исследованного материала [21–23]. Топографию поверхности пленок FP5 изучали с помощью методики ACSM в полуконтактной моде на микроскопе Ntegra Spectra (NT-MDT Spectrum Instruments).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментально измеряя тонкую структуру спектров полного тока, исследовали структуру незаполненных электронных состояний зоны проводимости в процессе термического осаждения

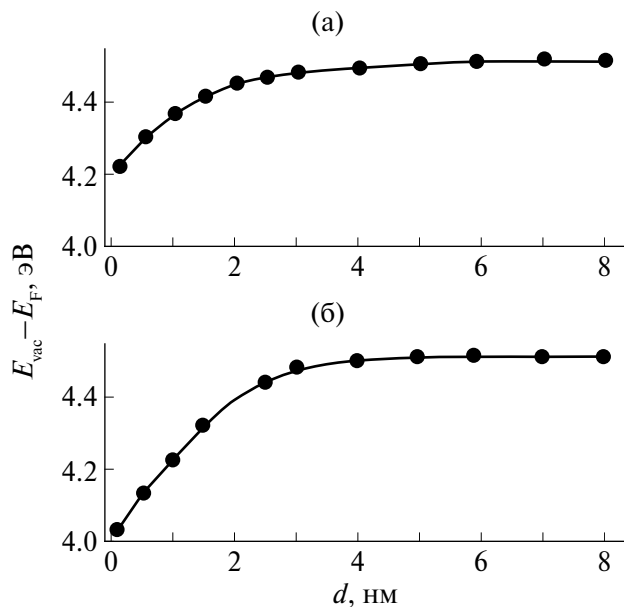


Рис. 3. Анализ энергетического положения первичного максимума спектра полного тока, демонстрирующий изменение положения уровня вакуума E_{vac} относительно E_F , по мере увеличения толщины слоя пленок FP5 на поверхности ZnO (а) и $(\text{SiO}_2)_n\text{-Si}$ (б).

органической пленки FP5 на поверхности подложек $(\text{SiO}_2)_n\text{-Si}$ и ZnO (рис. 2). Тонкая структура представляет собой серию максимумов и минимумов, обусловленных различием интенсивности отражения падающих электронов от поверхности в зависимости от их энергии в выбранном диапазоне от 5 до 25 эВ выше E_F . Серия спектров полного тока, измеренная в процессе осаждения пленок FP5 на поверхности $(\text{SiO}_2)_n\text{-Si}$, представлена на рис. 2б. При толщине органического покрытия 0 нм, т.е. до нанесения органической пленки, спектр соответствует поверхности подложки $(\text{SiO}_2)_n\text{-Si}$. Тонкая структура спектра этой поверхности демонстрирует широкий двойной максимум в области энергии от 6 до 16 эВ, что соответствует результатам исследований других образцов $(\text{SiO}_2)_n\text{-Si}$, проведенных ранее [16, 23, 24]. В процессе увеличения толщины органического слоя тонкая структура спектра полного тока подложки затухала и одновременно нарастала интенсивность новых максимумов — P_1 , P_2 и P_3 при энергии 7.5, 11.0 и 14.0 эВ соответственно (рис. 2б). Стабильная тонкая структура спектра полного тока пленки FP5 сформировалась при ее толщине от 5 до 8 нм. При осаждении пленки FP5 на поверхности ZnO при ее толщине около 8 нм была также сформирована тонкая структура спектра с максимумами P_1 , P_2 и P_3 (рис. 2а). Структуры максимумов спектров пленок FP5 на двух исследованных подложках практически совпадают. Отметим, что тонкая

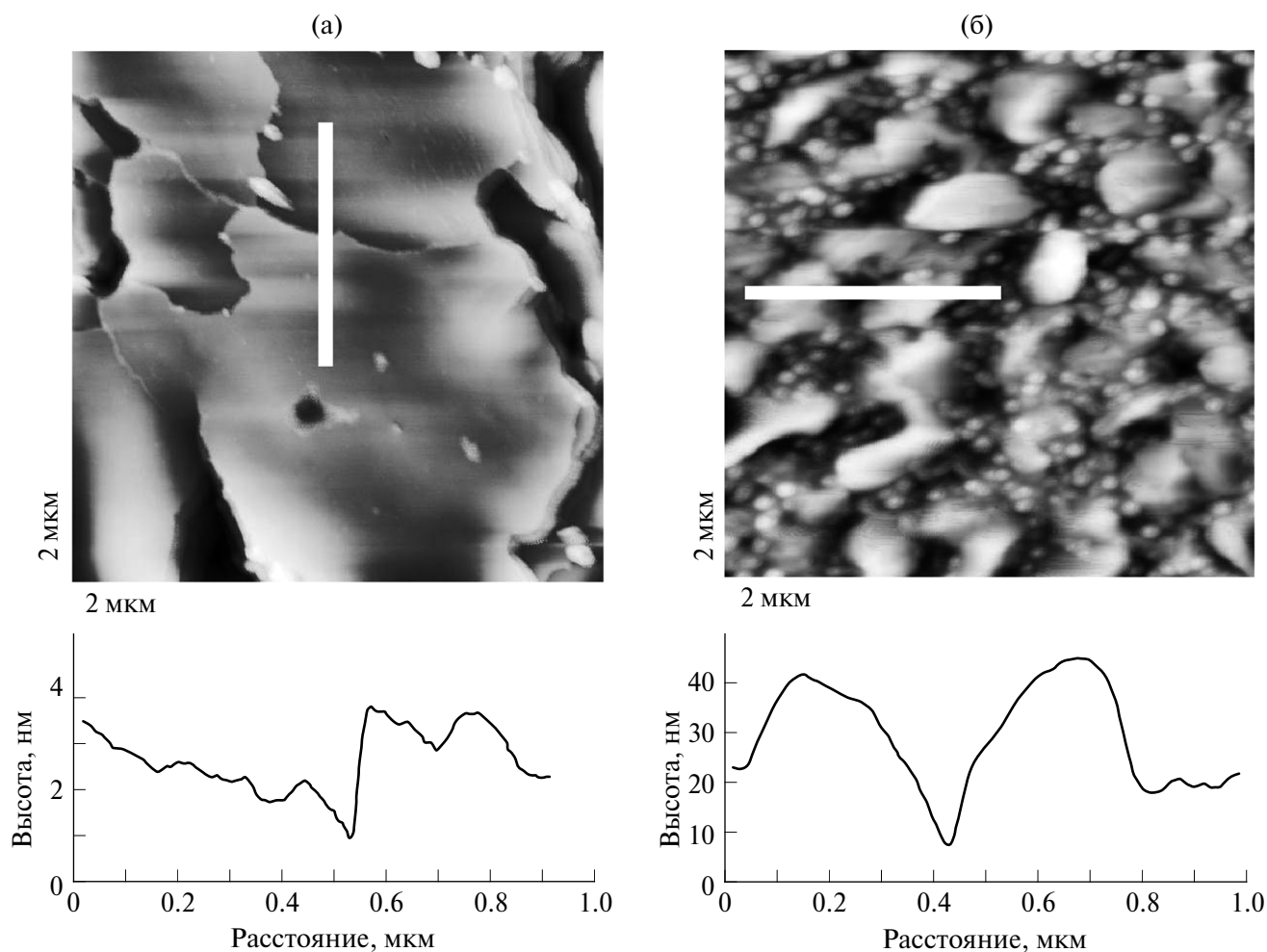


Рис. 4. АСМ-изображение участка 2×2 мкм поверхности пленки FP5 на поверхности $(\text{SiO}_2)_n\text{-Si}$ (а) и ZnO (б). Профиль участка поверхности на отмеченном отрезке показан снизу.

структура спектра поверхности подложки ZnO, подробно описанная в [15], отличается от тонкой структуры спектра поверхности $(\text{SiO}_2)_n\text{-Si}$.

В ходе эксперимента измеряли энергетическое положение первичного максимума спектра в процессе осаждения органического слоя, что дало возможность установить изменения E_{vac} поверхности относительно E_{F} , т.е. изменения работы выхода поверхности при ее функционализации покрытием FP5. Следует учитывать погрешность определения значений $E_{\text{vac}} - E_{\text{F}}$ 0.1 эВ вследствие разброса значений энергии электронов в тестирующем пучке. Значение $E_{\text{vac}} - E_{\text{F}}$ подложки ZnO составило 4.2 эВ. Оно хорошо воспроизводимо в разных сериях изготовления ZnO [15]. Монокристалл ZnO(0001) имеет более высокую работу выхода. Характерные значения $E_{\text{vac}} - E_{\text{F}}$ поверхности $(\text{SiO}_2)_n\text{-Si}$ лежат в диапазоне 4.0–4.2 эВ [16, 24]. Отклонения в рамках этого диапазона, вероятно, обусловлены отклонениями в процедуре предварительной очистки. В результате

осаждения пленки FP5 на подложку ZnO повышалась работа выхода от 4.2 до 4.5 эВ (рис. 3а). Исходная работа выхода подложки $(\text{SiO}_2)_n\text{-Si}$ составила 4.0 эВ, а осаждение пленки FP5 привело к ее повышению до 4.5 эВ (рис. 3б). Наиболее значительные изменения $E_{\text{vac}} - E_{\text{F}}$ происходят при увеличении толщины органического покрытия до 3–4 нм, а при дальнейшем формировании пленки толщиной до 5–8 нм величина $E_{\text{vac}} - E_{\text{F}}$ выходит на насыщение. Перенос заряда на границе пленки FP5 с обеими подложками представляет собой перенос отрицательного заряда (электронов) из подложки в органическую пленку, так как экспериментально установлено увеличение значений $E_{\text{vac}} - E_{\text{F}}$ в процессе осаждения пленки. Обратим внимание на то, что при различной работе выхода подложек сформированные на них пленки FP5 толщиной 5–8 нм имеют одинаковую работу выхода. Это соответствует литературным данным, согласно которым при отсутствии взаимодействия на границе

подложка—органический слой и при толщине органического слоя более 3 нм работа выхода не зависит от материала подложки [8, 25, 26]. Согласно результатам [7], потенциал ионизации FP5 в виде молекул в растворе составляет 5.2–5.3 эВ, а запрещенная зона FP5 — приблизительно 3 эВ. Таким образом, принимая во внимание установленную работу выхода, можно предположить, что уровень E_F в пленке FP5 расположен в нижней половине запрещенной энергетической зоны.

Результаты диагностики топографии исследованных поверхностей пленок FP5 на поверхности подложек $(\text{SiO}_2)_n\text{-Si}$ и ZnO представлены на рис. 4. Пленки FP5 формируют практически сплошное покрытие поверхности подложки $(\text{SiO}_2)_n\text{-Si}$ на достаточно больших участках размером 2×2 мкм (рис. 4а) и более. Пленка FP5 на $(\text{SiO}_2)_n\text{-Si}$ обладает доменной структурой с характерным размером домена порядка 1×1 мкм. Шероховатость поверхности в рамках отдельного домена не превышает 1 нм, а границам доменов соответствуют уступы высотой до 1–2 нм. Вероятнее всего домены сформированы монокристаллами FP5. Формирование подобных монокристаллов при осаждении пленок FP5 на поверхность кремния из раствора было обнаружено ранее методами микроскопии и рентгеновской дифракции [6, 7]. Пленки FP5 на поверхности ZnO обладают зернистой структурой и покрывают приблизительно половину площади поверхности подложки при достаточно большой средней высоте зерна 40–50 нм (рис. 4б). Размеры зерен в плоскости поверхности составляют 200–400 нм, что значительно меньше соответствующих размеров доменов в структурах FP5 на подложке $(\text{SiO}_2)_n\text{-Si}$. На поверхности пленки FP5 на подложке ZnO можно заметить зерна и меньшего размера 50–100 нм и высотой до 5 нм. Они соответствуют структуре поверхности подложки ZnO, более детально исследованной в [15]. Установление степени заполнения подложки позволяет проводить корректный анализ затухания максимумов тонкой структуры спектра полного тока подложки и нарастания интенсивности максимумов осаждаемого слоя в процессе осаждения органического покрытия FP5 [16, 21].

ВЫВОДЫ

Методом термического вакуумного осаждения сформированы пленки FP5 толщиной 8–10 нм на поверхности $(\text{SiO}_2)_n\text{-Si}$ и послойно выращенного ZnO. В процессе формирования пленки FP5 методом спектроскопии полного тока установлена структура максимумов незаполненных электронных состояний в зоне проводимости в энергетическом диапазоне 5–20 эВ выше E_F . Работа выхода пленки FP5 по достижении толщины 8 нм составила 4.5 ± 0.1 эВ независимо от материала подложки.

Пленки FP5 формируют сплошное покрытие поверхности подложки $(\text{SiO}_2)_n\text{-Si}$ на достаточно больших участках размером несколько мкм². Пленки обладают доменной структурой с характерным размером домена порядка 1×1 мкм и шероховатостью поверхности в рамках отдельного домена не более 1 нм. В отличие от этого пленки FP5 на поверхности ZnO обладают зернистой структурой с высотой зерна 40–50 нм и покрывают приблизительно половину площади поверхности подложки.

Синтез и характеризацию молекулярного материала FP5 проводили с использованием оборудования химического сервисного центра Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН. Для АСМ-измерений использовано оборудование Научного парка Санкт-Петербургского государственного университета “Физические методы исследования поверхности”, “Инновационные технологии композитных наноматериалов” и “Диагностика функциональных материалов для медицины, фармакологии и нанoeлектроники”.

Исследования зоны проводимости пленок FP5 и пограничного потенциального барьера проведены при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 124041700069-0 для ПГУ).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Varghese M.A., Anjali A., Harshini D. et al. // ACS Appl. Electron. Mater. 2021. V. 3. P. 550. <https://doi.org/10.1021/acsaem.0c00931>
2. Nenashev G.V., Kryukov R.S., Istomina M.S. et al. // J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 2023 V. 34. P. 2114. <https://doi.org/10.1007/s10854-023-11566-5>
3. Алешин А.Н., Шербаков И.П., Трапезникова И.Н. и др. // ФТТ. 2016. Т. 58. С. 1818.
4. Sosorev A.Y., Nuraliev M.K., Feldman E.V. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2019. V. 21. P. 11578. <https://doi.org/10.1039/C9CP00910H>
5. Koskin I.P., Becker Ch.S., Sonina A.A. et al. // Adv. Funct. Mater. 2021. V. 31. P. 2104638. <https://doi.org/10.1002/adfm.202104638>
6. Mannanov A.A., Kazantsev M.S., Kuimov A.D. et al. // J. Mater. Chem. C. 2019. V. 7. P. 60. <https://doi.org/10.1039/C8TC04151B>
7. Kazantsev M.S., Frantseva E.S., Kudriashova L.G. et al. // RSC Adv. 2016. V. 6. P. 92325. <https://doi.org/10.1039/C6RA23160H>
8. Hill I.G., Schwartz J., Kahn A. // Org. Electron. 2000 V. 1. P. 5. [https://doi.org/10.1016/S1566-1199\(00\)00002-1](https://doi.org/10.1016/S1566-1199(00)00002-1)
9. Krzywiecki M., Smykala S., Kurek J. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2022. V. 24. P. 11828. <https://doi.org/10.1039/D2CP00844K>

10. Komolov A.S., Akhremtchik S.N., Lazneva E.F. // Spectrochim. Acta. A. 2011. V. 798. P. 708. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2010.08.042>
11. Sharopov U.B., Abdusalomov A., Kakhramonov A. et al. // Vacuum. 2023. V. 213. P. 112133. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2023.112133>
12. Лазарев В.В., Блинов Л.М., Юдин С.Г. и др. // Кристаллография. 2015. Т. 60. С. 314. <https://doi.org/10.7868/S0023476115020162>
13. Frankenstein H., Leng C.Z., Losego M.D. et al. // Org. Electron. 2019. V. 64. P. 37. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2018.10.002>
14. Walter T.N., Lee S., Zhang X. et al. // Appl. Surf. Sci. 2019. V. 480. P. 43. <http://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.02.182>
15. Комолов А.С., Лазнева Э.Ф., Соболев В.С. и др. // Кристаллография. 2024. Т. 69. С. 134. <https://doi.org/10.31857/S0023476124010197>
16. Komolov A.S., Lazneva E.F., Gerasimova N.B. et al. // J. Electron Spectr. Rel. Phenom. 2019. V. 235. P. 40. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2019.07.001>
17. Pshenichnyuk S.A., Asfandiarov N.L., Markova A.V. et al. // J. Chem. Phys. 2023. V. 159. P. 214305. <https://doi.org/10.1063/5.0180053>
18. Pshenichnyuk S.A., Modelli A., Lazneva E.F. et al. // J. Phys. Chem. A. 2016. V. 120. P. 2667. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.6b02272>
19. Hwang J., Wan A., Kahn A. // Mater. Sci. Eng. R. 2009. V. 64. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2008.12.001>
20. Кукушкин С.А., Осипов А.В., Романычев А.И. // ФТТ. 2016. Т. 58. С. 1398.
21. Komolov A.S., Moeller P.J., Lazneva E.F. // J. Electron Spec. Rel. Phen. 2003. V. 131–132. P. 67. [https://doi.org/10.1016/S0368-2048\(03\)00104-X](https://doi.org/10.1016/S0368-2048(03)00104-X)
22. Bartos I. // Progr. Surf. Sci. 1998. V. 59. P. 197. [https://doi.org/10.1016/S0079-6816\(98\)00046-X](https://doi.org/10.1016/S0079-6816(98)00046-X)
23. Komolov A.S., Lazneva E.F., Akhremtchik S.N. // Appl. Surf. Sci. 2010. V. 256. P. 2419. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.10.078>
24. Komolov A.S., Moeller P.J., Aliaev Y.G. et al. // J. Mol. Struct. 2005. V. 744–747. P. 145. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2005.01.047>
25. Shu A.L., McClain W.E., Schwartz J. et al. // Org. Electron. 2014. V. 15. P. 2360. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2014.06.039>
26. Braun S., Salaneck W., Fahlman M. // Adv. Mater. 2009. V. 21. P. 1450. <https://doi.org/10.1002/adma.200802893>

CONDUCTION BAND ELECTRONIC STATES OF ULTRATHIN FURAN-PHENYLENE CO-OLIGOMER ON THE SURFACES OF OXIDIZED SILICON AND OF LAYER-BY-LAYER GROWN ZINC OXIDE

A. S. Komolov^{a,*}, I. A. Pronin^b, E. F. Lazneva^a, V. S. Sobolev^a, E. A. Dubov^a,
A. A. Komolova^a, E. V. Zhizhin^a, D. A. Pudikov^a, S. A. Pshenichnyuk^c,
Ch. S. Becker^d, M. S. Kazantsev^d, F. Dj. Akbarova^e, U. B. Sharopov^{e,f}

^aSt. Petersburg State University, St. Petersburg, Russia

^bPenza State University, Penza, Russia

^cInstitute of Molecule and Crystal Physics, Ufa Federal Research Centre, Russian Academy of Sciences, Ufa, Russia

^dN. N. Vorozhtsov Novosibirsk Institute of Organic Chemistry, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia

^ePhysical-Technical Institute, Uzbekistan Academy of Sciences, Tashkent, Uzbekistan

^fBukhara State University, Bukhara, Uzbekistan

*e-mail: a.komolov@spbu.ru

Abstract. The paper reports on results of an investigation of the electronic states of the conduction band of ultrathin films of furan-phenylene co-oligomer 1,4-bis(5-phenylfuran-2-yl)benzene (FP5) and the results of an investigation of the interfacial potential barrier upon the formation of these films on the surfaces of (SiO₂)*n*-Si and of layer-by-layer deposited ZnO. Upon deposition of an 8–10 nm thick FP5 film, the total current spectroscopy (TCS) technique was used for investigation within the energy range from 5 eV to 20 eV above EF. FP5 films on the (SiO₂)*n*-Si surface showed a domain structure with a characteristic domain size of the order of 1 micro.m × 1 micro.m and a surface roughness within the domain under 1 nm. In contrast, FP5 on the ZnO surface showed a granular structure with a grain height of 40–50 nm.

СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНОГО ТВЕРДОГО ЭЛЕКТРОЛИТА $\text{Pr}_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$ И ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕРМООБРАБОТКИ НА ИОННУЮ ПРОВОДИМОСТЬ ФТОРИДНОЙ НАНОКЕРАМИКИ

© 2024 г. Н. И. Сорокин^{1,*}, Н. А. Архарова¹, Д. Н. Каримов^{1,**}

¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ “Курчатовский институт”, Москва, Россия

*E-mail: nsorokin1@yandex.ru

**E-mail: dnkarimov@gmail.com

Поступила в редакцию 16.01.2024 г.

После доработки 16.01.2024 г.

Принята к публикации 05.02.2024 г.

Нанокерамику твердого электролита $\text{Pr}_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$ ($y = 0.03$, пр. гр. $\bar{P}3c1$) получали методом высокоэнергетического механодиспергирования выращенных из расплава кристаллов с последующим холодным прессованием. Фазовый состав, микроструктура, морфология и электрофизические свойства нанокерамики изучены методами рентгенофазового анализа, электронной микроскопии и импедансной спектроскопии. Значение проводимости синтезированной нанокерамики $\text{Pr}_{0.97}\text{Sr}_{0.03}\text{F}_{2.97}$ при комнатной температуре ($\sigma_{\text{cer}} = 1.7 \times 10^{-7}$ См/см) существенно ниже проводимости исходного монокристалла ($\sigma_{\text{crys}} = 4.0 \times 10^{-4}$ См/см), что обусловлено ее низкой (~75% от теоретического значения) плотностью. Термическая обработка нанокерамики при 823 К в вакууме приводит к росту величины σ_{cer} в 3 раза, а отжиг при 1273 К во фторирующей атмосфере — к дальнейшему росту проводимости ($\sigma_{\text{cer}} = 4.3 \times 10^{-5}$ См/см) вследствие процесса собирательной рекристаллизации и значительному увеличению плотности керамики до 90%. Техника механического измельчения и последующая термообработка нанопорошка $\text{Pr}_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$ позволяют получать однофазную высокопроводящую керамику. Разработанная методика синтеза керамических фторидных наноматериалов в качестве технологической формы твердых электролитов является многообещающим направлением дальнейших разработок в области создания фтор-ионных источников тока и газовых датчиков фтора.

DOI: 10.31857/S0023476124040145, EDN: XCAEOF

ВВЕДЕНИЕ

Нестехиометрические фазы $R_{1-y}M_yF_{3-y}$ со структурой тисонита (тип LaF_3 , пр. гр. $\bar{P}3c1$) в бинарных системах $\text{MF}_2\text{--RF}_3$ ($M = \text{Ca, Sr, Ba}$; $R = \text{La, Ce, Pr, Nd}$) являются перспективными высокопроводящими твердыми электролитами для фтор-ионных источников тока нового поколения, работающих при комнатной температуре, и активно изучаются [1–7]. Они представляют собой анион-дефицитные гетеровалентные твердые растворы, их высокая ионная проводимость обусловлена структурными дефектами, образующимися при изоморфных замещениях катионов R^{3+} на M^{2+} [1, 8, 9]. В исследованиях методом ^{19}F ядерного магнитного резонанса кристаллов $R_{1-y}M_yF_{3-y}$ [10–12] обнаружены высокая подвижность анионов фтора F^- и вакансионный механизм суперионной электропроводности.

Твердые растворы $R_{1-y}M_yF_{3-y}$ можно синтезировать в разнообразных состояниях (кристалличе-

ском, нано- и микрокерамическом, композитном, тонкопленочном и др.). Среди них очень привлекательной своей технологичностью является керамическая форма, получающаяся прессованием микро- [13–16] или наноразмерных [4, 5, 17–20] порошков.

Однако методика получения керамических фторидных электролитов $R_{1-y}M_yF_{3-y}$ — весьма непростая технологическая процедура. Например, синтез высокоплотных керамических образцов такого известного натрий-проводящего твердого электролита, как $\text{Na-}\beta\text{-глинозем}$, потребовал поиска особых технических решений [21]. Поэтому разработка керамической технологии синтеза практически значимых твердых электролитов $R_{1-y}M_yF_{3-y}$, обладающих высокими значениями ионной проводимости при комнатной температуре, является актуальной задачей.

Методики получения фторидной керамики на основе фторидов редко- и щелочноземельных

элементов представлены в [4, 5, 17–20, 22]. Особое внимание в этих исследованиях уделялось разработкам подходов к получению оптической фторидной керамики с использованием методов горячего прессования или формования [23, 24].

В последнее время активно развивается направление синтеза фторпроводящих нанокристаллических материалов методами механохимии [4, 5]. При механохимическом синтезе нанофторидов широко применяется механоактивация химической реакции исходных порошков и/или диспергирование продуктов реакции при помощи высокоэнергетического помола. Однако серьезными проблемами в этом методе являются неполнота завершения реакции синтеза и механогидролиз фторидов [17, 25], приводящие к получению полифазного конечного продукта, загрязнения фторидов материалами размольной гарнитуры и агрегация наночастиц, которая приводит к низкой плотности (высокой пористости) изготавливаемой из них керамики холодного прессования [18, 26].

Для исключения процедуры механосинтеза тисонитовых нанофторидов $R_{1-y}M_yF_{3-y}$ из исходных компонентов RF_3 и MF_2 целесообразно использовать механическое диспергирование (МД) гомогенного твердого раствора, предварительно полученного методом сплавления (кристаллизацией расплава) или твердофазным синтезом, до наноразмерного состояния. Таким способом ранее были получены нанокерамики холодного прессования тисонитовых электролитов $R_{1-y}M_yF_{3-y}$ с $M = Ca, Sr, Ba$; $R = La, Nd$, для снижения пористости (приводящей к росту проводимости) которых показано проведение дополнительной термобработки [18].

Оптимизация состава твердых электролитов в семействах нестехиометрических фаз $R_{1-y}Ca_yF_{3-y}$, $R_{1-y}Sr_yF_{3-y}$ и $R_{1-y}Ba_yF_{3-y}$ ($R = La-Lu, Y$) для получения максимальных величин ионной проводимости при комнатной температуре проведена в [27, 28]. В качестве объектов исследования выступали монокристаллы $R_{1-y}M_yF_{3-y}$, полученные методом вертикальной направленной кристаллизации расплава. Результаты оптимизации показывают, что на концентрационных зависимостях проводимости $\sigma_{dc}(y)$ тисонитовых фаз $R_{1-y}M_yF_{3-y}$ имеются максимумы при $y = 0.03-0.05$, и более высокими кондуктометрическими характеристиками обладают матрицы RF_3 ($R = Ce, Pr$), легированные SrF_2 . Следует заметить, что для ионов церия в кристаллах $Ce_{1-y}Sr_yF_{3-y}$ характерна нестабильная степень окисления ($3+$, $4+$) в ростовых экспериментах. Поэтому с учетом результатов исследований [27, 28] в качестве модельного тисонитового электролита в данной работе выбран более стабильный, но малоисследованный твердый раствор $Pr_{1-y}Sr_yF_{3-y}$ в монокристаллическом виде, полученный по отработанной расплавной методике [9].

В конденсированной системе SrF_2-PrF_3 [29] нестехиометрическая фаза $Pr_{1-y}Sr_yF_{3-y}$ со структурой тисонита существует в области составов $0 \leq y \leq 0.19$ при эвтектической температуре 1657 К (рис. 1а). При понижении температуры до 1073 К (нижний предел исследования этой бинарной системы) область гомогенности твердого раствора сужается незначительно, что в совокупности с отсутствием полиморфных переходов облегчает рост кристаллов этого твердого раствора из расплава. Кристаллы $Pr_{1-y}Sr_yF_{3-y}$ ранее выращивали из расплава методами Бриджмена ($y = 0-0.15$ [30]) и Чохральского ($y = 0.11$ [31]). Электрофизические свойства твердого раствора $Pr_{1-y}Sr_yF_{3-y}$ были исследованы на монокристаллах ($y = 0-0.15$) [32–35] и микроразмерной керамике ($y = 0.05$), полученной методом горячего прессования [16].

Цель работы – синтез нанопорошка твердого электролита $Pr_{1-y}Sr_yF_{3-y}$ из объемных кристаллов методом диспергирования в планетарной шаровой мельнице и изучение влияния высокотемпературного отжига на ионную проводимость фторидной керамики, полученной холодным прессованием, для оценки перспективности и технологичности предлагаемой методики получения керамики.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ

Выращивание кристаллов $Pr_{1-y}Sr_yF_{3-y}$ (состав по шихте $y = 0.05$) проводили из расплава методом Бриджмена в установке резистивного типа в графитовом тигле. В качестве реактивов использовали порошки SrF_2 (чистота 99.995 мас. %, Sigma-Aldrich) и PrF_3 (чистота 99.95 мас. %, ЛАНХИТ). Для очистки от кислородсодержащих примесей порошки фторидов предварительно прокаливали в вакууме и переплавляли в атмосфере CF_4 . Температурный градиент в ростовой зоне составлял ~ 80 К/см, скорость перемещения тигля – 5 мм/ч. Потери на испарение не превышали 1 мас. %.

Рентгенофазовый анализ (РФА) выполняли на порошковом рентгеновском дифрактометре Rigaku MiniFlex 600 (излучение CuK_α) в диапазоне углов 2θ от 10° до 100° . Уточнение параметров элементарной ячейки в рамках пр. гр. $P3c1$ проводили методом полнопрофильного анализа Le Bail (программное обеспечение Jana2006 [36]). Состав выращенного твердого раствора $Pr_{1-y}Sr_yF_{3-y}$ определяли по концентрационным зависимостям параметров тригональных элементарных ячеек $a(y)$ и $c(y)$ [37].

Спектры оптического пропускания $T(\lambda)$ кристаллов регистрировали при комнатной температуре с помощью спектрофотометра Cary 5000 (Agilent, США) в диапазоне длин волн 0.2–0.9 мкм.

Высокоэнергетическое МД кристаллов осуществляли в планетарной шаровой мельнице РМ-200

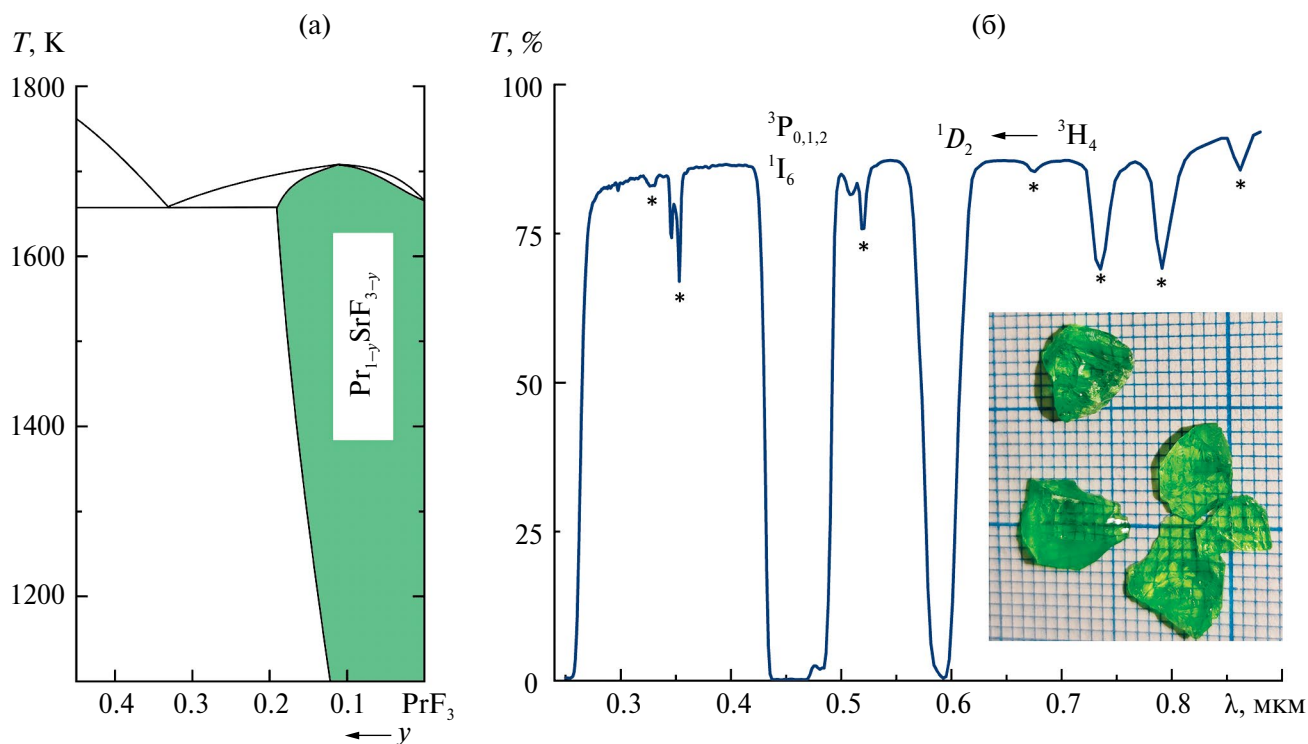


Рис. 1. Участок диаграммы системы $\text{SrF}_2\text{-PrF}_3$ [29] (а). Спектр пропускания кристаллов $\text{Pr}_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$ ($y = 0.05$ по составу шихты), толщина образцов 2 мм (б). Положения полос, связанных с присутствием ионов Nd^{3+} , отмечены знаком*. На вставке показан внешний вид блоков кристаллов $\text{Pr}_{0.97}\text{Sr}_{0.03}\text{F}_{2.97}$, полученных из расплава.

(Retch, Германия) в защитной атмосфере Ag в течение 4 ч сухим способом (с отбором проб после каждого часа помола). Частота вращения планетарного диска составляла 10 Гц. Использовали размольную гарнитуру из хромированной стали. Соотношение массы размольных шаров (50 г) и массы вещества составляло 16:1, удельная энергия помола 2.2 кДж/г. Метод МД позволяет получать порошки фторидов в нанокристаллическом состоянии [4, 6, 19–21].

Сканирующую электронную микроскопию (СЭМ) использовали для определения размеров кристаллических зерен порошков и исследования микроструктуры керамики. Исследования осуществляли на растровом электронном микроскопе Scios (FEI, США).

Керамику холодного прессования получали методом одноосного статического прессования в закрытой пресс-форме на воздухе при комнатной температуре. Процесс прессования осуществляли на механическом прессе Karl Zeiss в два этапа. На первом этапе прикладывалось статическое давление 300 МПа в течение 2–5 мин, затем давление увеличивали до 600 МПа и выдерживали 5 мин. Керамические образцы для электрофизических исследований представляли собой диски толщиной до 2 мм и диаметром 3 или 10 мм.

Термический отжиг спрессованных керамических образцов проводили при 823 ± 5 К в вакууме и при 1273 ± 10 К в атмосфере HF (пиролиз аммонийных комплексов) в течение 2 ч. Фторирующую атмосферу использовали для подавления реакции высокотемпературного пирогиридолиза. Скорость нагрева/охлаждения образцов составляла 50 К/мин.

Постоянно-токовую проводимость σ_{dc} фторидной керамики измеряли методом импедансной спектроскопии на кондуктометрической установке, описанной в [8, 38]. В качестве инертных электродов использовали серебряную пасту Leitsilber 200 (Hans Wolbring GmbH). Измерения комплексного импеданса $Z^*(\omega) = Z + iZ'$ электрохимических ячеек Ag|керамика|Ag выполняли в диапазонах частот $5\text{--}5 \times 10^5$ Гц и сопротивлений $1\text{--}10^7$ Ом (импедансметр Tesla BM-507) в вакууме ~ 1 Па. Относительная погрешность измерений σ_{dc} составляла 5%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Уточнение состава твердого раствора $\text{Pr}_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$. Выраженные из расплава кристаллы твердого раствора $\text{Pr}_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$ имеют высокую прозрачность и не содержат рассеивающих включений (рис. 16). В спектре пропускания кристаллов наблюдаются

интенсивные полосы, связанные с электронными переходами с основного 3H_4 -уровня на расположенные выше уровни $4f$ -конфигурации иона Pr^{3+} (рис. 1б). Дополнительно наблюдались слабые полосы, связанные с неконтролируемым содержанием изоморфной примеси ионов Nd^{3+} . Граница пропускания кристаллов $Pr_{1-y}Sr_yF_{3-y}$ расположена при ~ 0.25 мкм и определяется разрешенными по четности межконфигурационными $4f-5d$ -переходами.

Кристаллы однофазные (рис. 2, кривая 1). Изучаемый твердый раствор $Pr_{1-y}Sr_yF_{3-y}$ кристаллизуется в тригональной сингонии (пр. гр. $P\bar{3}c1$, $Z = 6$, PDF № 00-32-0483). Уточненный состав при температурном максимуме (рис. 1) на кривой плавления тисонитовой фазы $Pr_{1-y}Sr_yF_{3-y}$ равен $y_{\max} = 0.122$ [39]. Для состава исходного расплава $y_0 = 0.05$ коэффициент распределения примеси $k_{eff} > 1$ [40], поэтому наблюдается инконгруэнтный характер кристаллизации твердого раствора, приводящий к обогащению примесным компонентом (SrF_2) растущего кристалла и существенному градиенту его распределения по длине кристаллического слитка в процессе направленной кристаллизации с постоянной скоростью. Это потребовало определения состава кристалла $Pr_{1-y}Sr_yF_{3-y}$, используемого для получения керамических образцов.

Исходя из рассчитанных параметров тригональной решетки кристаллов $Pr_{1-y}Sr_yF_{3-y}$ ($a = 7.0802(1)$, $c = 7.2457(3)$ Å, рис. 2) в соответствии с зависимостями $a(y)$ и $c(y)$ [37] реальное содержание SrF_2 в изучаемом растворе $Pr_{1-y}Sr_yF_{3-y}$ составило $y = 0.03$. Проводимость монокристалла состава $Pr_{0.97}Sr_{0.03}F_{2.97}$ $\sigma_{cryst} = (4.0 \pm 0.2) \times 10^{-4}$ См/см при 297 К [32, 35], что является реперным значением при сравнении проводящих свойств в дальнейших экспериментах.

Получение наноразмерного порошка и электропроводность керамики холодного прессования твердого электролита $Pr_{0.97}Sr_{0.03}F_{2.97}$. На рис. 2 показаны дифрактограммы порошков твердого электролита $Pr_{0.97}Sr_{0.03}F_{2.97}$, исходного микроразмерного (кривая 1), после механического помола в планетарной шаровой мельнице в течение $\tau = 1$ ч (кривая 2) и $\tau = 4$ ч (кривая 3) и дополнительного отжига (кривая 4). Можно видеть, что однофазность образцов сохраняется, существенное возрастание фона и уширение рефлексов, наблюдаемых для дифрактограмм 2 и 3, косвенно свидетельствуют об образовании при высокоэнергетическом помоле частиц в наноразмерном состоянии.

Анализ СЭМ-изображений показывает, что в процессе МД доля микроразмерной фракции $Pr_{0.97}Sr_{0.03}F_{2.97}$ существенно сокращается, уменьшается полидисперсность порошков, происходит образование мелкодисперсной (до нескольких десятков нанометров) нанофракции, с увеличением

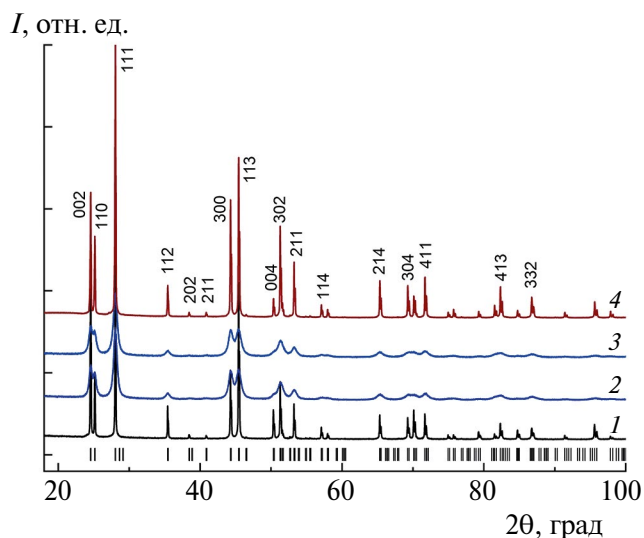


Рис. 2. Дифрактограммы твердого раствора $Pr_{1-y}Sr_yF_{3-y}$: 1 – направленная кристаллизация расплава, 2 – метод МД, продолжительность $\tau = 1$ ч, 3 – метод МД, $\tau = 4$ ч, 4 – метод МД, $\tau = 4$ ч и отжиг при $T = 1273$ К, $\tau = 2$ ч. Показаны рассчитанные положения рефлексов Брэгга для пр. гр. $P\bar{3}c1$ с параметрами $a = 7.0802(1)$ и $c = 7.2457(3)$ Å.

времени помола наблюдается формирование агрегатов наночастиц размером до нескольких сотен нанометров (рис. 3).

Для проведения электрофизических измерений из дисперсных порошков были получены образцы керамики методом холодного прессования (рис. 4), которые характеризовались высокой степенью хрупкости. Прессование порошков более длительного МД позволило получить материал с большей плотностью. Поверхность образцов была неомогенная и с большим количеством микротрещин.

Годограф импеданса $Z^*(\omega)$ исходной керамики $Pr_{0.97}Sr_{0.03}F_{2.97}$ холодного прессования с Ag-электродами, изготовленной методом МД в течение $\tau = 4$ ч, приведен на рис. 5а, он моделирует электрические процессы в объеме керамического образца и представляет собой начальную часть полуокружности с центром, лежащим ниже оси абсцисс.

В общем виде идеальная эквивалентная электрическая схема керамических образцов показана на вставке к рис. 5а. Здесь общее сопротивление керамического образца $R_{cer} = R_{ig} + R_{gb}$, R_{ig} и C_{ig} – внутризеренные (*interior grain*) сопротивление и емкость, R_{gb} и C_{gb} – межзеренные (*grain boundary*) сопротивление и емкость, C_{dl} – емкость двойного слоя (*double layer*) границы керамика/электрод. Для реальных керамических образцов емкости C_{ig} , C_{gb} и C_{dl} следует заменить на частотно-зависимые элементы (*constant phase elements*) CPE_{ig} , CPE_{gb} и CPE_{dl} с постоянным фазовым углом [41]. Керамику

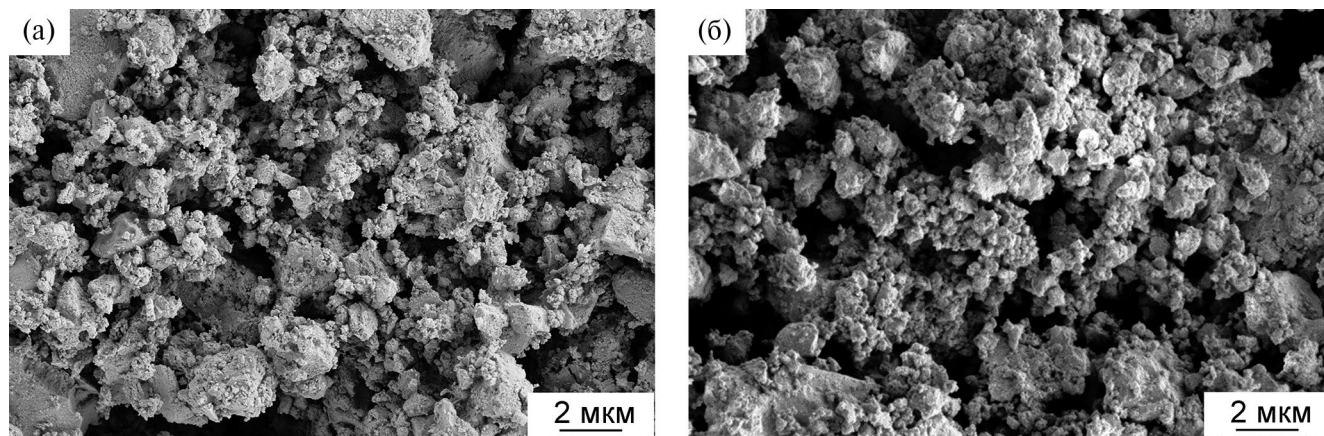


Рис. 3. СЭМ-изображения частиц $\text{Pr}_{0.97}\text{Sr}_{0.03}\text{F}_{2.97}$ после МД в течение $\tau = 1$ (а) и 4 ч (б).

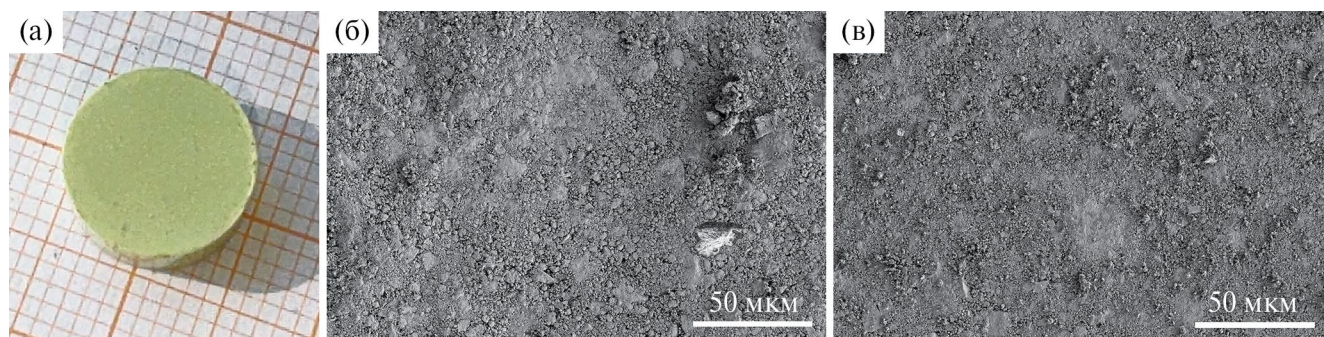


Рис. 4. Внешний вид поликристаллического образца (а) и СЭМ-изображение участков поверхности керамик, полученных из частиц $\text{Pr}_{0.97}\text{Sr}_{0.03}\text{F}_{2.97}$ после $\tau = 1$ (б) и 4 ч (в) помола.

холодного прессования можно рассматривать как трехфазную систему, включающую в себя кристаллические зерна, границы между ними и поры. Вклад внутризеренной и межзеренной составляющих может быть различным, так как зависит от геометрии и упаковки зерен, дефектной структуры объема зерен и межзеренных границ, количества пор и др.

Как видно из рис. 5а, для исходных образцов керамики можно надежно определить только их общее сопротивление R_{cer} . Анионную проводимость образцов рассчитывали с учетом геометрических параметров по формуле

$$\sigma_{\text{cer}} = h / (R_{\text{cer}} S),$$

где h — толщина керамического образца, S — площадь электродов. Значение анионной проводимости σ_{cer} нанокерамики $\text{Pr}_{0.97}\text{Sr}_{0.03}\text{F}_{2.97}$ равно $(1.7 \pm 0.1) \times 10^{-7}$ См/см (297 К), что существенно (на три порядка величины) меньше электропроводности σ_{crys} монокристалла аналогичного состава [32, 35]. Полученное значение σ_{cer} для нанокерамики $\text{Pr}_{0.97}\text{Sr}_{0.03}\text{F}_{2.97}$ хорошо совпадает

с проводимостью керамик холодного прессования твердого электролита $\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{F}_{2.9}$ (1×10^{-7} — 4×10^{-7} См/см [7, 42]), широко применяемого во фтор-ионных источниках тока.

В общем виде причиной относительно невысокой ионной проводимости керамик холодного прессования $R_{1-y}\text{M}_y\text{F}_{3-y}$ является их низкая плотность (высокая пористость) [21]. Плотность исследованных керамических образцов находили путем их взвешивания и измерения геометрии. Значения средней плотности керамик лежат в диапазоне 4.6 ± 0.2 г/см³, что составляет $74 \pm 3\%$ от величины рентгенографической плотности кристаллов состава $\text{Pr}_{0.97}\text{Sr}_{0.03}\text{F}_{2.97}$ (6.20 г/см³). Таким образом, для керамики $\text{Pr}_{0.97}\text{Sr}_{0.03}\text{F}_{2.97}$ холодного прессования требуется проведение дополнительной процедуры термического отжига для снижения внутренней пористости и, соответственно, увеличения электропроводности.

Влияние термообработки на электропроводность керамики твердого электролита $\text{Pr}_{0.97}\text{Sr}_{0.03}\text{F}_{2.97}$. Отжиг керамики проводили в двух разных экспериментах. В первом случае исследовали влияние

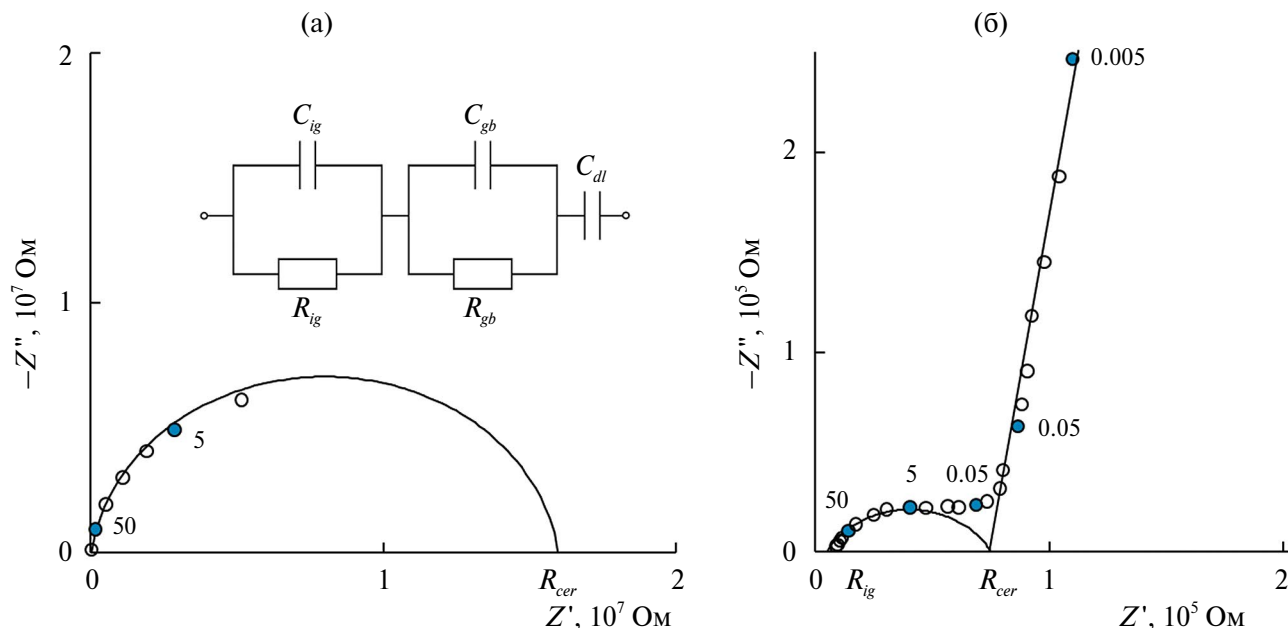


Рис. 5. Годографы импеданса $Z^*(\omega)$ для исходной (а) и отожженной при 1273 К в течение 2 ч (б) керамики $\text{Pr}_{0.97}\text{Sr}_{0.03}\text{F}_{2.97}$ с Ag-электродами при температуре 297 ± 1 К. На вставке к рис. 5а показана эквивалентная электрическая схема, цифры у кривых обозначают частоту в кГц. Значения сопротивлений: а – $R_{\text{cer}} = 1.6 \times 10^7$ Ом (экстраполяция), б – $R_{\text{cer}} = 7.5 \times 10^4$ Ом, $R_{\text{ig}} = 8 \times 10^3$ Ом.

отжига при 823 К в вакууме (~ 1 Па) длительностью 2 ч. После отжига проводимость керамики увеличилась только в 3 раза, достигнув величины $\sigma_{\text{cer}} = 6 \times 10^{-7}$ См/см. Этот результат хорошо совпадает с данными, полученными для керамик холодного прессования ряда $R_{1-y}M_y\text{F}_{3-y}$ с $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ и $R = \text{La}, \text{Nd}$ [21]. Обработка образцов при указанной температуре несущественно влияет на изменение проводимости. Согласно [20] термообработка до 773 К тисонитовых нанокерамик $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{F}_{2.95}$ уменьшает микронапряжения, а выше этой температуры увеличивает размер зерен.

Второй эксперимент по отжигу проводили при 1273 К во фторирующей (для подавления пирогидролитиза) смешанной атмосфере $\text{Ar} + \text{CF}_4$ в течение 2 ч. СЭМ-изображения поверхности отожженных керамических образцов $\text{Pr}_{0.97}\text{Sr}_{0.03}\text{F}_{2.97}$ показаны на рис. 6. Поверхность спеченных образцов керамик гладкая, имеет зеренную структуру. Пористость значительно уменьшилась, плотность керамик увеличилась до $\sim 90\%$ от теоретического значения. Нанометровый размер зерен не сохранился вследствие процесса собирательной рекристаллизации. Распределение зерен по размерам носит узкий характер со средним размером площади зерен $S = 12 \text{ мкм}^2$ при прессовании частиц, полученных МД в течение $\tau = 1$ ч (рис. 6а), и $S = \sim 9 \text{ мкм}^2$ для керамики из фракции после $\tau = 4$ ч помола (рис. 6б). При этом характерно уменьшение размеров зерен при увеличении времени измельчения

со смещением максимума распределения с 5 до 3 мкм.

Годограф импеданса отожженной керамики показан на рис. 5б. При низких частотах годограф $Z^*(\omega)$ представлен прямой линией, идущей под углом к оси абсцисс, которая соответствует электрическим процессам на границе керамика/электрод (емкость двойного слоя C_{dl} в электрической схеме). Наличие в спектре импеданса блокирующего эффекта от инертных серебряных электродов при низких частотах указывает на ионную природу электропереноса в исследуемой керамике. При понижении частоты наблюдается полуокружность с центром, лежащим ниже оси абсцисс, которая отображает электрические процессы в объеме керамики. Для этого керамического образца удастся разделить вклады в общее сопротивление R_{cer} от сопротивления объема зерен R_{ig} и сопротивления контактов зерен R_{gb} . Значения проводимостей σ_{cer} , σ_{ig} и σ_{gb} равны 4.3×10^{-5} , 4.0×10^{-4} и 4.8×10^{-5} См/см соответственно. Полученное значение σ_{cer} для отожженной керамики $\text{Pr}_{0.97}\text{Sr}_{0.03}\text{F}_{2.97}$ выше проводимости отожженной керамики $\text{La}_{0.97}\text{Ba}_{0.03}\text{F}_{2.97}$ ($2 \times 10^{-5} - 3 \times 10^{-5}$ См/см), полученной твердофазным синтезом [43] или методом соосаждения из водных растворов нитратов [44]. После отжига общая проводимость σ_{cer} керамики повысилась в 250 раз, при этом проводимость объема зерен σ_{ig} совпадает с проводимостью σ_{crys} монокристалла $\text{Pr}_{0.97}\text{Sr}_{0.03}\text{F}_{2.97}$.

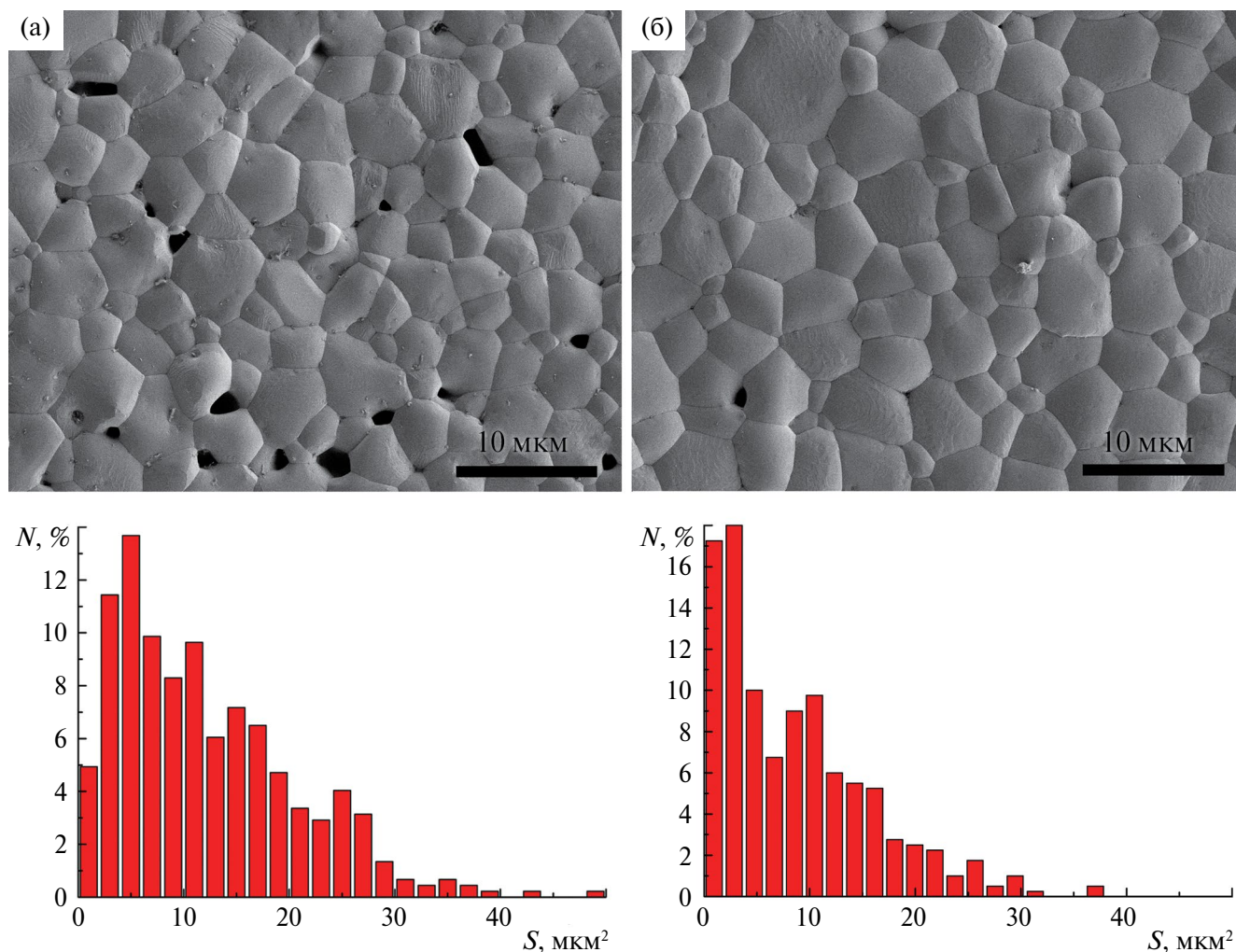


Рис. 6. СЭМ-изображения поверхности керамик $\text{Pr}_{0.97}\text{Sr}_{0.03}\text{F}_{2.97}$, полученных из частиц методом МД в течение $\tau = 1$ (а), $\tau = 4$ ч (б) и отожженных при 1273 К в течение 2 ч, и соответствующие им гистограммы распределения кристаллических зерен по размерам.

Таким образом, в исследуемой нанокерамике, подвергнутой высокотемпературному отжигу, одновременно с уменьшением пористости произошла рекристаллизация, результатом которой стало увеличение размера зерен до микрометрового (3–5 мкм) масштаба. Этот вывод согласуется с результатами исследований [20, 45], в которых отмечена высокая реакционная способность наночастиц фторидных твердых электролитов $\text{La}_{1-y}\text{Ba}_y\text{F}_{3-y}$ со структурой тисонита и $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$; $\text{R} = \text{La-Lu}, \text{Y}$) со структурой флюорита в процессах спекания керамики. Высокотемпературный отжиг привел к значительному росту проводимости керамических образцов $\text{Pr}_{0.97}\text{Sr}_{0.03}\text{F}_{2.97}$. Значение проводимости отожженной микрокерамики равно $\sigma_{\text{cer}} = 4.3 \times 10^{-5}$ См/см и меньше проводимости σ_{crys} монокристалла того же состава всего в 9 раз.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе получены керамики тисонитового твердого электролита $\text{Pr}_{0.97}\text{Sr}_{0.03}\text{F}_{2.97}$ с использованием nanoизмельченных кристаллических порошков. По данным РФА и СЭМ в результате четырехчасового механического диспергирования кристалла получен порошок с преобладанием зерен нанометровой фракции.

Проводимость σ_{cer} исходной нанокерамики холодного прессования $\text{Pr}_{0.97}\text{Sr}_{0.03}\text{F}_{2.97}$ составляет $\sigma_{\text{cer}} = 1.7 \times 10^{-7}$ См/см, она существенно ниже проводимости этого твердого раствора в монокристаллическом состоянии, что ожидаемо связано с высокой пористостью такой керамики и ее низкой плотностью.

Термообработка приводит к повышению ионной проводимости керамики. Отжиг при 823 К

повышает проводимость в 3 раза до значения $\sigma_{cer} = 6 \times 10^{-7}$ См/см. Отжиг при 1273 К вызывает рост электропроводности нанокерамики в 250 раз вследствие уменьшения ее пористости (возрастания плотности до 90% от теоретического значения) и процесса собирательной рекристаллизации зерен до микрометрового размера (3–5 мкм). Значение проводимости отожженной микрокерамики $\text{Pr}_{0.97}\text{Sr}_{0.03}\text{F}_{2.97}$, равное $\sigma_{cer} = 4.3 \times 10^{-5}$ См/см, меньше проводимости σ_{cryst} монокристалла того же состава всего на один порядок величины.

Использование методики механического диспергирования моно- или поликристаллических материалов для получения фторпроводящих наноматериалов является перспективным направлением развития нанофторидов, но требует дополнительной проработки технологии синтеза с учетом обнаруженных временных, температурных и размерных факторов. В дальнейших исследованиях представляет интерес получить в качестве технологической формы твердого электролита нанокерамику $\text{Pr}_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$ с плотностью, близкой к теоретическому пределу, используя однофазный поликристаллический материал, полученный твердофазным отжигом компонентов, что позволит существенно удешевить процесс синтеза.

Авторы выражают благодарность Б.П. Соболеву за общую постановку проблемы, Е.А. Кривандиной за помощь в выращивании кристаллов, Н.А. Ивановской за помощь в проведении экспериментов по синтезу фторидных нанопорошков.

Работа выполнена в рамках государственного задания НИЦ “Курчатовский институт” с использованием оборудования Центра коллективного пользования “Структурная диагностика материалов” Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники в части выращивания из расплава кристаллических образцов и их микроскопической характеристики. Оработка методики синтеза фторидных наночастиц и их исследования методами импедансной спектроскопии выполнены при поддержке Российского научного фонда (грант № 23-23-00479, <https://rscf.ru/project/23-23-00479>).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sobolev B.P., Sorokin N.I., Bolotina N.B. Photonic & Electronic Properties of Fluoride Materials. V. 1 // Progress in Fluorine Science / Eds. Tressaud A., Poeppelmeier K. Amsterdam: Elsevier, 2016. P. 465. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-801639-8.00021-0>
2. Karkera G., Anji Reddy M., Fichtner M. // J. Power Sources. 2021. V. 481. P. 228877. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228877>
3. Yiao A.W., Galatolo G., Pasta M. // Joule. 2021. V. 5. P. 2823. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2021.09.016>
4. Scholz G. // ChemText. 2021. V. 7. P. 16. <https://doi.org/10.1007/s40820-021-00133-2>
5. Patro L.N. // J. Solid State Electrochem. 2020. V. 24. P. 2219. <https://doi.org/10.1007/s10008-020-04769-x>
6. Потанин А.А. // Журн. Рос. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева. 2001. Т. 45. № 5–6. С. 58.
7. Anji Reddy M., Fichtner M. // J. Mater. Chem. 2011. V. 21. P. 17059. <https://doi.org/10.1039/c1jm13535j>
8. Сорокин Н.И., Каримов Д.Н., Бучинская И.И. // Электрохимия. 2021. Т. 57. № 8. С. 465. <https://doi.org/10.31857/S0424857021070136>
9. Buchinskaya I.I., Karimov D.N., Sorokin N.I. // Crystals. 2021. V. 11. № 6. P. 629. <https://doi.org/10.3390/cryst11060629>
10. Fujara F., Kruk D., Lips O. et al. // Solid State Ionics. 2008. V. 179. P. 2350. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2008.10.003>
11. Denecke M.A., Gunsser W., Privalov A.V., Murin I.V. // Solid State Ionics. 1992. V. 52. P. 327. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(92\)90179-S](https://doi.org/10.1016/0167-2738(92)90179-S)
12. Изосимова М.Г., Лившиц А.И., Бузник В.М. и др. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 9. С. 2644.
13. Takahashi T., Iwahara H., Ishikawa T. // J. Electrochem. Soc. 1977. V. 124. № 2. P. 280. <https://doi.org/10.1149/1.2133280>
14. Мурин И.В., Глумов О.В., Амелин Ю.В. // Журн. прикл. химии. 1980. Т. 53. № 7. С. 1474.
15. Schoonman J., Oversluzen G., Wapenaar K.E.D. // Solid State Ionics. 1980. V. 1. P. 211. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(80\)90005-3](https://doi.org/10.1016/0167-2738(80)90005-3)
16. Сорокин Н.И., Смирнов А.Н., Федоров П.П., Соболев Б.П. // Электрохимия. 2009. Т. 45. № 5. С. 641.
17. Соболев Б.П., Свиридов И.А., Фадеева В.И. и др. // Кристаллография. 2008. Т. 53. № 5. С. 919.
18. Сорокин Н.И., Ивановская Н.А., Соболев Б.П. // Кристаллография. 2014. Т. 59. № 2. С. 286. <https://doi.org/10.7868/S002347611402026X>
19. Duvel A., Bednarcik J., Sepelak V., Heitjans P. // J. Phys. Chem. C. 2014. V. 118. P. 7117. <https://doi.org/10.1021/jp410018t>
20. Chable J., Martin A.G., Bourdin A. et al. // J. Alloys Compd. 2017. V. 692. P. 980. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.09.135>
21. Иванов-Шуц А.К., Мурин И.В. Ионика твердого тела. Т. 1. СПб.: Изд-во СПбГУ, 2000. 616 с.
22. Stevenson A.J., Serier-Brault H., Gredin P., Mortier M. // J. Fluor. Chem. 2011. V. 132. P. 1165. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2011.07.017>
23. Басиев Т.Т., Дорошенко М.Е., Конюшкин В.А. и др. // Изв. РАН. Сер. хим. 2008. № 5. С. 863.
24. Дукельский К.В., Миронов И.А., Демиденко В.А. и др. // Опт. журн. 2008. Т. 75. № 11. С. 50.

25. Соболев Б.П., Свиридов И.А., Фадеева В.И. и др. // Кристаллография. 2005. Т. 50. № 3. С. 524.
26. Кузнецов С.В., Осико В.В., Ткаченко Е.А., Федоров П.П. // Успехи химии. 2006. Т. 75. № 12. С. 1065.
<https://doi.org/10.1070/RC2006v075n12ABEH003637>
27. Соболев Б.П., Сорокин Н.И., Кривандина Е.А., Жмурова З.И. // Кристаллография. 2014. Т. 59. № 4. С. 609.
<https://doi.org/10.7868/S0023476114040195>
28. Сорокин Н.И., Соболев Б.П., Кривандина Е.А., Жмурова З.И. // Кристаллография. 2015. Т. 60. № 1. С. 123.
<https://doi.org/10.7868/S0023476115010233>
29. Sobolev B.P., Seiranian K.B. // J. Solid State Chem. 1981. V. 39. № 3. P. 337.
[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(81\)90268-1](https://doi.org/10.1016/0022-4596(81)90268-1)
30. Кривандина Е.А., Жмурова З.И., Соболев Б.П. и др. // Кристаллография. 2006. Т. 51. № 5. С. 954.
31. Ананьева Г.В., Баранова Е.Н., Заржицкая М.Н. и др. // Неорган. материалы. 1980. Т. 16. № 1. С. 68.
32. Сорокин Н.И., Жмурова З.И., Кривандина Е.А., Соболев Б.П. // Кристаллография. 2014. Т. 59. № 1. С. 98.
<https://doi.org/10.7868/S0023476113050147>
33. Сорокин Н.И., Соболев Б.П. // ФТТ. 2008. Т. 50. № 3. С. 402.
34. Сорокин Н.И., Соболев Б.П. // Электрохимия. 2007. Т. 43. № 4. С. 420.
35. Сорокин Н.И., Фоминых М.В., Кривандина Е.А. и др. // Кристаллография. 1996. Т. 41. № 2. С. 310.
36. Petricek V., Dusek M., Palatinus L. // Z. Kristallogr. Cryst. Mat. 2014. V. 229. S. 345.
37. Соболев Б.П., Александров В.Б., Федоров П.П. и др. // Кристаллография. 1976. Т. 21. Вып. 1. С. 96.
38. Сорокин Н.И., Ивановская Н.А., Бучинская И.И. // ФТТ. 2023. Т. 65. № 1. С. 106.
<https://doi.org/10.21883/FTT.2023.01.53931.498>
39. Кривандина Е.А., Жмурова З.И., Глушкова Т.М. и др. // Кристаллография. 2003. Т. 48. № 5. С. 940.
40. Сорокин Н.И., Каримов Д.Н., Ивановская Н.А. // Кристаллография. 2021. Т. 66. № 6. С. 980.
<https://doi.org/10.31857/S0023476121060394>
41. Barsoukov E., Macdonald J.R. Impedance spectroscopy: theory, experiment and applications. New York.: Wiley, 2005. 606 p.
42. Breuer S., Gombotz M., Pregartner V. et al. // Energy Storage Mater. 2019. V. 16. P. 481.
<https://doi.org/10.1016/j.ensm.2018.10.010>
43. Chable J., Dieudonne B., Body M. et al. // Dalton Trans. 2015. V. 44. P. 19625.
<https://doi.org/10.1039/c5dt02321a>
44. Bratia H., Thie D.T., Pohl H.P. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2017. V. 9. P. 23707.
<https://doi.org/10.1021/acsami.7b04936>
45. Кузнецов С.В., Яроцкая И.В., Федоров П.П. и др. // Журн. неорган. химии. 2007. Т. 52. № 3. С. 364.

SYNTHESIS OF NANO-SIZED SOLID ELECTROLYTE $\text{Pr}_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$ AND THE EFFECT OF HEAT TREATMENT ON THE IONIC CONDUCTIVITY OF FLUORIDE NANOCERAMICS

N. I. Sorokin*, N. A. Arkharova, D. N. Karimov**

Shubnikov Institute of Crystallography of Kurchatov Complex of Crystallography and Photonics of NRC "Kurchatov Institute," Moscow, Russia

* e-mail: nsorokin1@yandex.ru

** e-mail: dnkarimov@gmail.com

Abstract. Solid electrolyte nanoceramics $\text{Pr}_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$ ($y = 0.03$, sp. gr. $P\bar{3}c1$) were obtained by high-energy grinding of melt-grown crystals followed by cold pressing. The phase composition, microstructure, morphology, and electrical properties of nanoceramics were studied using X-ray diffraction analysis, electron microscopy and impedance spectroscopy. The room temperature conductivity of the synthesized $\text{Pr}_{0.97}\text{Sr}_{0.03}\text{F}_{2.97}$ nanoceramics ($\sigma_{\text{cer}} = 1.7 \times 10^{-7}$ S/cm) is significantly lower than the conductivity of the original single crystal ($\sigma_{\text{crys}} = 4.0 \times 10^{-4}$ S/cm), which is due to its low (about ~74% of the theoretical value) density. Heat treatment of nanoceramics at 823 K in vacuum leads to a 3-fold increase in the value of σ_{cer} , and annealing at 1273 K in a fluorinating atmosphere results in further increase in conductivity ($\sigma_{\text{cer}} = 4.3 \times 10^{-5}$ S/cm) due to the process of collective recrystallization and significant increase the density of ceramics up to 90%. The mechanical grinding technique and subsequent heat treatment of $\text{Pr}_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$ nanopowder makes it possible to processing single-phase highly conductive ceramics. The proposed method for the synthesis of ceramic fluoride nanomaterials as a technological form of solid electrolytes is a promising direction for further developments in the field of creating fluorine-ion current sources and fluorine gas sensors.

МИКРОФЛЮИДНЫЙ СИНТЕЗ ГИБРИДНЫХ МИКРОЧАСТИЦ КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА

© 2024 г. А. В. Ермаков¹, С. В. Чапек², Е. В. Ленгерт¹, П. В. Конарев³, В. В. Волков³,
М. А. Солдатов², Д. Б. Трушина^{1,3,*}

¹Первый Московский государственный медицинский университет им. И.М. Сеченова, Москва, Россия

²Международный исследовательский институт интеллектуальных материалов, Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

³Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники
НИИ “Курчатовский институт”, Москва, Россия

*E-mail: trushina.d@mail.ru

Поступила в редакцию 27.12.2023 г.

После доработки 09.01.2024 г.

Принята к публикации 09.01.2024 г.

Разработка передовых методов синтеза нано- и микрочастиц для задач биомедицины вызывает значительный интерес. Предложен метод синтеза субмикронных частиц карбоната кальция с серебряной оболочкой с помощью микрофлюидного чипа, предназначенного для обеспечения контроля над формированием частиц. Точное управление параметрами реакции дает возможность контролируемым образом формировать серебряную оболочку и частицы карбоната кальция. Анализ распределения пор внутри гибридных частиц проведен методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей, что позволило получить представление о сложной структуре пор. Полученные результаты дают информацию о морфологии частиц и могут способствовать разработке новых материалов на основе карбоната кальция для различных применений.

DOI: 10.31857/S0023476124040155, EDN: XBWSAF

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы достигнут значительный прогресс в развитии методологии синтеза материалов, предназначенных для систем доставки лекарств [1–5]. На переднем крае научных достижений лежит растущая потребность в производстве многофункциональных носителей для доставки лекарств. Эти носители требуют особой конфигурации структур, таких как структуры ядро–оболочка и многокомпонентные конфигурации. Такие частицы могут одновременно выполнять несколько функций, включая пролонгацию циркуляции в кровотоке, усиление удержания частиц в патологически измененных сосудах и специфическую интернализацию [6–8]. Подобные свойства необходимы для обеспечения эффективной терапии даже на уровне отдельных клеток [9–11].

Перспективной представляется стратегия совершенствования процедур синтеза, которая предполагает использование микрофлюидных технологий, открывающих новые возможности для синтеза и анализа наноструктурированных материалов

[12, 13]. Ключевым преимуществом является возможность достижения унифицированных условий реакции, что проблематично в объемных процессах. Кроме того, возможно одновременное проведение анализа *in situ* с использованием различных методов. Появление междисциплинарных технологий, основанных на микрофлюидике, произвело революцию в концепции устройств “лаборатория на чипе”, предоставив уникальный подход к созданию нано- и микрочастиц [14–16]. Микрофлюидные чипы позволяют создавать однородные капли, максимально увеличивая отношение площади поверхности к объему, в котором проходит реакция, для повышения эффективности кинетики реакции. Такая конструктивная особенность обеспечивает быстрый массоперенос внутри микрореакторов (капель), облегчая взаимодействие между компонентами реакции [17].

Среди материалов, привлекающих значительное внимание в области разработки систем капсулирования и доставки биологически активных веществ, можно отметить карбонат кальция (CaCO_3). Его потенциал может быть реализован в разных задачах

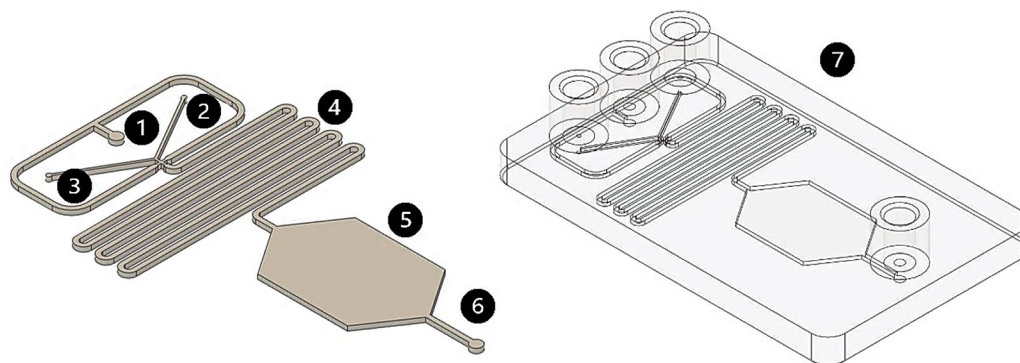


Рис. 1. Топология микрофлюидного устройства (1 — вход транспортной фазы, 2 — реагент 1, 3 — реагент 2, 4 — зона реакции, 5 — камера хранения капель, 6 — выход, 7 — общий вид).

от трансдермальной доставки до терапии рака [18, 19]. Пористая структура и отличная биосовместимость обеспечивают перспективы применения карбоната кальция в качестве носителя тераностических агентов. Эти свойства обусловлены процессом синтеза карбоната кальция, включающего в себя объединение многочисленных зародышей, что приводит к образованию пористой структуры.

Частицы карбоната кальция в полиморфной модификации ватерита, размер которых варьируется от нескольких сотен нанометров до нескольких микрометров, продемонстрировали высокую загрузочную способность. Они позволяют вмещать большие дозы лекарств, сохраняя при этом биосовместимость частиц и способствуя безопасному долгосрочному хранению загруженных лекарств [19, 20]. Эти свойства наряду с малым средним размером и сферической формой частиц являются решающими факторами с точки зрения доставки лекарств. Различные исследования показали многообещающие характеристики и успешные доклинические результаты использования частиц карбоната кальция для доставки лекарств [21, 22]. Несколько ключевых факторов, таких как электрокинетический потенциал частиц, их загрузочная способность и биосовместимость, особенно влияют на эффективность карбоната кальция как носителя лекарств [23].

Последние достижения в области микроносителей на основе CaCO_3 открыли возможности для разработки систем трансдермальной доставки антимикотиков [24], противомикробных препаратов [25, 26], многофункциональных белков [27] и ферментов [28] с широким спектром применений [2]. Наряду со стратегиями загрузки частиц ватерита функциональными соединениями синтез структур ядро—оболочка является еще одной перспективной областью для разработки. Были созданы различные микроносители на основе CaCO_3 , в том числе использующие карбонат кальция в качестве

функционального ядра [29], или полые капсулы с возможностью удаления ядра [30].

В данном исследовании представлен подход, в котором использованы возможности капельного метода в микрофлюидном устройстве, изготовленном с помощью 3D-печати. Основной целью являлось применение этой методологии для синтеза гибридных субмикронных частиц ватерита с серебряной оболочкой $\text{CaCO}_3@Ag$. Основное внимание в работе сосредоточено на оценке потенциальной применимости полученных частиц в качестве носителей лекарств. Чтобы всесторонне оценить полезность гибридных частиц в данном контексте, были тщательно проанализированы их свойства, включая размер пор, загрузочную способность и антибактериальную активность.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и реактивы. В работе использовали следующие реактивы: хлорид кальция (CaCl_2), карбонат натрия (Na_2CO_3), касторовое масло, этиленгликоль, бычий сывороточный альбумин (БСА, 66 кДа), нитрат серебра (AgNO_3), тетраметилпродамин (ТРИТЦ), гексан, изопропиловый спирт, этанол производства Sigma-Aldrich (Германия); глюкоза ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) (5%-ный раствор) производства ThermoFisher Scientific (США). В экспериментах использовали деионизированную воду с удельным сопротивлением более 18.2 МОм/см, очищенную с помощью системы Milli-Q Plus (Millipore, США).

Дизайн и изготовление микрофлюидного устройства. Разработка и производство 3D-печатных микрофлюидных чипов показаны в [31]. Топология устройства была спроектирована с использованием системы автоматизированного проектирования (САПР-системы) Fusion 360 (Autodesk, США) и адаптирована для синтеза частиц карбоната кальция путем формирования капель водных растворов солей в касторовом масле [32]. Топология

микрофлюидного устройства представлена на рис. 1. Микрореакторы формируются на границе раздела двухфазной системы: касторового масла (вход 1) и водных растворов двух реагентов (входы 2, 3). Размер 200×200 мкм был установлен для основных входных каналов, а каналы 400×200 мкм использовали для зон реакции и хранения.

3D-принтер MAX UV (Asiga, Сидней, Австралия) использовали для печати микрофлюидного устройства с использованием технологии DLP (Digital Light Processing). Протоколы, опубликованные в [33], были адаптированы для улучшения печати и отделения модели от платформы после печати. Фотополимерную смолу Nano Clear (FunToDo, Нидерланды) использовали при температуре 50°C в процессе формирования слоя. Сразу после печати микрофлюидное устройство промывали изопропиловым спиртом. На последнем этапе чипы подвергали обработке в течение 5 мин с использованием лампы УФ-излучения (типа Flash DR-301C, Asiga, Австралия, Сидней).

Синтез CaCO_3 и $\text{CaCO}_3@\text{Ag}$ в микрофлюидном устройстве. Для исследования синтеза карбоната кальция в одиночных каплях провели эксперименты с использованием микрофлюидного устройства (рис. 2). Для кристаллизации карбоната кальция через два входа микрофлюидного устройства подавали небольшие объемы эквимоларных 1 М растворов хлорида кальция и карбоната натрия со скоростью потока 0.3 мл/ч. Растворы солей смешивали в двух экспериментальных режимах: индивидуального использования в виде чистых растворов; их совместного использования с 0.1 М AgNO_3 и избыточным количеством NH_4OH . Для образования капель использовали систему фокусировки водного потока касторовым маслом со скоростью потока 0.5 мл/ч. Далее образовавшиеся частицы вместе с $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$ обрабатывали раствором 5%-ной глюкозы при одновременном нагреве всего чипа до 40°C . Продукты реакции собирали на выходе из чипа и быстро переносили в эппендорф объемом 2 мл с последующими несколькими циклами промывки гексаном и этанолом. После промывки этанолом и сушки на воздухе получили сухие порошки частиц.

Кроме того, провели контрольные эксперименты, в которых карбонат кальция осаждался в объемной фазе. Для создания контрольного образца CaCO_3 использовали методику, подробно изученную в [34]. Для этой цели применяли модифицированный протокол, предполагающий синтез сферических микрочастиц CaCO_3 с пористой структурой. Для этого 0.5 мл 0.5 М раствора CaCl_2 и 0.5 мл 0.5 М раствора Na_2CO_3 вводили в вязкую среду (многоатомный спирт), содержащую 4 мл этиленгликоля, в лабораторной стеклянной посуде объемом 25 мл. Затем смесь подвергали перемешиванию с использованием стандартного магнитного якоря длиной

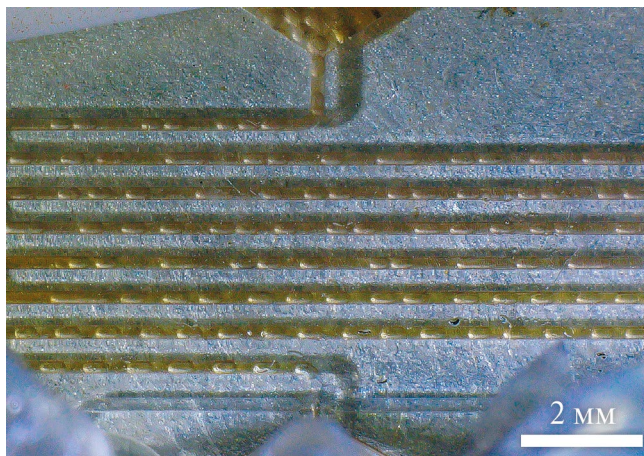


Рис. 2. Микрофотография плоскости микрофлюидного чипа при формировании капель $\text{CaCl}_2/\text{Na}_2\text{CO}_3$ в касторовом масле с добавлением 0.1 М AgNO_3 и избыточного количества NH_4OH с последующей промывкой 5%-ной глюкозой ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$).

1 см на магнитной мешалке со скоростью вращения 500 об./мин. После двух часов перемешивания полученную суспензию отделяли центрифугированием и дважды промывали водой и спиртом.

Загрузка частиц CaCO_3 модельным соединением. Для синтеза модельного конъюгата раствор ТРИТЦ (1 мг) тщательно растворяли в 5 мл этанола. Полученный раствор ТРИТЦ добавляли к раствору БСА (20 мл, 4 мг/мл, карбонат-бикарбонатный буфер, pH 8.5) и непрерывно перемешивали в течение 12 ч при 4°C . Впоследствии раствор ТРИТЦ–БСА подвергали диализу против деионизированной воды в течение четырех дней для удаления остаточных реагентов. Загрузка микрочастиц CaCO_3 была достигнута путем замораживания суспензии в присутствии целевого соединения по методике, описанной в [11]. Для этого к 10 мг частиц CaCO_3 добавляли 2 мл раствора ТРИТЦ–БСА, смесь помещали в микроцентрифужную пробирку и инкубировали в морозильной камере при -17°C 2 ч, медленно перемешивая. После этого образцы размораживали при комнатной температуре, тщательно промывали и сушили в сушильном шкафу. Цикл замораживания/оттаивания повторяли 3 раза. Также загрузку осуществляли с использованием метода соосаждения, при котором инкапсулированное вещество вводили во время синтеза частиц карбоната кальция. Этот метод загрузки был реализован либо в микрофлюидном чипе, либо в объемной фазе.

Противомикробную активность частиц $\text{CaCO}_3@\text{Ag}$ в отношении штамма кишечной палочки (*Escherichia coli*) оценивали с использованием модифицированного метода определения минимальной ингибирующей концентрации. Для

обеспечения статистической значимости эксперименты проводили в трех повторениях. Штамм *E. coli*, использованный в исследовании, был выращен и предоставлен Саратовским институтом травматологии и ортопедии (Саратов, Россия). В каждом эксперименте 300 мкл суспензий, содержащих микроорганизмы в концентрации 3×10^5 клеток/мл, смешивали с различными концентрациями суспензий — от 1 до 15 исследуемых частиц на бактериальную клетку. Смеси инкубировали в течение 60 мин. После инкубации по 100 мкл каждой светообработанной суспензии инокулировали на поверхность питательной среды — агара, полученного из 20 мл стерильной 1.5%-ной среды агара, затвердевшей в чашках Петри. Затем чашки Петри инкубировали при 37°C в течение 24 ч, чтобы обеспечить рост отдельных бактериальных колоний на поверхности твердой среды. Первоначальные концентрации клеток в суспензиях корректировали, чтобы предотвратить сплошной рост. В качестве отрицательного контроля использовали образцы бактерий, культивированные в тех же условиях без добавления суспензии исследуемых частиц. Альтернативно для проверки результатов антибактериальную активность частиц гибридного ватерита с оболочками из серебра измеряли с использованием стандартного метода минимальной ингибирующей концентрации.

Физико-химические методы исследования. Анализ размера, формы и морфологии поверхности частиц проводили на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Jeol 7401F (JEOL, Акишима, Япония). Для этого водную суспензию частиц карбоната кальция наносили на кремниевую пластину, СЭМ-изображения были получены с помощью нижнего детектора вторичных электронов при ускоряющем напряжении 1 кВ и рабочем расстоянии 8–9 мм.

Для определения концентрации модельного соединения в образцах проводили спектроскопические измерения с использованием микропланшетного ридера Infinite 200 PRO (Tecan, Швейцария). Интенсивность флуоресценции определяли количественно и сравнивали с заранее построенной калибровочной прямой для расчета концентрации. Загрузку частиц в массовых процентах рассчитывали как отношение массы включенного вещества к массе частиц.

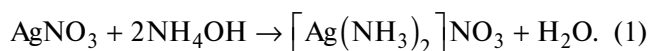
Гидродинамический размер частиц в водной суспензии определяли методом динамического рассеяния света (ДРС) с помощью автоматического анализатора ZetasizerNano-ZS (Malvern, Великобритания).

Для измерений методом малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) использовали автоматический дифрактометр «АМУР-К» (Институт кристаллографии, Москва, Россия). Дифрактометр

оснащен коллимационной системой “Кратки” и однокоординатным позиционно-чувствительным детектором газа ОД-3М. Измерения МУРР проводили при фиксированной длине волны $\lambda = 0.1542$ нм, обеспечивающей диапазон передачи импульса от 0.11 до 10.0 нм⁻¹. Образцы порошков CaCO₃ измеряли в специально сконструированной кювете с майларовыми окнами толщиной 15 мкм, помещенной в вакуумную камеру. Расстояние от образца до детектора составляло 700 мм, время экспозиции — 10 мин. Коллимационные искажения корректировали по стандартным методикам, а сигнал рассеяния от пустой кюветы вычитали из интенсивности рассеяния образца с помощью программы PRIMUS из программного пакета ATSAS. Для расчета распределения пор/частиц по размерам в предположении, что они имеют сферическую форму, было использовано параметрическое моделирование распределения по размерам, состоящее из суперпозиции гладких аналитических функций распределения Шульца (программа MIXTURE из пакета ATSAS). Метод нелинейной минимизации использовали для определения положений, полуширин и относительных вкладов функций распределения. Оптимальные стартовые приближения для программы MIXTURE оценивали с использованием двух альтернативных подходов: линейного метода наименьших квадратов с использованием косвенного преобразования Фурье регуляризацией решения по Тихонову для непосредственного поиска распределения пор/частиц по размерам (программа GNOM из пакета ATSAS); на основе гистограммы произвольной формы для непосредственного поиска распределения пор/частиц по размерам (программа VOLDIS).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Основываясь на литературных данных о возможности синтеза частиц карбоната кальция с использованием микрофлюидного чипа, оптимизировали параметры чипа для проведения синтеза [35, 36]. Контролируемый рост частиц карбоната кальция может быть достигнут путем смешивания солей хлорида кальция и карбоната натрия в небольших ограниченных объемах капель, тем самым ограничивая доступный ресурс для кристаллизации. Сочетание AgNO₃ и NH₄OH при соосаждении приводит к образованию комплекса Ag(NH₃)₂NO₃, который проникает в частицы карбоната кальция, возникающие в процессе кристаллизации:



Для дальнейшего восстановления серебра, особенно на поверхности частиц и в непосредственной близости от стенок пор, использовали глюкозу. Этот дополнительный этап облегчает процесс

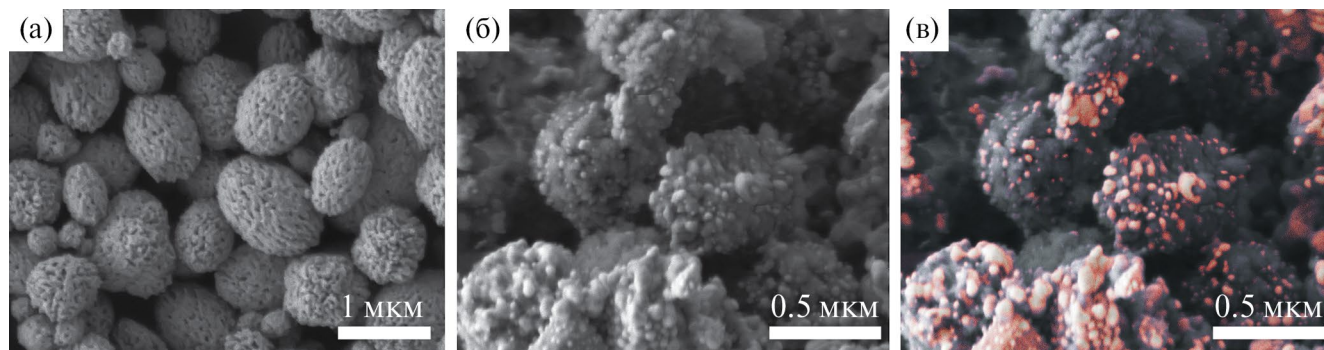
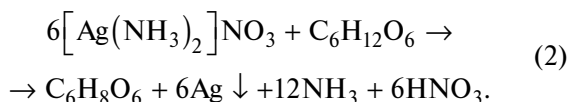


Рис. 3. СЭМ-изображения частиц CaCO_3 , синтезированных в объемной фазе с использованием этиленгликоля (а), и гибридных частиц $\text{CaCO}_3\text{@Ag}$, синтезированных капельным методом с использованием микрофлюидного устройства, в стандартном режиме (б) и в сочетании с режимом рассеяния обратных электронов (в).

восстановления и способствует включению наночастиц (НЧ) Ag в частицы карбоната кальция:



СЭМ-изображения на рис. 3 визуализируют частицы карбоната, полученные при микрофлюидном синтезе, а также при синтезе в колбе большого объема с использованием этиленгликоля. Результаты СЭМ и ДРС (рис. 4) показывают, что средний размер частиц, синтезированных в чипе, составляет ~650 нм, а метод объемного синтеза позволил получить частицы с минимальным размером ~900 нм. Кроме того, СЭМ-изображения отчетливо демонстрируют изменение морфологии частиц после процесса восстановления серебра. Дополнительно было проведено исследование образца методом СЭМ в режиме обратного рассеяния электронов для определения присутствия тяжелых элементов на поверхности частиц карбоната кальция, включая серебро. На рис. 3в показано объединенное СЭМ-изображение, где светлые области соответствуют областям, которые демонстрируют контрастные характеристики в режиме обратного рассеяния электронов.

Согласно [37, 38] включение НЧ серебра и золота позволяет эффективно усиливать сигнал комбинационного рассеяния света (КРС). Это дает возможность с помощью спектроскопии КРС обнаруживать вещества, присутствующие в среде в сверхнизких концентрациях. Сочетание терапевтического (антибактериального) свойства НЧ Ag с возможностью их применения для диагностических целей (обнаружения мельчайших количеств различных химических агентов) открывает перспективы создания многофункционального носителя для тераностики. Использование системы ядро–оболочка с НЧ Ag в оболочке позволит как

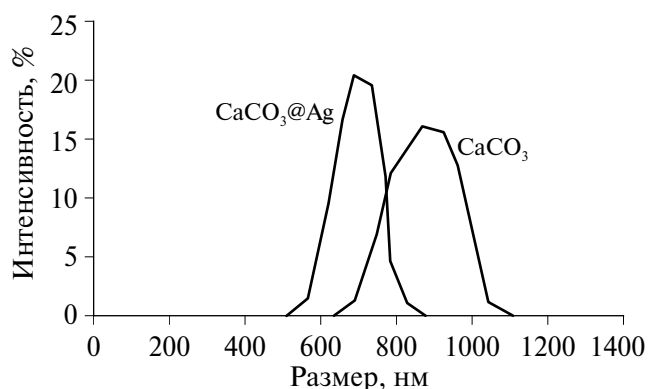


Рис. 4. Результаты ДРС по распределению частиц CaCO_3 , синтезированных в объемной фазе с использованием этиленгликоля, и гибридных частиц $\text{CaCO}_3\text{@Ag}$, синтезированных капельным методом с использованием микрофлюидного устройства.

усилить ингибирующее действие на микроорганизмы, как и повысить эффективность диагностики за счет большей площади взаимодействия с микроорганизмами и анализируемой средой.

Полученные образцы были проанализированы методом МУРР (рис. 5). Исходя из предположения сферической формы пор субмикронные частицы ватерита, синтезированные в объемных условиях, демонстрировали распределение радиусов пор по размерам в диапазоне от 3 до 40 нм. Для таких частиц характерно содержание пор как размером в несколько нанометров, так и в несколько десятков нанометров с максимальным радиусом в диапазоне 15–25 нм [23, 38]. Интерпретация данных МУРР в случае образца $\text{CaCO}_3\text{@Ag}$ становится неоднозначной, что связано с наличием рассеивающих неоднородностей двух типов — пор и самих НЧ Ag. Интенсивность и форма кривой не зависят от знака контраста в соответствии с принципом Бабинне [39]. Таким образом, сложно отличить

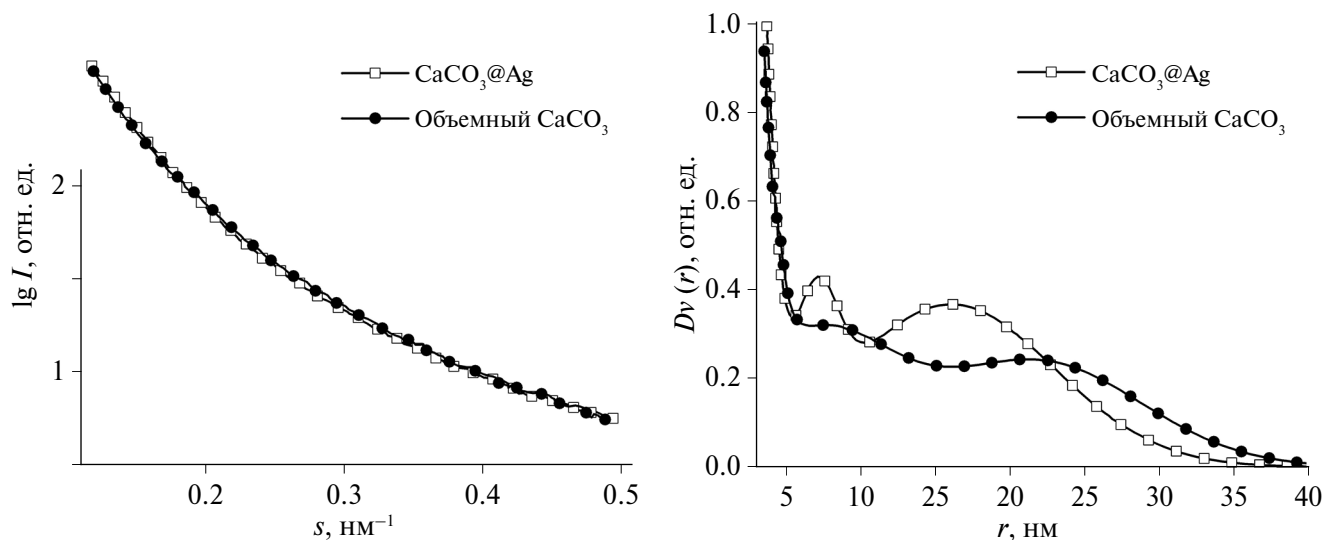


Рис. 5. Экспериментальные кривые МУРР (а) и функции распределений $Dv(r)$ (б) для CaCO_3 , синтезированного в объемной фазе и внутри микрофлюидного чипа при формировании НЧ Ag.

рассеяние от пор (с отрицательным контрастом по отношению к плотности матрицы) и от НЧ (с положительным контрастом). Образование и рост НЧ в небольшом объеме в присутствии карбоната кальция могут привести к различным результатам. CaCO_3 может выступать в качестве матрицы для роста НЧ Ag, тем самым увеличивая интенсивность рассеяния в диапазоне размеров, соответствующем размерам пор. Однако, судя по кривым распределения $Dv(r)$ на рис. 5б, можно сделать заключение, что имеет место другой механизм. Вероятно, увеличение “хвоста” функции распределения по размерам в диапазоне радиусов от 25 до 40 нм вызвано образованием агрегатов серебра на поверхности частиц CaCO_3 . Вклад НЧ Ag на этом участке кривой увеличивается, поскольку они имеют тенденцию оседать на неровностях поверхности частиц CaCO_3 . При этом в диапазоне размеров от 5 до 25 нм распределение становится более равномерным, поскольку выделенные пики при 7.5 и 16 нм сглаживаются. Это может быть связано с внедрением НЧ Ag в образующиеся поры CaCO_3 . Напротив, кривая распределения $\text{CaCO}_3\text{@Ag}$ имеет более гладкую форму без выраженных пиков, аналогичную случаю, когда НЧ Ag растут в присутствии наноструктурированной поверхности [41]. Реакция серебряного зеркала (2) приводит к образованию полидисперсных НЧ Ag с относительно однородным распределением размеров, что соответствует наблюдениям на СЭМ (рис. 3). В [42] было показано, что формирование оболочки из НЧ на поверхности частиц карбоната кальция методом заморозки растворителя не влияет на их полиморфную композицию и не приводит к перекристаллизации частиц ватерита и увеличению содержания фазы

кальцита. Это позволяет сохранить пористость частиц и благоприятно сказывается на их загрузочной способности.

Эффективность загрузки. Процедура загрузки включала в себя циклическое замораживание суспензии частиц с погружением в раствор ТРИТЦ–БСА. Затем частицы отделяли от раствора центрифугированием и полученную жидкость собирали для спектрофотометрической оценки концентрации модельного вещества. Анализ экспериментальных данных выявил заметные различия в загрузочной способности гибридных частиц ватерита $\text{CaCO}_3\text{@Ag}$, синтезированных в микрофлюидном чипе, и контрольной группы частиц, полученных методом объемного синтеза. В частности, частицы ватерита, синтезированные с помощью микрофлюидного устройства, продемонстрировали загрузочную способность ~11 мас. %, в то время как объемные частицы ватерита имели загрузочную способность только 9 мас. %. Различия в загрузочной емкости, вероятно, связано с тем, что частицы, полученные с помощью микрофлюидного устройства, имеют поверхность с большей площадью, повышенную пористость и меньший размер. Эти характеристики способствуют усилению взаимодействия и абсорбции конъюгата ТРИТЦ–БСА. Результаты подчеркивают преимущества использования микрофлюидного устройства для синтеза частиц с высокой загрузочной способностью.

Антибактериальные свойства $\text{CaCO}_3\text{@Ag}$. Наночастицы серебра широко известны своими антибактериальными свойствами. Одним из механизмов антибактериальной активности НЧ Ag является их возможность при контакте с бактериальной

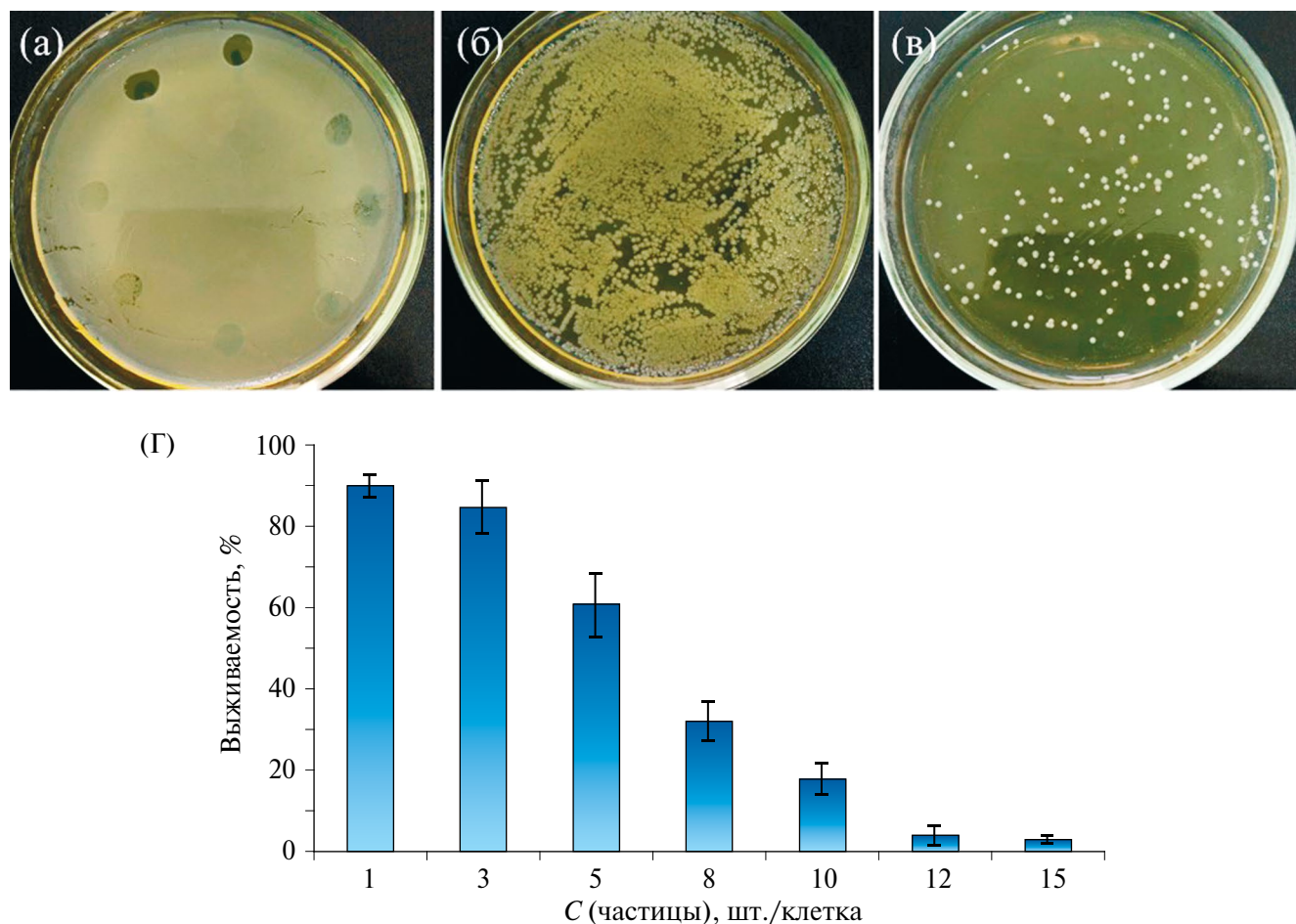


Рис. 6. Антибактериальная активность частиц гибридного ватерита $\text{CaCO}_3\text{@Ag}$ по стандартному методу минимальной ингибирующей концентрации (а) и модифицированному методу: б — контроль, в — частицы в концентрации 10 частиц на клетку; а также жизнеспособность бактериальных клеток в зависимости от количества гибридных частиц $\text{CaCO}_3\text{@Ag}$, добавленных в культуральную среду (г).

клеткой высвобождают положительно заряженные ионы серебра (Ag^+), которые обладают высокой реакционной способностью и нарушают целостность клеточной стенки бактерий. Гибридные частицы $\text{CaCO}_3\text{@Ag}$ также должны обладать антибактериальной активностью, несмотря на, вероятно, сниженное взаимодействие НЧ Ag в сравнении с их высокодисперсными суспензиями. Ионы серебра могут проникать через клеточную мембрану, что приводит к нарушению основных функций клеточных компонентов, включая белки и нуклеиновые кислоты. Это нарушение подавляет важнейшие клеточные процессы и препятствует росту бактерий, что в конечном итоге приводит к их гибели. Кроме того, специфические физико-химические свойства НЧ Ag в значительной степени способствуют их антибактериальной активности.

На основании результатов, полученных методом минимальной ингибирующей концентрации, было обнаружено, что суспензия частиц гибридного

ватерита в концентрации, превышающей 15 частиц на бактериальную клетку, полностью подавляет рост бактерий (рис. 6а). Кроме того, был применен модифицированный метод оценки, заключающийся в инкубации суспензии бактерий с частицами с последующим нанесением инкубированной суспензии на поверхность питательной среды (агара) и анализом количества колоний. Концентрацию бактериальной суспензии тщательно подбирали, чтобы предотвратить непрерывный рост (рис. 6б, 6в). Так, среднее количество колоний в отсутствие частиц $\text{CaCO}_3\text{@Ag}$ принимали за 100%-ную выживаемость. График на рис. 6г иллюстрирует связь между выживаемостью бактерий и концентрацией частиц. Оценка по этому графику позволила определить минимальную ингибирующую концентрацию, которая попадает в диапазон 12–15 частиц на клетку. Эти результаты соответствуют стандартному подходу, обычно используемому в аналогичных исследованиях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представлен новый подход к синтезу гибридных частиц карбоната кальция, модифицированных НЧ Ag с использованием микрофлюидного устройства. Синтезированные частицы были охарактеризованы методами СЭМ и ДРС, которые показали их успешное формирование, различие в морфологии и наличие НЧ Ag, распределенных по поверхности ватерита. Эти результаты демонстрируют принципиальную возможность получения гибридных функциональных субмикронных частиц $\text{CaCO}_3\text{@Ag}$ в ходе кристаллизации в микрообъемах и открывают новые возможности для управления параметрами подобных систем. Кроме того, разработанный подход имеет такие преимущества, как масштабируемость и воспроизводимость синтеза. Результаты показали, что синтезированные в микрообъемах частицы проявляют значительное увеличение нагрузочной способности – примерно 11 мас. % по сравнению с 9% для контрольного образца. Анализ данных МУРР выявил значительную долю размеров пор в диапазоне от 3 до 40 нм в полученных частицах, что подчеркивает их потенциал служить высокоэффективными носителями для различных применений, особенно в антибактериальной терапии. Гибридные частицы $\text{CaCO}_3\text{@Ag}$, синтезированные с использованием микрофлюидного устройства, проявили высокую активность против грамотрицательных бактерий *E. coli* с ингибирующей концентрацией 12–15 частиц на клетку. Эти результаты имеют важное значение для приложений доставки лекарств и открывают возможности для дальнейших исследований в области нанотехнологий в биомедицине.

Авторы выражают благодарность В.В. Артёмову за изучение образцов методом СЭМ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Соглашение № 075-15-2021-1363, договор № 210ЕП от 29.11.2021).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yang D., Gao K., Bai Y. et al. // *Int. J. Biol. Macromol.* 2021. V. 182. P. 639. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.04.057>
2. Verkhovskii R.A., Ivanov A.N., Lengert E. et al. // *Pharmaceutics*. 2023. V. 15 (5). P. 1566. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics15051566>
3. Song W., Zhang Y., Yu D.-G. et al. // *Biomacromolecules*. 2021. V. 22 (2). P. 732. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.0c01520>
4. Lengert E.V., Trushina D.B., Soldatov M., Ermakov A.V. // *Pharmaceutics*. 2022. V. 14 (1). P. 139. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics14010139>
5. Huang Y., Cao L., Parakhonskiy B.V., Skirtach A.G. // *Pharmaceutics*. 2022. V. 14 (5). P. 909. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics14050909>
6. Trucillo P. // *Processes*. 2021. V. 9 (3). P. 470. <https://doi.org/10.3390/pr9030470>
7. Zhao X., Wu D., Ma X. et al. // *Biomed. Pharmacother.* 2020. V. 128. P. 110237. <https://doi.org/10.1016/j.biopha.2020.110237>
8. Finbloom J.A., Sousa F., Stevens M.M., Desai T.A. // *Adv. Drug Deliv. Rev.* 2020. V. 167. P. 89. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2020.06.007>
9. Turiel-Fernández D., Gutiérrez-Romero L., Cortes-Rodriguez M. et al. // *Anal. Chim. Acta*. 2021. V. 1159. P. 338356. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2021.338356>
10. Tu J., Yu A.C.H. // *BME Front.* 2022. V. 2022. <https://doi.org/10.34133/2022/9807347>
11. Novoselova M.V., German S.V., Abakumova T.O. et al. // *Colloids Surf. B*. 2021. V. 200. P. 111576. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2021.111576>
12. Kung C.-T., Gao H., Lee C.-Y. et al. // *Chem. Eng. J.* 2020. V. 399. P. 125748. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125748>
13. Ma Z., Li B., Peng J., Gao D. // *Pharmaceutics*. 2022. V. 14 (2). P. 434. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics14020434>
14. Liu Y., Yang G., Hui Y. et al. // *Small*. 2022. V. 18 (36). <https://doi.org/10.1002/smll.202106580>
15. Huang K.S., Yang C.H., Wang Y.C. et al. // *Pharmaceutics*. 2019. V. 11 (5). P. 212. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics11050212>
16. Huang Y., Liu C., Feng Q. et al. // *Nanoscale Horizons*. 2023. V. 8 (12). P. 1610. <https://doi.org/10.1039/D3NH000217A>
17. Hao N., Nie Y., Zhang J.X.J. // *Biomater. Sci.* 2019. V. 7 (6). P. 2218. <https://doi.org/10.1039/C9BM00238C>
18. Svenskaya Y., Pallaeva T. // *Pharmaceutics*. 2023. V. 15 (11). P. 2574. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics15112574>
19. Maleki Dizaj S., Sharifi S., Ahmadian E. et al. // *Expert Opin. Drug Deliv.* 2019. V. 16 (4). P. 331. <https://doi.org/10.1080/17425247.2019.1587408>
20. Zhao P., Tian Y., You J. et al. // *Bioengineering*. 2022. V. 9 (11). P. 691. <https://doi.org/10.3390/bioengineering9110691>
21. Westrøm S., Bønsdorff T.B., Bruland Ø.S., Larsen R.H. // *Transl. Oncol.* 2018. V. 11 (2). P. 259. <https://doi.org/10.1016/j.tranon.2017.12.011>
22. Li R.G., Lindland K., Bønsdorff T.B. et al. // *Materials (Basel)*. 2021. V. 14 (23). P. 7130. <https://doi.org/10.3390/ma14237130>
23. Feoktistova N., Rose J., Prokopović V.Z. et al. // *Langmuir*. 2016. V. 32 (17). P. 4229. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b00717>
24. Svenskaya Y.I., Lengert E.V., Tarakanichikova Y.V. et al. // *J. Mater. Chem. B*. 2023. V. 11 (17). P. 3860. <https://doi.org/10.1039/D2TB02779H>

25. *Ferreira A.M., Vikulina A.S., Volodkin D.* // J. Control. Release. 2020. V. 328. P. 470.
<https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2020.08.061>
26. *Lengert E.V., Savkina A.A., Ermakov A.V. et al.* // Mater. Sci. Eng. C. 2021. V. 126. P. 112144.
<https://doi.org/10.1016/j.msec.2021.112144>
27. *Kiryukhin M.V., Lim S.H., Lau H.H. et al.* // J. Colloid Interface Sci. 2021. V. 594. P. 362.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.03.059>
28. *Vikulina A.S., Feoktistova N.A., Balabushevich N.G. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2018. V. 20 (13). P. 8822.
<https://doi.org/10.1039/C7CP07836F>
29. *Jenjob R., Phakkeeree T., Crespy D.* // Biomater. Sci. 2020. V. 8 (10). P. 2756.
<https://doi.org/10.1039/C9BM01872G>
30. *De Geest B.G., De Koker S., Sukhorukov G.B. et al.* // Soft Matter. 2009. V. 5 (2). P. 282.
<https://doi.org/10.1039/B808262F>
31. *Garcia L., Kerns G., O'Reilley K. et al.* // Micromachines. 2021. V. 13 (1). P. 28.
<https://doi.org/10.3390/mi13010028>
32. *Ermakov A.V., Chapek S.V., Lengert E.V. et al.* // Micromachines. 2023. V. 15 (1). P. 16.
<https://doi.org/10.3390/mi15010016>
33. *Shapovalov V.V., Chapek S.V., Tereshchenko A.A. et al.* // Micro Nano Eng. 2023. V. 20. P. 100224.
<https://doi.org/10.1016/j.mne.2023.100224>
34. *Sukhorukov G.B., Volodkin D.V., Günther A.M. et al.* // J. Mater. Chem. 2004. V. 14 (14). P. 2073.
<https://doi.org/10.1039/B402617A>
35. *Yashina A., Meldrum F., DeMello A.* // Biomicrofluidics. 2012. V. 6 (2). P. 022001.
<https://doi.org/10.1063/1.3683162>
36. *Witt H., Yandrapalli N., Sari M. et al.* // Langmuir. 2020. V. 36 (44). P. 13244.
<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.0c02175>
37. *Tan P., Li H., Wang J., Gopinath S.C.B.* // Biotechnol. Appl. Biochem. 2020. P. bab.2045.
<https://doi.org/10.1002/bab.2045>
38. *Horne J., De Bleye C., Lebrun P. et al.* // J. Pharm. Biomed. Anal. 2023. V. 233. P. 115475.
<https://doi.org/10.1016/j.jpba.2023.115475>
39. *Marchenko I., Borodina T., Trushina D. et al.* // J. Microencapsul. 2018. V. 35 (7–8). P. 657.
<https://doi.org/10.1080/02652048.2019.1571642>
40. *Feigin L.A., Svergun D.I.* Structure Analysis by Small-Angle X-Ray and Neutron Scattering / Ed. Taylor G.W. NY: Springer, 1987.
<https://doi.org/10.1007/978-1-4757-6624-0>
41. *Bukreeva T.V., Marchenko I.V., Parakhonskiy B.V., Grigor'ev Y.V.* // Colloid J. 2009. V. 71 (5). P. 596.
<https://doi.org/10.1134/S1061933X09050032>
42. *Mikheev A.V., Pallaeva T.N., Burmistrov I.A. et al.* // Cryst. Growth Des. 2023. V. 23 (1). P. 96.
<https://doi.org/10.1021/acs.cgd.2c00796>

MICROFLUIDIC-ASSISTED SYNTHESIS OF HYBRID CALCIUM CARBONATE/SILVER MICROPARTICLES

A. V. Ermakov^a, S. V. Chapek^b, E. V. Lengert^a, P. V. Konarev^c,
V. V. Volkov^c, M. A. Soldatov^b, D. B. Trushina^{a,c,*}

^a*Institute of Molecular Theranostics, First Moscow State Medical University (Sechenov University), 119991 Moscow, Russia*

^b*The Smart Materials Research Institute, Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russia*

^c*Shubnikov Institute of Crystallography of Kurchatov Complex of Crystallography and Photonics of NRC "Kurchatov Institute," Moscow, Russia*

*e-mail: trushina.d@mail.ru

Abstract. The development of advanced methods for the synthesis of nano- and microparticles for biomedical applications is of considerable interest. A method for the synthesis of submicron silver-shelled calcium carbonate particles using a microfluidic chip designed to provide control over particle formation is proposed. Precise control of reaction parameters enables the formation of silver shell and calcium carbonate particles in a controlled manner. The distribution of pores in the hybrid particles was analyzed using small-angle X-ray scattering, which provided insight into the complex structure of the pores. The results provide information on particle morphology and may facilitate the development of new calcium carbonate-based materials for various applications.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СТАБИЛЬНОСТЬ КЛАСТЕРА-ПРЕКУРСОРА КРИСТАЛЛА ТЕРМОЛИЗИНА

© 2024 г. Ю. В. Кордонская^{1,*}, В. И. Тимофеев², М. А. Марченкова^{2,3}, Ю. В. Писаревский², С. Ю. Сильвестрова⁴, Ю. А. Дьякова¹, М. В. Ковальчук^{1,2}

¹Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

²Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники
НИИ “Курчатовский институт”, Москва, Россия

³Международный исследовательский институт интеллектуальных материалов Южного федерального
университета, Ростов-на-Дону, Россия

⁴Московский клинический научный центр им. А.С. Логинова, Москва, Россия

*E-mail: yukord@mail.ru

Поступила в редакцию 25.03.2024 г.

После доработки 25.03.2024 г.

Принята к публикации 30.03.2024 г.

С помощью метода молекулярной динамики проведена оценка стабильности кластера-прекурсора (гексамера) кристалла термолизина в широком диапазоне температур (10–90°C). Результаты моделирования показали, что с увеличением температуры стабильность гексамера в целом снижается, однако гексамер не распадается ни при одной из рассмотренных температур. При 60°C обнаружено повышение стабильности гексамера. Это значение близко к температуре максимальной ферментативной активности термолизина (70°C). Исходя из анализа результатов предположено, что кристаллизацию термолизина возможно провести при 60°C.

DOI: 10.31857/S0023476124040165, EDN: XBSOKY

ВВЕДЕНИЕ

Функционирование белков в значительной степени зависит от их пространственной структуры, чаще всего определяемой с помощью рентгеноструктурного анализа. Для использования этого метода необходимо сначала вырастить кристалл исследуемого белка. Однако поиск оптимальных условий кристаллизации белков остается сложным и времяемким этапом, который до сих пор проводится эмпирически: путем перебора большого количества условий. Тем не менее в [1] установлено, что кристаллизации белков предшествует образование кластеров-прекурсоров, а именно: трехмерных фрагментов кристаллической структуры. Было показано, что условия кристаллизации (температура, концентрации белка и осадителя) определяют образование кластеров и их концентрацию. Изучение взаимодействия белков в кластерах-прекурсорах может быть полезно и для исследования функционирования белков, например ферментов. Как известно, в основе функционирования белков лежат конформационные ансамбли [2], свойства которых в значительной степени зависят от температуры.

В [3] обнаружено, что кластеры-прекурсоры (димеры) кристалла протеиназы К, температурный

оптимум активности которой равен 60°C, ведут себя аномально, резко и немонотонно изменяя стабильность при повышении температуры выше 60°C. Также предполагалось, что протеиназа К может кристаллизоваться при относительно высоких для белков температурах около 50°C. В [2] дифракционный набор от кристаллов протеиназы К был собран в диапазоне температур от 40 до 90°C.

В данной работе с использованием метода молекулярной динамики (МД) изучена стабильность кластера-прекурсора кристалла другой термофильной протеиназы, термолизина, при различных температурах от 10 до 90°C, включая температуру максимальной активности фермента, которая составляет 70°C.

Недавние исследования с использованием метода малоуглового рассеяния рентгеновских лучей подтвердили, что кластеры-прекурсоры, образующиеся в процессе кристаллизации термолизина, представляют собой гексамеры [4]. Кроме того, с помощью метода МД установлен наиболее стабильный тип гексамера, являющийся кластером-прекурсором [5].

Термолизин представляет собой металлопротеиназу, вырабатываемую бактерией *Bacillus*

thermoproteolyticus. Этот белок катализирует гидролиз пептидных связей в белках и широко используется для картирования пептидов и производства пептидных фрагментов для структурных и функциональных исследований. Термолизин известен своей стабильностью и активностью при высоких температурах [6]. Каталитическая активность термолизина максимальна в диапазоне pH 7.0–9.0 при температуре 70°C [7]. Пространственная структура содержит два домена с активным центром между ними. В активный центр термолизина (PDB ID: 3DNZ) входят остатки: GLU-142, HIS-143, HIS-146 и GLU-166, координирующие ион цинка [8].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Модели гексамеров подготовлены в соответствии с методикой, описанной в [3]. С использованием кристаллической структуры гексагональных кристаллов термолизина (PDB ID: 3DNZ, пр. гр. $P6_322$) создана молекулярная модель потенциальных единиц роста этих кристаллов. С помощью программы PyMOL (версия 1.8 [9]) с использованием операторов симметрии пр. гр. $P6_322$ воссоздан фрагмент кристаллической структуры термолизина, из которого выделен гексамер. Ионы осадителя, связанные с кристаллом термолизина, сохранены в структуре гексамера (четыре иона кальция и один цинка на одну молекулу белка), в то время как молекулы воды были удалены из структурного файла.

Для определения состояний протонирования аминокислотных остатков при pH 6.0 (согласно pH кристаллизационного буфера для кристалла с PDB ID: 3DNZ) использовали сервер PROPKA (версия 3.4.1 [10]). Все вычисления проводили с помощью пакета GROMACS версии 2021 [11]. Для МД-моделирования применяли силовое поле Amber ff99SB-ILDN [12], в котором улучшены торсионные потенциалы для некоторых атомных групп.

Каждый гексамер помещался в центр кубической ячейки моделирования с периодическими граничными условиями. Минимальное расстояние от грани ячейки до атома белка составляло 1 нм. Ячейки заполнялись 4-сайтовой моделью воды TIP4P-Ew, разработанной для применения методов суммирования по Эвальду [13]. Концентрация осадителя сульфата аммония в растворе составляла 0.75 М, как в условиях кристаллизации. Трехмерная структура иона NH_4^+ получена из PDBChem (код: NH4, [14]), а иона SO_4^{2-} — с помощью модуля PLMD (Peptide Ligand Molecular Dynamics) из пакета MDAnalysis [15, 16]. Топологии ионов сгенерированы с помощью программы Antechamber [17]. Для нейтрализации суммарного заряда ячейки в раствор добавлялось 36 ионов Cl^- , так как это необходимо для применения алгоритма PME при расчете дальнедействующих электростатических взаимодействий [18].

Перед проведением вычислений продуктивной МД моделируемые системы подвергали минимизации энергии методом наискорейшего спуска (50000 шагов) до тех пор, пока максимальная сила, приходящаяся на один атом, становилась меньше 1000 кДж/(М·нм). После этого ячейки уравнивались в течение 100 пс с использованием модифицированного термостата Берендсена (V-rescale) [19] в ансамбле NVT и уравнивались в течение 100 пс с использованием баростата Парринелло–Рамана [20] в ансамбле NPT. Расчеты продуктивной МД осуществляли в ансамбле NPT с термостатом “V-rescale” и баростатом Парринелло–Рамана. Интегрирование уравнений движения проводили по стандартному алгоритму “leap-frog” [21] с шагом 2 фс. Нековалентные взаимодействия учитывали в сфере действия 1 нм. Дальнедействующие электростатические взаимодействия рассчитывали методом “частица–сетка” Эвальда (PME, [17]) с кубической интерполяцией и шагом сетки в обратном пространстве 0.16 нм. Длины связей гексамеров фиксировали алгоритмом LINCS [21].

Продолжительность каждой рассчитанной траектории составила 100 нс. Молекулярную динамику гексамеров моделировали при 10 температурах: от 10 до 90°C с шагом 10°C, а также при 15°C. Для каждой температуры в диапазоне 10–40°C и 90°C провели по три независимых моделирования. Для температур от 50 до 80°C количество независимых моделирований было увеличено до пяти.

Для структурного выравнивания по начальному положению атомов термолизина использовали команду *gmx trjconv*. Значения RMSF (среднеквадратичные флуктуации) вычисляли только для атомов C_α с помощью команды *gmx rmsf*. Значения RMSF сначала усредняли (с вычислением погрешности на основании несмещенной оценки дисперсии) для каждой температуры по независимым моделированиям (трем или пяти в зависимости от температуры); затем значения RMSF и погрешности (стандартные отклонения) дополнительно усредняли по всем атомам C_α .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Значения RMSF атомов C_α характеризуют гибкость полипептидной цепи, так как они показывают, насколько каждый из данных атомов отклоняется от своего среднего (за время моделирования) положения. Высокие значения RMSF и большой разброс этих значений говорят о неустойчивости гексамера. По данным моделирования построили графики RMSF атомов C_α для всех исследуемых гексамеров термолизина, находящихся при температурах от 10 до 90°C.

На рис. 1 цветными кривыми представлены графики RMSF атомов C_α для всех моделирований

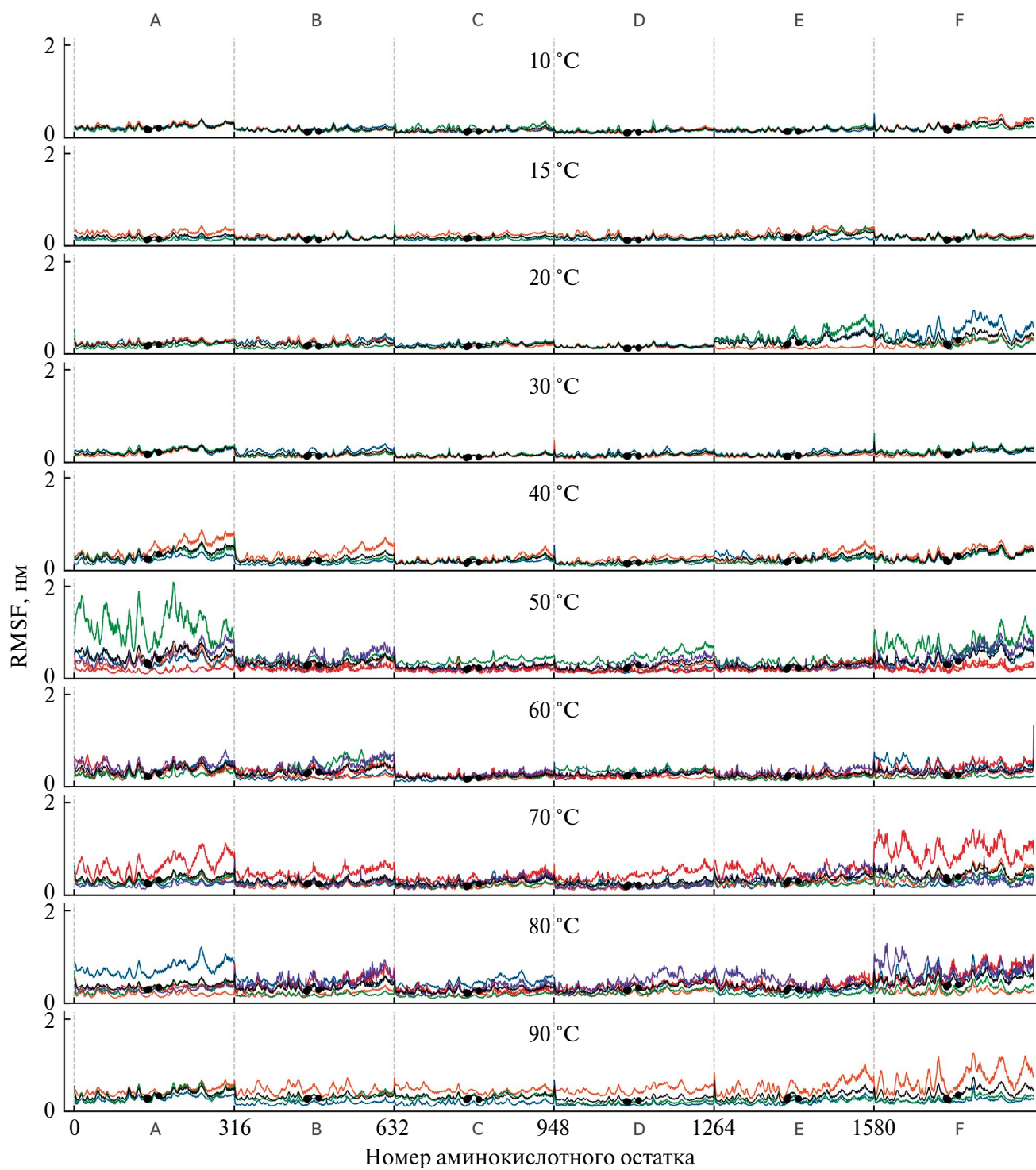


Рис. 1. Значения RMSF кластера-прекурсора (гексамера) кристалла термолизина в кристаллизационном растворе при температурах в диапазоне от 10–90°C. Каждая цветная кривая соответствует одному моделированию, черная — значениям RMSF, усредненным по всем независимым моделированиям (трем или пяти) при определенной температуре.

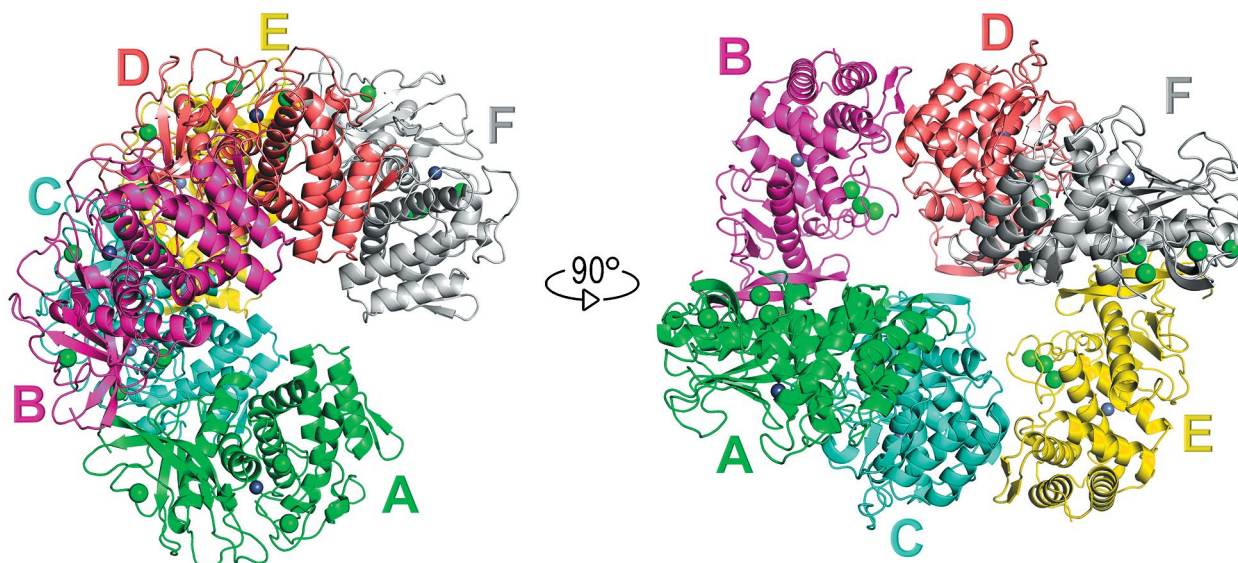


Рис. 2. Кластер-прекурсор (гексамер) кристалла термолизина в двух проекциях. Буквами А–F обозначены мономеры, составляющие гексамер. Зелеными сферами показаны ионы кальция, серыми – цинка.

в одном масштабе, а черными кривыми – RMSF, усредненным по всем независимым моделированиям (трем для 10–40°C и 90°C; или пяти для 50–80°C) для каждой конкретной температуры. Из рис. 1 следует, что в среднем мономеры А и F наиболее нестабильны, а мономеры С и D, наоборот, самые устойчивые. Это объясняется тем, что, как видно из рис. 2, мономеры А и F имеют наименьшую площадь контактов с остальными мономерами, а мономеры С и D, наоборот, находятся “в глубине” гексамера.

Черными маркерами на рис. 1 показаны усредненные (по моделированиям) RMSF атомов C_{α} , входящих в активный центр термолизина. Согласно рис. 1, атомы активного центра наиболее стабильны относительно ближайших к ним атомов, так как RMSF активного центра принимает наименьшие значения в его окрестности. Это позволяет предположить, что термолизин может выполнять свою каталитическую функцию даже в составе кластера-прекурсора как при низких, так и относительно высоких температурах (по крайней мере, до 90°C).

Результаты дополнительного усреднения RMSF и погрешностей (стандартных отклонений) по всем атомам C_{α} представлены на рис. 3. Из рис. 1 и 3 видно, что с увеличением температуры стабильность гексамера в среднем снижается. Однако даже при значительной подвижности кластера-прекурсора при высоких температурах анализ всех смоделированных траекторий показал, что гексамер всегда остается целым: в ходе динамики любой мономер остается связанным с остальным гексамером. Согласно рис. 1 наибольшие трансформации

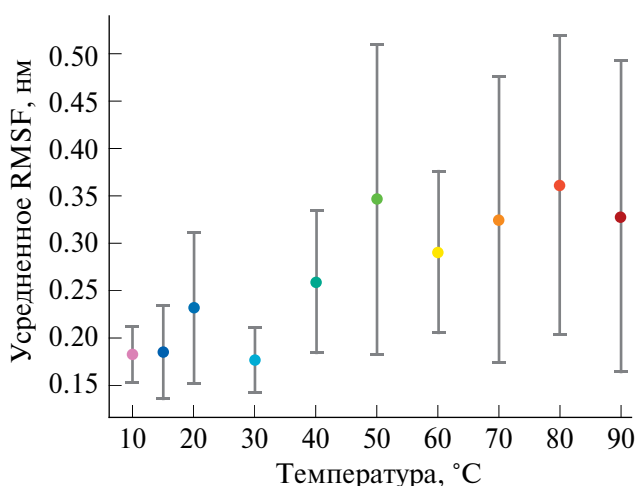


Рис. 3. Значения RMSF, усредненные по всем атомам C_{α} кластера-прекурсора кристалла термолизина в кристаллизационном растворе при различных температурах (от 10 до 90°C). Указанные погрешности составляют одно стандартное отклонение при усреднении RMSF по независимым моделированиям.

структуры гексамера наблюдаются в одном из моделирований при 50°C (соответствует зеленой кривой на рис. 1). Следующий по нестабильности гексамер был смоделирован при 70°C (соответствует красной кривой на рис. 1). Последние фреймы траекторий движения данных гексамеров (структуры после 100 нс динамики) приведены на рис. 4, из которого следует, что ни одна молекула не успела отделиться от гексамера за 100 нс. Вероятно, при

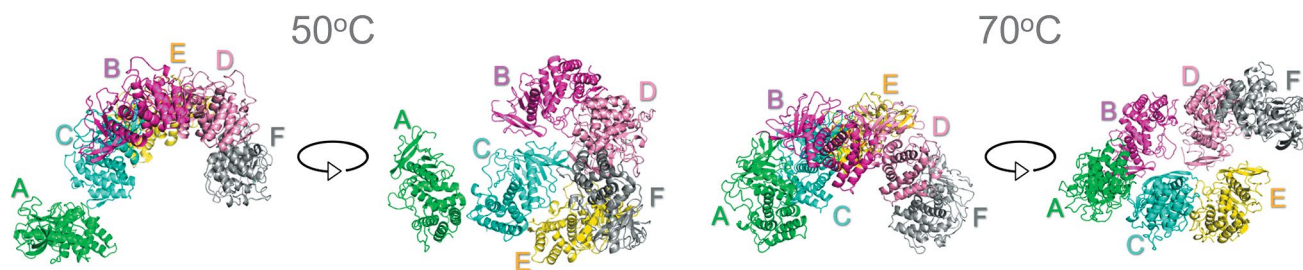


Рис. 4. Наименее стабильные гексамеры в конце моделирования (100 нс) в двух проекциях при 50 (слева) и 70°C (справа). Молекулы термолизина не отрываются от гексамера даже в ходе МД самых неустойчивых структур.

50°C мономер А, обладающий самыми высокими показателями RMSF на рис. 1, потеряет оставшиеся межмолекулярные связи в ближайшее время. Тем не менее это единственный из 38 моделированных случаев, в котором наблюдается тенденция к отрыву хотя бы одного мономера. Из рис. 4 видно, что уже у второго по нестабильности гексамера (при 70°C) все мономеры имеют достаточно большую площадь межмолекулярных контактов. Кроме того, в реальном кристаллизационном растворе небольшая часть гексамеров скорее всего тоже распадается.

Целостность кластера-прекурсора кристалла термолизина в диапазоне 10–90°C позволяет сделать предположение о том, что его кристаллизация может быть проведена при высоких температурах (до 90°C).

Интересно отметить, что при температуре 60°C, близкой к температуре пика активности термолизина (70°C [7]), разброс значений RMSF вокруг среднего минимален в диапазоне температур от 50 до 90°C (рис. 3). Диапазон значений RMSF при 60°C почти в 2 раза уже, чем для температур 50, 70, 80 и 90°C. Узкий разброс значений RMSF при 60°C указывает на то, что степень стабильности белка при данной температуре сохраняется немного лучше (для пяти независимых моделированных), чем при остальных температурах в диапазоне 50–90°C. Это может свидетельствовать о повышенной воспроизводимости моделирования при температуре, близкой к максимуму ферментативной активности термолизина, т.е. о лучшей предсказуемости поведения белка при этой температуре. Кроме того, согласно [3] для другой протеазы, протеиназы К, не только абсолютное значение RMSF оставалось относительно низким, но и диапазон его значений был достаточно узким именно при температуре максимальной ферментативной активности протеиназы К. Это указывает на возможное общее свойство протеаз, заключающееся в относительной стабильности кластеров-прекурсоров их кристаллов при температурах, близких к пику их активности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом МД исследовано влияние температуры (от 10 до 90°C) на стабильность кластера-прекурсора кристалла термолизина. Установлено, что с увеличением температуры стабильность гексамера в среднем снижается, однако его целостность сохраняется. Замечено, что при температуре 60°C, близкой к температуре пика активности термолизина (70°C), разброс значений RMSF вокруг среднего минимален в диапазоне от 50 до 90°C. Это позволяет предположить, что кристаллизация термолизина может быть проведена при 60°C, так как при этой температуре кластеры-прекурсоры достаточно стабильны.

Работа проведена в рамках выполнения государственного задания НИЦ “Курчатовский институт” и при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по гранту № 075-15-2021-1363 (продолжение).

Работа была выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования “Комплекс моделирования и обработки данных исследовательских установок мега-класса” НИЦ “Курчатовский институт”, <http://ckp.nrcki.ru/>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Marchenkova M.A., Boikova A.S., Ilina K.B. et al. // *Acta Naturae*. 2023. V. 15. № 1. P. 58. <https://doi.org/10.32607/ACTANATURAE.11815>
2. Du S., Wankowicz S.A., Yabukarski F. et al. // *bioRxiv*. 2023. <https://doi.org/10.1101/2023.05.05.539620>
3. Kordonskaya Y.V., Timofeev V.I., Dyakova Y.A. et al. // *Crystals*. 2022. V. 12. № 11. P. 1645. <https://doi.org/10.3390/CRYST12111645>
4. Kovalchuk M.V., Boikova A.S., Dyakova Y.A. et al. // *J. Biomol. Struct. Dyn.* 2019. V. 37. № 12. P. 3058. <https://doi.org/10.1080/07391102.2018.1507839>
5. Kordonskaya Y.V., Timofeev V.I., Dyakova Y.A. et al. // *Mend. Commun.* 2023. V. 33. № 2. P. 225. <https://doi.org/10.1016/J.MENCOM.2023.02.024>

6. van den Burg B., Eijssink V. // Handbook of Proteolytic Enzymes. 2013. V. 1. P. 540.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-382219-2.00111-3>
7. Lam M.P.Y., Lau E., Liu X. et al. // Comprehensive Sampling and Sample Preparation: Analytical Techniques for Scientists. 2012. P. 307.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-381373-2.00085-5>
8. Adekoya O.A., Sylte I. // Chem. Biol. Drug. Des. 2009. V. 73. № 1. P. 7.
<https://doi.org/10.1111/J.1747-0285.2008.00757.X>
9. DeLano W.L. // The PyMOL Molecular Graphics System, Version 1.8; Schrödinger, LLC: New York, NY, USA, 2015.
10. Jurrus E., Engel D., Star K. et al. // Protein Sci. 2018. V. 27. № 1. P. 112.
<https://doi.org/10.1002/PRO.3280>
11. Van Der Spoel D., Lindahl E., Hess B. et al. // J. Comput. Chem. 2005. V. 26. № 16. P. 1701.
<https://doi.org/10.1002/jcc.20291>
12. Lindorff-Larsen K., Piana S., Palmo K. et al. // Proteins: Structure, Function and Bioinformatics. 2010. V. 78. № 8. P. 1950.
<https://doi.org/10.1002/prot.22711>
13. Horn H.W., Swope W.C., Pitera J.W. et al. // J. Chem. Phys. 2004. V. 120. № 20. P. 9665.
<https://doi.org/10.1063/1.1683075>
14. Dimitropoulos D., Ionides J., Henrick K. // Curr. Protoc. Bioinf. 2006. P. 14.3.1–14.3.3.
15. Michaud-Agrawal N., Denning E.J., Woolf T.B., Beckstein O. // J. Comput. Chem. 2011. V. 32. № 10. P. 2319.
<https://doi.org/10.1002/JCC.21787>
16. Gowers R.J., Linke M., Barnoud J. et al. // 15th Python in Science Conference, Los Alamos, NM (United States), Sep 11. 2016. P. 98.
<https://doi.org/10.25080/Majora629e541a-00e>
17. Sousa Da Silva A.W., Vranken W.F. // BMC Res Notes. 2012. V. 5. № 1. P. 1.
<https://doi.org/10.1186/1756-0500-5-367/FIGURES/3>
18. Essmann U., Perera L., Berkowitz M.L. et al. // J. Chem. Phys. 1995. V. 103. P. 8577.
<https://doi.org/10.1063/1.470117>
19. Berendsen H.J.C., Postma J.P.M., Van Gunsteren W.F. et al. // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. № 8. P. 3684.
<https://doi.org/10.1063/1.448118>
20. Parrinello M., Rahman A. // J. Chem. Phys. 1982. V. 76. № 5. P. 2662.
<https://doi.org/10.1063/1.443248>
21. Van Gunsteren W.F., Berendsen H.J.C. // Mol. Simul. 1988. V. 1. № 3. P. 173.
<https://doi.org/10.1080/08927028808080941>
22. Hess B., Bekker H., Berendsen H.J.C., Fraaije J.G.E.M. // J. Comput. Chem. 1997. V. 18. P. 1463.
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1096-987X\(199709\)18:12<1463::AID-JCC4>3.0.CO;2-H](https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-987X(199709)18:12<1463::AID-JCC4>3.0.CO;2-H)

TEMPERATURE INFLUENCE ON THE STABILITY OF THE PRECURSOR CLUSTER OF THE THERMOLYSIN CRYSTAL

Y. V. Kordonskaya^{a,*}, V. I. Timofeev^b, M. A. Marchenkova^{b,c}, Y. V. Pisarevsky^b,
S. Yu. Silvestrova^d, Y. A. Dyakova^a, M. V. Kovalchuk^{a,b}

^aNational Research Centre “Kurchatov Institute,” 1, Akademika Kurchatova pl., 123182 Moscow, Russia

^bShubnikov Institute of Crystallography of Kurchatov Complex of Crystallography and Photonics of NRC “Kurchatov Institute”, Moscow, Russia

^cThe Smart Materials Research Institute, Southern Federal University,
st. Andrey Sladkova 178/24, 344090 Rostov-on-Don, Russia

^dThe Loginov Moscow Clinical Scientific Center Moscow Health Department,
Shosse Entusiastov 84/1, 111123 Moscow, Russia

*e-mail: yukord@mail.ru

Abstract. We used the molecular dynamics method to assess the stability of the precursor-cluster (hexamer) of thermolysin crystal over a wide range of temperatures (10–90°C). The simulation results showed that as the temperature increases, the stability of the hexamer, in general, decreases, however, the hexamer does not dissociate at any of the considered temperatures. At a temperature of 60°C, an increase in the stability of the hexamer was observed. This value is close to the temperature of maximum enzymatic activity of thermolysin (70°C). Based on the analysis of the results, it was assumed that the crystallization of thermolysin could be carried out at 60°C.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ КОНЦЕНТРАЦИОННЫХ НЕОДНОРОДНОСТЕЙ ПРИ НАЗЕМНОЙ ОТРАБОТКЕ КОСМИЧЕСКОГО ЭКСПЕРИМЕНТА ПО РОСТУ КРИСТАЛЛОВ Ge(Ga)

© 2024 г. Е. Н. Коробейникова^{1,*}, В. И. Стрелов¹, С. И. Супельняк¹, В. Н. Власов¹

¹Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

*E-mail: enkorob@mail.ru

Поступила в редакцию 16.03.2024 г.

После доработки 29.03.2024; 22.04.2024 г.

Принята к публикации 25.04.2024 г.

Представлены результаты подготовки и наземной отработки космического эксперимента по выращиванию кристаллов Ge(Ga), планируемого на борту многофункционального лабораторного модуля в составе российского сегмента Международной космической станции. В условиях, моделирующих микрогравитацию, исследованы особенности формирования концентрационной неоднородности в виде полос роста при выращивании кристаллов в различных тепловых условиях (при наличии или отсутствии свободной поверхности расплава (конвекции Марангони)), а также при изменении технологических параметров (вариации скорости роста). По полученным результатам металлографических и электрофизических исследований сделаны выводы об особенностях влияния в условиях микрогравитации технологических параметров процесса кристаллизации на структурное совершенство выращиваемых кристаллов.

DOI: 10.31857/S0023476124040176, EDN: XBPZGM

ВВЕДЕНИЕ

В связи с развитием субмикронной и наноэлектроники одной из важнейших задач современного материаловедения является повышение микрооднородности распределения легирующей примеси в кристаллах в процессе их выращивания. Однородность состава растущего кристалла, в первую очередь, определяется диффузией, конвективными течениями в расплаве, а также параметрами роста. В условиях нестационарной конвекции в расплаве осцилляции мгновенной скорости роста, связанные с флуктуациями температуры, и величины переходного пограничного слоя вблизи фронта кристаллизации приводят к неравномерному захвату примеси растущим кристаллом и формированию концентрационных неоднородностей (микронеднородность) в виде микросегрегационных полос роста [1–7]. Такие концентрационные неоднородности отражают особенности процессов тепломассопереноса вблизи фронта кристаллизации и являются в настоящее время основным источником информации как об особенностях процесса кристаллизации, так и о возмущающих эффектах различных внешних факторов [3]. Поэтому при росте кристаллов полупроводников из расплава решение проблемы повышения их микрооднородности однозначно связано с управлением процессами

тепломассопереноса. Минимизация интенсивности конвективных процессов в расплаве позволяет значительно повысить однородность выращиваемых кристаллов. В пределе необходимо приближение к такому режиму тепломассопереноса, который будет обеспечивать стабильный процесс кристаллизации и позволит получать более однородные кристаллы. Такие условия естественным способом реализуются при выращивании кристаллов полупроводников в условиях микрогравитации на борту космических аппаратов, где практически отсутствует термогравитационная конвекция.

В представленной работе обобщаются результаты наземной отработки космического эксперимента по выращиванию кристаллов Ge(Ga) на полетном варианте ростовой установки в условиях, создающих конвективные процессы, приближенные к реальному космическому полету, планируемого на борту многофункционального лабораторного модуля в составе российского сегмента Международной космической станции (РС МКС).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследований. Рост кристаллов осуществлялся вертикальным методом Бриджмена на установке МЭП-01 (разработчик филиал

АО «ЦЭНКИ» – НИИ СК), созданной специально для космических экспериментов. Конструкция ампулы и расположение затравки снизу позволяют приблизиться по структуре и особенности конвективных течений к условиям, характерным для микрогравитации (условия диффузионного теплопереноса), и тем самым минимизировать влияние термогравитационной конвекции [8, 9].

В качестве объекта исследований выбран материал, который будет использован в космическом эксперименте в условиях реальной микрогравитации на борту РС МКС: германий Ge (температура плавления $T_{пл} = 937^\circ\text{C}$), легированный галлием (Ga). Исходные заготовки монокристаллов Ge(Ga) были выращены методом Чохральского в направлении $\langle 111 \rangle$. Концентрация галлия в исходном материале составляла $C_{Ga} = (1-5) \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Равновесный коэффициент распределения галлия в германии $k_{Ga} = 0.087$ [10]. В процессе эксперимента каждый слиток частично расплавлялся (с сохранением нерасплавленной части в качестве затравки). Затем проводили перекристаллизацию с различными скоростями роста при открытой и закрытой поверхности расплава (табл. 1) для изучения влияния конвекции Марангони на однородность выращиваемых кристаллов в условиях ослабленной тепловой конвекции.

На рис. 1 представлена схема расположения ампулы в ростовом блоке-кристаллизаторе установки МЭП-01. Конструкция ампулы включает в себя, в частности, специально разработанный графитовый плунжер, поджимаемый графитовой пружиной. Вместе они предназначены для устранения свободной поверхности расплава, которая появляется в процессе плавления материала и приводит к развитию капиллярной конвекции Марангони.

После проведения перекристаллизации полученные слитки имели диаметр $D = 23 \text{ мм}$ и длину $l \sim 75 \text{ мм}$. Остаточная затравочная часть имела длину $\sim 15 \text{ мм}$ и перекристаллизованная часть $\sim 60 \text{ мм}$. Эти части кристаллов существенно различались условиями теплопереноса в расплаве при их кристаллизации. Затравочная часть была получена методом Чохральского в условиях интенсивной нестационарной тепловой конвекции [11, 12], а перекристаллизованная – в условиях ослабленной тепловой конвекции [13].

Пластины для исследований вырезали вдоль оси роста кристаллов по плоскости (110). Толщина пластин составляла 2.5 мм. После шлифовки, финишной химико-механической полировки и избирательного химического травления методами металлографии и электрофизики изучали микрооднородность структуры выращенных кристаллов.

Методы исследований. Исследование полос роста и границы затравливания в кристаллах Ge(Ga) осуществляли методом металлографии

Таблица 1. Условия выращивания кристаллов Ge(Ga)

Образец	Скорость роста, мм/ч
1	5
2	5
3	0.5

Примечание. Свободная поверхность расплава имеется только у образца 3.

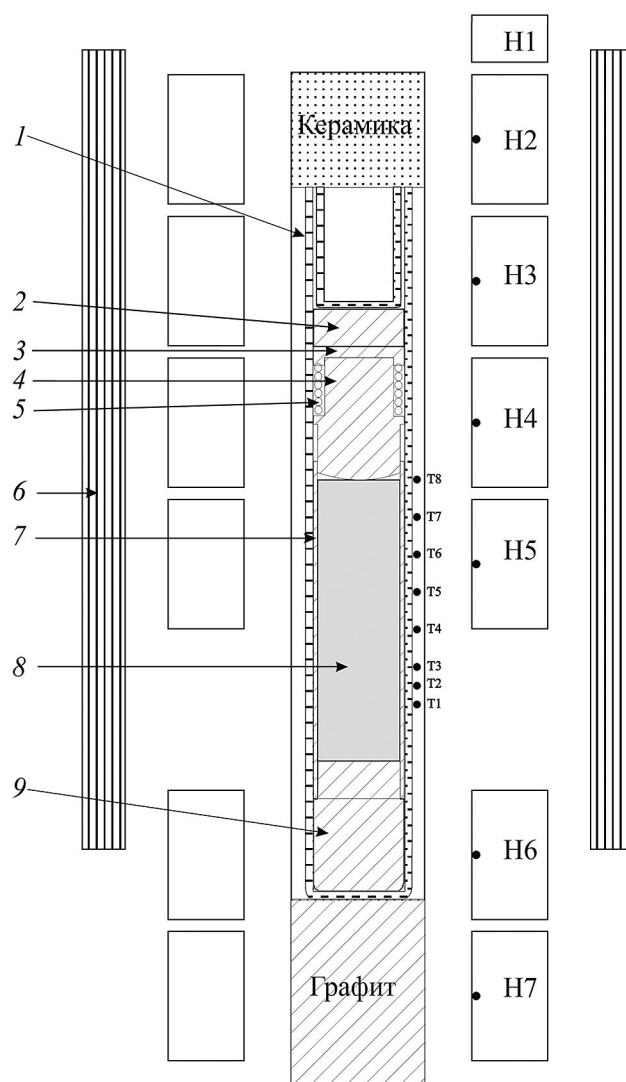


Рис. 1. Схема устройства ростовой ампулы с полупроводником и ее расположения в нагревательном блоке установки МЭП-01: 1 – кварцевая ампула, 2 – компенсирующая прокладка (графитовый войлок), 3 – крышка (графит), 4 – плунжер (графит), 5 – пружина (графит), 6 – магнитный индуктор, 7 – цилиндр (графит), 8 – перекристаллизующийся слиток, 9 – дно (графит), Т1–Т8 – измерительные термопары, Н1–Н7 – нагреватели.

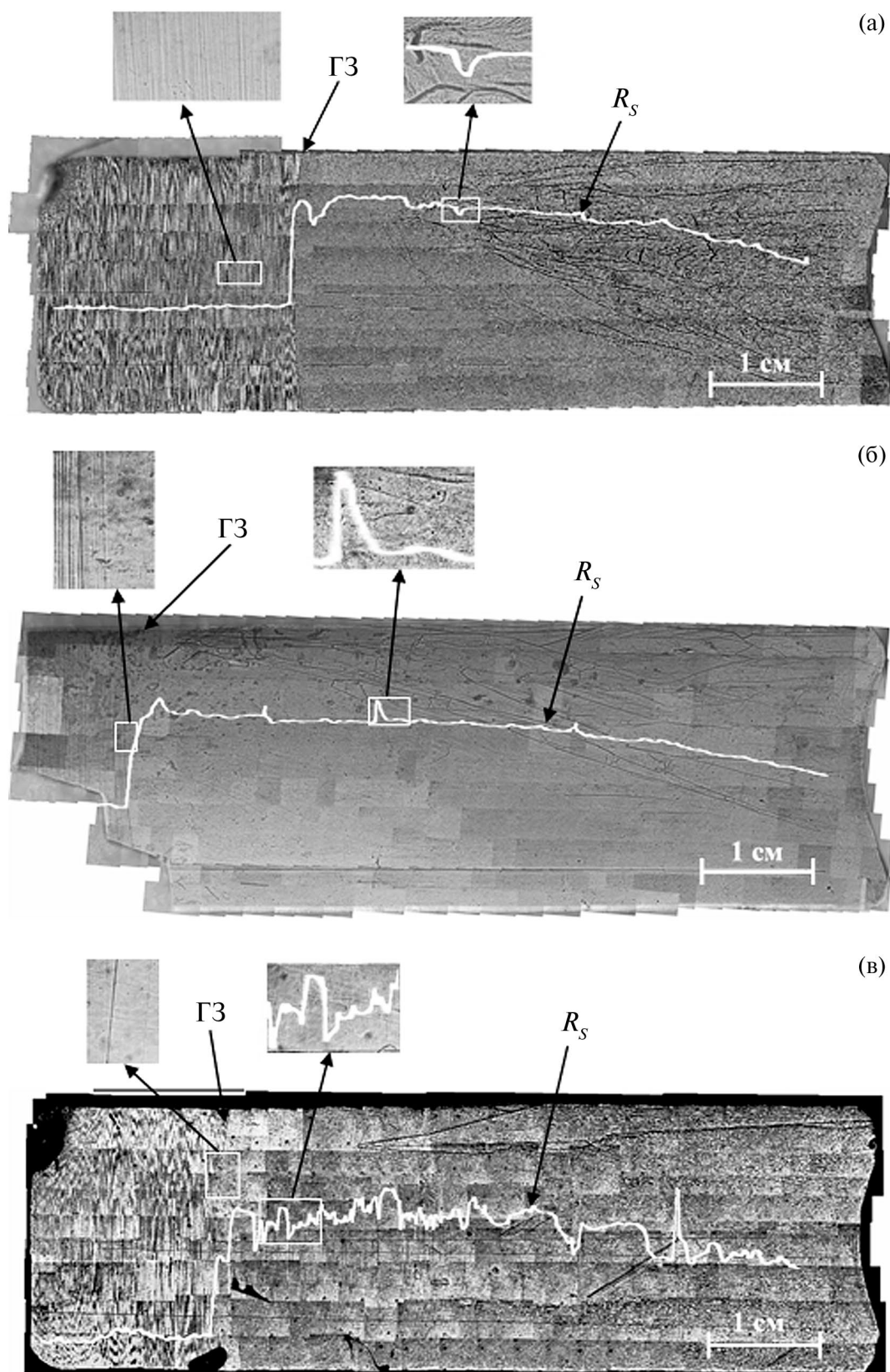


Рис. 2. Особенности распределения концентрационной неоднородности в кристаллах Ge(Ga) (ГЗ — граница за-
травливания, R_s — сопротивление растекания): образцы 1 (а), 2 (б), 3 (в).

с использованием селективного травления для выявления полос роста в составе $\text{HNO}_3\text{:HF:CH}_3\text{COOH} = 5:3:3$ при комнатной температуре [14].

Измерение неоднородности распределения легирующей примеси по длине кристаллов (метод измерения R_S , обладающий высокой локальностью) проводили методом микротермоэда [15] по методике, описанной в [16]. Локальность измерений величины R_S составляла ~ 20 мкм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлены результаты металлографического исследования пластин, вырезанных вдоль кристаллов по плоскости (110), совмещенные с результатами измерения R_S . На изображениях показаны образцы, которые представляют собой пластины, собранные в единое целое из последовательных отдельных снимков. Отчетливо выявляются полосы роста в затравочных и перекристаллизованных частях, а также границы раздела между этими участками.

Общим для всех образцов является то, что в затравочной части наблюдается характерная для метода Чохральского картина распределения примесных неоднородностей. Нестационарная конвекция, характерная для этого метода, приводит к образованию регулярно расположенных полос роста с высокой плотностью их распределения.

В перекристаллизованных частях наблюдается существенно меньшая микрон неоднородность, при этом распределение примеси вдоль кристалла зависит от условий выращивания. На пластинах, вырезанных из кристаллов 1 и 2 (рис. 2а и 2б соответственно), выращенных со скоростью 5 мм/ч и закрытой поверхностью расплава, визуализируются всего несколько полос роста (очевидно, связанных с неравномерностью механизма перемещения ампулы относительно нагревателя [17]). Это говорит о том, что в расплаве во время кристаллизации реализуются условия слабых конвективных течений. Наличие такого характера конвекции подтверждают и расчеты, выполненные для этих условий, скорость конвективных течений вблизи фронта кристаллизации составляет $\sim 7.0 \times 10^{-3}$ см/с. [18].

Характер распределения R_S свидетельствует о том, что на участках между полосами роста примесь распределена равномерно в соответствии с равновесным коэффициентом распределения галлия в германии.

Образец 3 существенно отличается по микрон неоднородности от первого и второго большим количеством полос роста в перекристаллизованной части. При этом расположены они неравномерно, о чем дополнительно свидетельствует неравномерный характер распределения сопротивления растекания. Такой характер распределения концентрационной

неоднородности свидетельствует о том, что в расплаве на протяжении всего процесса кристаллизации (даже при меньшей скорости роста) присутствует интенсивная нестационарная конвекция. Это объясняется влиянием термокапиллярной конвекции Марангони, образовавшейся на свободной поверхности расплава. Данный случай подтверждает ранее проведенные для подобных условий расчеты [19], показавшие, что при пониженном уровне термогравитационной конвекции доминирующую роль в структуре и интенсивности конвективных процессов играет конвекция Марангони. При открытой поверхности расплава скорость конвективных течений достигает величины ~ 0.1 см/с и становится сравнимой с обычным уровнем термогравитационной конвекции. Кроме того, вибрации от механизма перемещения, воздействуя на ампулу, дополнительно увеличивают интенсивность конвективных течений в расплаве [19].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты металлографических и электрофизических исследований показали, что для получения при микрогравитации на борту многофункционального лабораторного модуля в составе РС МКС на установке МЭП-01 условий диффузионного теплопереноса и, соответственно, высокооднородных кристаллов Ge(Ga) необходимо устранить свободную поверхность расплава, что было достигнуто с помощью специально разработанного графитового плунжера, поджимаемого графитовой пружиной. Для устранения влияния внешних возмущений (вносимых механизмом перемещения ампулы) на образование концентрационных неоднородностей процесс кристаллизации необходимо осуществлять с помощью перемещения теплового поля, без перемещения ампулы с образцом в ротовой установке.

Работа проведена в рамках выполнения государственного задания НИЦ “Курчатовский институт”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мюллер Г. Выращивание кристаллов из расплава. Конвекция и неоднородности. М.: Мир, 1991. 143 с.
2. Carlson D.J., Witt A.F. // J. Cryst. Growth. 1991. V. 108. P. 508.
[https://doi.org/10.1016/0022-0248\(91\)90228-W](https://doi.org/10.1016/0022-0248(91)90228-W)
3. Wang C.A., Carlson D., Motakef S. et al. // J. Cryst. Growth. 2004. V. 264. P. 565.
<https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2003.12.043>
4. Гольишев В.Д., Гоник М.А. Устройство для выращивания кристаллов. Патент РФ № 1800854, 1990.
5. Ostrogorsky A.G. // J. Cryst. Growth. 1990. V. 104. P. 233.
[https://doi.org/10.1016/0022-0248\(90\)90122-2](https://doi.org/10.1016/0022-0248(90)90122-2)

6. Волков П.К., Захаров Б.Г., Серебряков Ю.А. // Кристаллография. 2000. Т. 45. № 5. С. 935.
<https://doi.org/10.1134/1.1312937>
7. Моризейн К., Витт А., Гейтос Х. // Проблемы роста кристаллов / Под ред. Шефтеля Н.Н., Гиваргизова Е.И. М.: Мир, 1968. С. 251.
8. Serebryakov Yu.A., Prokhorov I.A., Vlasov V.N. et al. // J. Cryst. Growth. 2007. V. 304. P. 11.
<https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2007.01.045>
9. Серебряков Ю.А., Сидоров В.С., Прохоров И.А. и др. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтр. исслед. 2014. № 7. С. 49.
<https://doi.org/10.7868/S0207352814070166>
10. Trumbore F.A., Porbansky E.M., Tartaglia A.A. // J. Phys. Chem. Solids. 1959. V. 11. P. 239.
[https://doi.org/10.1016/0022-3697\(59\)90220-3](https://doi.org/10.1016/0022-3697(59)90220-3)
11. Bottago A., Zebib A. // J. Cryst. Growth. 1989. V. 97. P. 50.
12. Полежаев В.И., Простомолотов А.И., Везуб Н.А. и др. // Процессы тепломассопереноса и рост монокристаллов и тонкопленочных структур. Труды второго симпозиума. Обнинск, 1998. С. 310.
13. Сидоров В.С., Захаров Б.Г., Серебряков Ю.А. и др. // Приборы и техника эксперимента. 1999. № 2. С. 148.
14. Сангвал К. Травление кристаллов: Теория, эксперимент, применение. М: Мир, 1990. 492 с.
15. Власов В.Н., Серебряков Ю.А., Стрелов В.И. // Устройство для измерения распределения удельного сопротивления в полупроводниковых материалах. Патент РФ № 145584. Заявка № 2014115440 от 15.08.2014. Приоритет от 18.04.2014. Бюл. № 26. 20.09.2014.
16. Власов В.Н., Стрелов В.И., Коробейникова Е.Н. // Приборы и техника эксперимента. 2019. № 5. С. 114.
<https://doi.org/10.1134/S0032816219040311>
17. Картавых А.В. // Кристаллография. 2000. Т. 45. № 6. С. 1108.
18. Стрелов В.И., Захаров Б.Г., Сидоров В.С. и др. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтр. исслед. 2003. № 6. С. 77.
19. Стрелов В.И., Захаров Б.Г., Сидоров В.С. и др. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтр. исслед. 2005. № 10. С. 80.

STUDY OF THE FEATURES OF CONCENTRATION INHOMOGENEITIES DURING THE ON GROUND-BASED PROCESSING OF THE SPACE EXPERIMENT OF THE Ge(Ga) CRYSTALS GROWTH

E. N. Korobeynikova*, V. I. Strelov, S. I. Supel'nyak, V. N. Vlasov

National Research Centre "Kurchatov Institute," Moscow, Russia

*e-mail: enkorob@mail.ru

Abstract. The article presents the results of the preparation and ground testing of the space experiment for growing Ge (Ga) crystals, planned on board the multifunctional laboratory module as part of the ISS RS. Under the conditions simulating microgravity, the features of the formation of concentration inhomogeneity in the form of growth bands when growing crystals under various thermal conditions (in the presence or absence of a free melt surface (Marangoni convection)), as well as when changing technological parameters (variations in growth rate) were investigated. Based on the obtained results of metallographic and electrophysical studies, conclusions were made about the peculiarities of the influence of the technological parameters of the crystallization process on the structural perfection of the grown crystals under microgravity conditions

ПЕРЕХОДЫ МЕЖДУ РАВНОВЕСНЫМИ И НЕРАВНОВЕСНЫМИ
ЯВЛЕНИЯМИ В ОПИСАНИИ РОСТА КРИСТАЛЛА© 2024 г. В. И. Ракин^{1,*}¹Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия*E-mail: rakin@geo.komisc.ru

Поступила в редакцию 31.05.2023 г.

После доработки 03.07.2023 г.

Принята к публикации 05.08.2023 г.

Тесное переплетение равновесных и неравновесных термодинамических представлений и переходов между двумя предельными принципами термодинамики: вторым началом и принципом наименьшего принуждения (минимумом производства энтропии в стационарном режиме) — составляет основное содержание феноменологических теорий роста кристалла. Различие базовых постулатов двух разделов термодинамики вынуждает обсуждать проблемы обратимости и необратимости времени, масштабов наблюдаемых явлений и правил сопряжения термодинамических сил и потоков в теориях роста кристалла. Вариант решения некоторых проблем сопряжения показан на примере флуктуационной модели дислокационного роста кристалла, в основе которой лежит стационарный изотермический процесс термодинамических флуктуаций свободной энергии. В случае предельного режима адсорбции примесей на грани кристалла по модели Ленгмюра флуктуации свободной энергии, обладающие отсутствием эффекта памяти, позволяют выделить три химических потенциала строительных частиц, определяющих соответствующие значения пересыщений раствора, реализующиеся на разных масштабных уровнях у растущей грани кристалла, содержащей винтовую дислокацию. Пересыщения управляют квазиравновесными и неравновесными термодинамическими процессами, составляющими единый дислокационный механизм роста кристалла.

DOI: 10.31857/S0023476124040188, EDN: XBPQHN

ВВЕДЕНИЕ

Рост монокристалла захватывает широкий круг физических явлений, который простирается на 10 порядков, начиная с масштаба атома и заканчивая метрами. Поскольку физические характеристики кристалла описываются макроскопическими переменными, а феномен его роста доступен для восприятия органами чувств человека, рост кристалла воспринимается как макроскопическое явление. Но в теории роста кристалла, охватывающей отмеченный диапазон масштабов, необходимо преодолеть проблему переходов между разделами физических наук, описывающих явления разного уровня.

Можно выделить несколько задач сопряжения:

- анализ взаимодействия так называемой “строительной частицы” со структурой кристалла и переход к макроскопическому описанию динамической грани растущего кристалла;

- обход или решение проблемы времени, берущей начало в H -теореме Больцмана, и разработка правила перехода от уравнений, оперирующих обратимым временем в молекулярно-кинетических

теориях, к уравнениям неравновесной термодинамики, использующих концепцию стрелы времени;

- описание роста грани в условиях дискретных термодинамических флуктуаций, сопряженных с явлениями адсорбции и десорбции примесей, приводящих к непрерывному росту макроскопического кристалла-многогранника;

- анализ многочисленных взаимосвязей и переходов между равновесными и неравновесными термодинамическими представлениями в описании кинетики и эволюции растущей грани кристалла.

Фундаментальный механизм встраивания строительной частицы в структуру кристалла скрывается в области динамики квантовых многочастичных взаимодействий. Однако нетрудно догадаться, что на множество потенциальных актов “встраивания” частиц в структуру кристалла, происходящих с частотой тепловых колебаний $kT/h = 10^{13}$ Гц, должно приходиться почти такое же число актов “отрыва”. Если нормальная скорость роста кристалла составляет 10^{-8} м/с, то относительный дисбаланс между такими актами присоединения и отрыва

частиц составляет 10^{-8} – 10^{-11} . По этой причине появляются основания трансформировать динамическую многочастичную задачу в стационарную квантово-механическую модель взаимодействия грани кристалла с частицей, в которой время процесса можно исключить. Данный вывод будет справедлив и для флуктуационной модели [1], в которой дисбаланс реализуется только в краткие моменты релаксации флуктуации свободной энергии, составляющие условно сотую часть от общего времени процесса.

Можно заключить, что квантовый анализ механизма роста не столь актуален для теории роста кристалла, как могло показаться на первый взгляд, и начало описания процесса роста необходимо перенести на более высокий уровень, на котором развиваются переходные процессы и химические состояния вещества, эффективно ингибирующие скорость встраивания частиц в структуру кристалла. Важность поиска закономерностей, проливающих свет на характер элементарных молекулярных процессов роста грани кристалла, подчеркивают не прекращающиеся попытки их анализа с макроскопических позиций [2, 3]. Но с бурным развитием прецизионных исследований все более актуальной становится идея Н. Бора [4] о том, что с уменьшением размера объекта исследователь сталкивается со специфическим процессом взаимодействия объекта с прибором, но не наблюдает напрямую свойства самого объекта [5].

Одна из главных проблем классических теорий роста кристаллов связана с различием в свойствах времени – его обратимости в ньютоновской механике (СРТ-инвариантность в квантовой механике) и необратимости в термодинамике [6]. Неслучайно эта проблема волновала Л. Больцмана всю его жизнь [7]. Предприняв многочисленные попытки статистического обобщения обратимых законов ньютоновской динамики, Л. Больцману, как принято считать сегодня [8], все же не удалось вывести обоснование второго начала термодинамики. В классической теории Бартона–Кабреры–Франка [9] переменная времени была введена путем преобразования частотного фактора, присутствующего в статистическом равновесном распределении Больцмана–Гиббса. Затем был осуществлен переход к неравновесному описанию необратимого процесса роста кристалла. Таким образом произошла подмена одного времени другим. Подчеркнем, что частотный фактор в равновесной статфизической модели Больцмана–Гиббса отражает энергетическую характеристику равновесного взаимодействия частицы с гранью (энергию тепловых колебаний) при данной температуре. В равновесной модели Больцмана–Гиббса согласно теореме Лиувилля время должно быть исключено. В результате в классических уравнениях теории роста одновременно присутствуют средние энергии, характерные

для условий термодинамического равновесия, равновесный частотный фактор и величина, определяющая все неравновесные процессы в системе – пересыщение. Такой путь в развитии теории можно было бы считать допустимым, если *H*-теорема была бы доказана. Однако согласно [10] классический способ введения переменной времени запрещен, что ставит под сомнение устоявшуюся классическую теорию дислокационного роста [9].

Заметим, что описанная проблема времени, как и проблема тотальной адсорбции примесей на растущей грани, никогда не привлекали серьезного внимания исследователей роста кристаллов [9, 11]. Помимо этих недостатков в классических кинетических теориях роста широко используется кинетическое уравнение Аррениуса, не имеющее строгого теоретического обоснования для неравновесной системы [12, 13]. Однако важнейший положительный эффект идеи С. Аррениуса, предложенной еще в XIX в., заключается, возможно, не в уравнении для кинетического коэффициента скорости реакции, а в концепции переходного состояния (активированного комплекса), позволяющего перейти от молекулярно-кинетических, ньютоновских моделей взаимодействия частиц вещества к термодинамическому описанию сложной последовательности состояний в ходе химических реакций. И не вина С. Аррениуса, что смысл энергии Гиббса переходного состояния в неравновесной системе и его время жизни остаются до настоящего времени не раскрытыми [12].

По описанным выше причинам во флуктуационной теории роста необратимая переменная времени введена на макроуровне с помощью теоремы перехода [1]. Феномен примеси в макроскопической теории Ленгмюра интерпретируется также на макроуровне [14]. Например, в особо чистых системах примесью будет считаться адсорбированный на изломе ступени активированный комплекс, состоящий из строительных частиц. Переходное состояние вещества, описываемое определенной энергией Гиббса [12, 13], не позволяет частицам встраиваться в структуру кристалла и с успехом выполняет функцию примеси, ингибируя скорость роста, даже если время его жизни меньше, чем средний интервал времени между флуктуациями энтропии, но, вероятно, больше времени релаксации флуктуации [15].

На исторических примерах развития термодинамики от равновесной к неравновесной весьма наглядно продемонстрирована [13] необходимость введения нового предельного принципа – наименьшего принуждения (минимум производства энтропии), реализующегося в линейном неравновесном стационарном режиме. Поэтому при анализе естественного процесса роста кристалла непрерывно возникают переходы от равновесия к неравновесию, управляемые различными предельными

принципами, и каждый переход от одной системы к другой должен быть обоснован.

Цель данной работы — описание равновесных и неравновесных процессов и переходов между ними при дислокационном механизме роста грани кристалла в рамках флуктуационной модели, реализованной исключительно на термодинамическом уровне.

ГРАНЬ КРИСТАЛЛА С РАВНОМЕРНО ЧЕРЕДУЮЩИМИСЯ ЭЛЕМЕНТАРНЫМИ СТУПЕНЯМИ

Модель равновесной грани кристалла, на которой присутствуют регулярно расположенные прямолинейные элементарные ступени, сформулирована Л. Д. Ландау [16] на основе принципа максимального отталкивания элементарных ступеней в приближении потенциала, аналогичного потенциалу Леннарда-Джонса. Равные расстояния между ступенями в макроскопическом масштабе формируют новую грань с высокими индексами Миллера. Причем чем тоньше грань, располагающаяся вблизи ребра кристалла, тем больше вероятность обнаружения такой грани на его равновесной поверхности [16]. Это обстоятельство, в частности, обосновывает легкость формирования макроступеней на грани кристалла.

Модель Ландау обладает двумя важными качествами. Во-первых, она, строго говоря, не является равновесной термодинамической, хотя в ней употребляется понятие поверхностного натяжения. В модели реализуется физический принцип минимальной энергии связи между соседними ступенями в некоторой области, охватывающей множество ступеней, что обычно воспринимается как отсылка к принципу минимума свободной поверхностной энергии (второму началу термодинамики). Однако это не исчерпывает всех преимуществ модели. Принцип локального равновесия используется и для неравновесных термодинамических систем, в которых при макроописании предельным принципом служит принцип наименьшего принуждения [6]. Во-вторых, элементарные ступени, описанные в модели, неявно предполагают движение строительных частиц по поверхности грани. Но кинетика такого процесса не является предметом излагаемой теории. В ней обсуждается только конечное, равновесное, макроскопическое состояние ступеней.

Таким образом, модель Ландау обладает большей общностью и применима для неравновесных систем, включая флуктуационную модель роста кристалла.

На поверхности грани и на элементарных ступенях, контактирующих с окружающим раствором, всегда адсорбированы частицы примесей

и строительных единиц в переходных состояниях, понижающие локальную плотность поверхностной энергии. Отметим, что в неравновесной гетерогенной системе грань кристалла, на которой большую часть времени располагаются примеси, препятствующие присоединению строительных частиц, можно в полной мере считать равновесной. Однослойная адсорбция примесей по Ленгмюру не является препятствием для локально равновесной трансформации грани в соответствии с теорией Ландау. Тогда если разность химических потенциалов строительного вещества в растворе и структуре кристалла, находящегося под слоем адсорбированных примесей, положительна, то рост кристалла будет возможен только в моменты десорбции примесей под воздействием флуктуаций свободной энергии Гиббса [1].

Обратим внимание, что флуктуация энтропии локальна, всегда отрицательна и происходит в любой термодинамической системе [13]. Она может быть обусловлена разными причинами — положительными или отрицательными колебаниями температуры, колебаниями числа молей химических компонентов в единице объема, числа частиц в единице объема (газа), изменением спонтанной поляризации или намагнитченности компактной группы частиц и т.д. В результате релаксации флуктуации энтропии квазиравновесной системы вновь возрастает до максимума. Поэтому флуктуации являются единственным механизмом самопроизвольного движения термодинамической системы к равновесию в замкнутой системе, а в стационарной, открытой (проточной) системе в конечном стационарном режиме — к наименьшему принуждению (минимуму производства энтропии).

При наличии разности химических потенциалов одного из химических компонентов в гетерогенной кристаллообразующей системе (пересыщения) повышение энтропии на поверхности кристаллической фазы в результате реализовавшейся флуктуации будет связано с актом роста кристалла. При большом разнообразии флуктуаций энтропии только небольшая их часть приводит к актам роста грани. Положительная флуктуация свободной энергии на поверхности грани вызывает десорбцию примесей с активных центров роста — изломов элементарных ступеней на некотором участке поверхности. В ходе быстрого неравновесного релаксационного процесса произойдет присоединение некоторого числа строительных частиц и примесей к изломам элементарных ступеней. Динамику явления релаксации, как ни покажется странным, можно описать уравнением, учитывающим исключительно адсорбцию примесей на десорбированном участке неравновесной грани кристалла [15]:

$$\frac{dN_c}{dt} = -\theta N_c, \quad (1)$$

где N_c — количество свободных изломов ступеней на участке поверхности грани, затронутом флуктуацией, θ — кинетический коэффициент, определяющий темп заселения изломов на ступенях (мест присоединения строительных частиц) молекулами примеси и активированными комплексами, зависящий от температуры, а также концентраций примесных и строительных частиц в окружающей среде, но не от пересыщения (недосыщения) среды кристаллизации.

После этапа релаксации флуктуации следует гораздо более длительный этап равновесного преобразования искривленных ступеней в прямолинейные, равномерно распределенные ступени по Ландау [16]. Этот процесс происходит под воздействием непрерывных многочисленных мелких флуктуаций свободной энергии, не приводящих к заметным актам роста кристалла.

Условие выполнения второго начала термодинамики на локальном участке поверхности грани обусловлено математическими свойствами термодинамической флуктуации: отсутствием эффекта памяти, редкостью таких событий и стационарностью процесса. Напомним, что экспоненциальная зависимость, определяющая вероятность флуктуации Гиббса [13], с достаточной строгостью следует из вероятностной гипотезы о наличии трех перечисленных свойств флуктуации как случайного события [17, 18].

Таким образом, при описании кинетики роста грани становятся важны не столько скорости присоединения строительных частиц или примесей к поверхности грани в краткие моменты релаксации флуктуации, сколько общий интегральный итог — количество вещества, выросшего на участок грани кристалла в результате действия средней флуктуации. По этой причине время, обладающее свойством обратимости в описании динамики релаксационных процессов, присутствующее в уравнении (1), не должно использоваться и не используется в дальнейшем при выводе скорости роста кристалла [15].

Отметим, что сохранение равномерного ступенчатого рельефа стационарно растущей грани при фиксированном отклонении системы от равновесия указывает на дополнительные обстоятельства, реализующиеся в неравновесной системе на стадии равновесной трансформации по модели Ландау [16]:

— известно, что средняя величина флуктуации свободной энергии зависит только от температуры термодинамической системы и постоянна во времени [13]. Тогда независимо от характера рельефа поверхности число изломов ступеней в пределах среднего участка десорбции можно считать неизменным для данной системы. Постоянное число изломов подразумевает также равновесный механизм непрерывной генерации новых изломов,

компенсирующих аннигиляцию их на ступени в ходе релаксационных событий. Поэтому уравнение (1), определяющее динамику релаксации флуктуации, описывает главный фактор — адсорбцию примесей на свободных изломах;

— если средний линейный размер области десорбции меньше расстояния между ступенями, то все квазиравновесные изломы ступени будут концентрироваться на десорбированном участке одной ступени [15]. Шаг изломов на ступени неизбежно будет уменьшаться до естественного предела: единичной трансляции структуры по линии ступени на данной грани кристалла.

Таким образом, прирастание кристаллического вещества к грани кристалла происходит в процессе непрерывных переходов от квазиравновесного состояния грани, покрытой адсорбатом, к неравновесному процессу релаксации флуктуации свободной энергии и обратно. Отсутствие эффекта памяти в случайном стационарном процессе флуктуаций энтропии играет роль организующего начала в этих переходах.

СТАЦИОНАРНЫЙ РОСТ КРИСТАЛЛА

Суммируя события роста участка грани в моменты релаксации множества флуктуаций свободной энергии и вводя определенным образом “элементарное” время стационарного роста τ согласно условиям теоремы Хинчина [19], получим экспоненциальный закон плотности распределения вероятности для выросшего на грань кристаллического вещества в локальной точке грани [15]. Важно, что, выполнив предельный переход при вероятностном описании флуктуаций и постулируя элементарное необратимое время стационарного процесса, прирост вещества перестает зависеть от закона распределения интервала времени между двумя последовательными флуктуациями в данной области поверхности грани. Тогда общий прирост центрального расстояния от центра стационарного роста до грани растущего кристалла за длительное время стационарного процесса $t = n\tau$ будет описываться распределением Эрланга [15].

В итоге “мгновенная”, в макроскопическом масштабе измерений необратимого времени, нормальная скорость роста в любой точке плоской грани определится выражением [15]:

$$v = \frac{\beta h_0 \sigma_f}{\theta \mu_1 \mu_2 (1 - q) \tau}, \quad (2)$$

где β — кинетический коэффициент, отражающий темп встраивания строительных частиц в структуру кристалла при данных термодинамических условиях, h_0 — вектор Бюргерса винтовой дислокации, σ_f — относительное пересыщение раствора

у поверхности грани кристалла (вдали от дислокации). Грань характеризуется относительными параметрами рельефа — $\mu_1 = l_1/b$ и $\mu_2 = l_2/b$, в которых l_1 — среднее расстояние между изломами, расположенными вдоль одной элементарной ступени, l_2 — среднее расстояние между ступенями, b — трансляционный параметр решетки (для простоты будем использовать тетрагональную симметрию грани). Кинетические коэффициенты β и θ близки по величине, поскольку отражают конкурентную борьбу схожих по размеру строительных и примесных частиц за свободный излом ступени. Произведение $(1-q)\tau$ является инвариантом, зависящим от температуры системы, позволяющим подобрать оптимальное элементарное время стационарного роста и соблюсти условия теоремы перехода.

За элементарное, макроскопическое время стационарного роста τ происходит в среднем $1/(1-q)$ независимых флуктуаций с весьма значительной дисперсией — $q/(1-q)^2$. Отметим, что согласно теореме перехода [19] при условии $q \rightarrow 1$ стандартное отклонение становится близким к числу флуктуаций за элементарное время. Таким образом, скорость роста грани за макроскопически наблюдаемые отрезки времени может колебаться в 60% случаев от нуля до удвоенной средней скорости. По этой причине значительные и хорошо задокументированные экспериментально скачки нормальной скорости роста можно считать обусловленными не мифическими “примесными стопорами” [11, 3], а случайным процессом флуктуаций свободной энергии на неравновесной грани, полностью заселенной примесями.

МОДЕЛЬ ВИНТОВОЙ ДИСЛОКАЦИИ И РАВНОВЕСНОЕ ДВУМЕРНОЕ ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЕ

Поскольку в кинетике дислокационного роста кристалла важную роль играет рельеф поверхности, обсудим влияние отдельной винтовой дислокации на форму неустраняемой элементарной ступени, выходящей из нее. Рассмотрим кристалл Косселя с примитивной кубической ячейкой в условиях термодинамического равновесия с раствором. Для описания энергии связи отдельной строительной частицы в структуре кристалла воспользуемся потенциалом Леннарда-Джонса:

$$U(r) = 4\epsilon[(\chi/r)^{12} - (\chi/r)^6]. \quad (3)$$

Подчеркнем, что, как в модели Ландау [16], данный потенциал служит только для анализа формы элементарной ступени, но не для описания всей динамики процесса спирального роста со всеми его особенностями.

Равновесное расстояние между частицами при парном взаимодействии в случае (3) хорошо

известно: $r_{\min} = \chi\sqrt[6]{2} = 1.122\chi$. Однако с помощью расчетов легко установить, что для протяженного кубического кристалла минимум энергии взаимодействия частицы достигается на меньшем расстоянии $r_{\min} = 1.085\chi$ от ближайшего соседа. Расстояния в кристалле удобно рассчитывать в величинах $r/r_{\min}$. Для поверхностной частицы, представляющей основной интерес в данной задаче, в первую координационную полусферу входит 17 соседей, а во вторую — 57.

Нетрудно убедиться, что основной вклад в энергию связи поверхностной частицы дает первая координационная сфера. Учет взаимодействия с частицами второй координационной сферы вносит систематическую поправку от 8 до 16%, усиливающую энергию связи частицы с кристаллом. В целях упрощения дальнейших расчетов ограничимся только двумя координационными сферами. При оценке энергии связей поверхностной частицы не будем учитывать влияние адсорбированной примеси, поскольку на этапе релаксации флуктуации поверхность грани свободна от примеси.

Пусть винтовая дислокация с единичным вектором Бюргерса выходит на поверхность кристалла в точке с координатами $X = 0$, $Y = 0$ (рис. 1). Если присвоить нулевое значение z -координаты верхней границе первого атома, его центр будет находиться в точке $[\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}]$. Остальные три атома, расположенные вокруг дислокации, имеют координаты $[-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{4}]$, $[-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, 0]$, $[\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{4}]$.

Допустим, что z -координата любого поверхностного атома зависит линейно от угла поворота радиус-вектора, проведенного от оси дислокации к центру атома. Тогда положение z поверхностных атомов в первой четверти плоскости (x, y) при тетрагональной симметрии грани кристалла будет описываться выражением

$$z = \arctg(|y/x|)/2\pi - 5/8. \quad (4)$$

Во второй и далее четвертях при повороте системы координат на $\pi/2$ z следует дополнительно увеличивать на $1/4$. Подчеркнем, что выражение (4) не обязано строго отражать термодинамические характеристики поверхности и приводить к минимуму свободную энергию кристалла, но при $x, y \rightarrow \infty$ взаимное несогласие любых двух соседних поверхностных атомов, очевидно, быстро уменьшается, и влияние дислокации эффективно нейтрализуется.

Энергии связи поверхностных атомов по модели Леннарда-Джонса, учитывающие две координационные сферы, приведены в табл. 1. Направление ступени выделено линией, схема взаимного расположения атомов в центральной части таблицы соответствует рис. 1, а положение дислокации отмечено точкой.

Таблица 1. Энергии связи поверхностных атомов вокруг винтовой дислокации с единичным вектором Бюргера

–1.425	–1.907	–1.994	–2.002	–2.002	–2.002	–2.002	–2.001	–2.001	–2.001
–2.164	–1.426	–1.908	–1.994	–2.002	–2.002	–2.002	–2.002	–2.002	–2.001
–2.025	–2.169	–1.427	–1.910	–1.996	–2.004	–2.004	–2.003	–2.002	–2.001
–2.002	–2.027	–2.179	–1.431	–1.921	–2.001	–2.008	–2.004	–2.002	–2.002
–2.002	–2.003	–2.032	–2.207	–1.438	–2.012	–2.011	–2.004	–2.002	–2.002
–2.002	–2.002	–2.006	–2.046	–2.211	–2.071	–2.008	–2.004	–2.002	–2.002
–2.002	–2.002	–2.004	–2.009	–2.011	–2.013	–2.008	–2.004	–2.002	–2.002
–2.001	–2.002	–2.003	–2.004	–2.004	–2.004	–2.004	–2.003	–2.002	–2.001
–2.001	–2.002	–2.002	–2.002	–2.002	–2.002	–2.002	–2.002	–2.002	–2.001
–2.001	–2.001	–2.001	–2.002	–2.002	–2.002	–2.002	–2.001	–2.001	–2.001

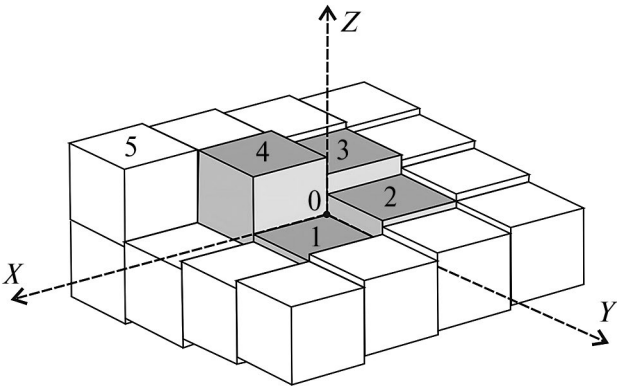


Рис. 1. Расположение поверхностных атомов вокруг винтовой дислокации на грани с тетрагональной симметрией. Показан первый слой ближайших 16 атомов. Темным цветом здесь и в табл. 1 выделены атомы, непосредственно контактирующие с дислокацией.

Атомы, расположенные на краю ступени, слабо связаны с кристаллом (рис. 1, табл. 1). Для совершенной, бездислокационной, поверхности грани энергия связи любого поверхностного атома с атомами первых двух координационных сфер составляет $\sim U/4\mu = -2.0004$, что при переходе на макроуровень отражает определенный химический потенциал вещества в структуре кристалла и соответствует некоторой равновесной концентрации окружающего кристаллообразующего раствора. Но для атомов в позициях 4, 5 и далее вдоль ступени $[1\bar{1}0]$ (рис. 1, табл. 1) относительное уменьшение химического потенциала составляет довольно большую величину $\Delta\mu_c/\mu_c = 0.28$.

Преобразуя данное отношение в расчете на молярное количество атомов 4, 5 ступени (рис. 1) и выполняя переход к макроскопическим переменным при малой концентрации раствора (в приближении закона Рауля), получим

$$\frac{\Delta\mu_c}{\mu_c} = \frac{\Delta\mu_s}{\mu_c} \approx \frac{RT \ln(c'/c_0)}{\mu_c} = \frac{RT \ln(\sigma' + 1)}{\mu_c}, \quad (5)$$

где $\sigma' = (c' - c_0)/c_0$ – относительное изменение равновесной концентрации раствора для этих атомов (рис. 1). Раскладывая логарифм в ряд Тейлора и используя для примера свободную энергию Гиббса образования кристалла при нормальных условиях $\mu_c = -1000$ Дж/(моль·К), получим при термодинамическом равновесии идеальной плоской грани кристалла с раствором величину недосыщения для атомов на краю ступени, ориентированной по направлениям $\langle 110 \rangle$ в кубическом кристалле $\sigma' \approx -0.15$. Для сравнения величина недосыщения для атомов ступени, ориентированной по направлениям $\langle 100 \rangle$, составит меньшую величину $\sigma' \approx -0.10$.

Расчеты показывают, что сила связи атомов на ступени $\langle 110 \rangle$ (табл. 1) закономерно меняется при удалении от дислокации с -1.438 до -1.424 . Поэтому вероятность отрыва атома $P = Z \exp(-\Delta W/kT)$ с края ступени вдали от дислокации будет выше, и именно там будут зарождаться новые изломы ступени. То же самое наблюдается для направления $[100]$. Но в этом случае сила связи меняется в другом диапазоне: от -1.688 до -1.600 , что делает направление ступени $[100]$ термодинамически более устойчивым и долгоживущим. Это обстоятельство является основанием для формирования полигональной (тетрагональной) спирали вдали от дислокации. Однако движение излома по направлению к дислокации приведет к вогнутости ступени и формированию полого округлого ядра вокруг дислокации (табл. 2), теоретически предсказанного из других соображений еще в 1950-х гг. [20, 21] и позже неоднократно наблюдаемого в атомно-силовых исследованиях процесса роста [3, 22]. Полное ядро дислокации диаметром до 50 мкм часто наблюдается даже при интерференционных измерениях рельефа поверхности и образуется за

Таблица 2. Относительные вероятности отрыва поверхностных частиц на равновесной поверхности грани вблизи винтовой дислокации

0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1.00	1.00	1.00	1.00	0.99	1.00	0.22	0.01	0	0
0	0	0	0	0	0	0		0.01	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0.22	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0.92	0
0	0	0	0	0.07	0	0	0	0.98	0
0	0	0	0.21	0	0	0	0	0.92	0
0	0	0	0.23	0	0	0	0	0.27	0
0	0	0	0	0.26	0.87	0.89	0.27	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

несколько секунд при плавном переходе от роста к растворению [15, 23].

Подчеркнем, что описываемый процесс образования ядра дислокации (табл. 2) происходит в условиях термодинамического равновесия симметрично эквивалентной грани кристалла, не имеющей дефектов, с раствором. В табл. 2 линией обозначен нависающий край элементарной ступени, точкой — выход дислокации, а прямоугольником — адсорбированная примесь. Важно отметить, что адсорбированная примесь всегда увеличивает силу связи ближайших (в первой координационной сфере) поверхностных частиц с кристаллом. Цепную реакцию, приводящую в дальнейшем к полному ядру, можно описать следующим механизмом:

— случайный отрыв одной частицы с края прямолинейной ступени [100] вдали от дислокации, где энергия связи минимальна — 1.600, образует излом на ступени, и связи двух соседних частиц сразу ослабевают до — 1.364;

— далее отрываются соседние частицы и два излома начинают перемещаться по ступени в противоположных направлениях. Один из них завершается на дислокации или на неустранимой частице примеси.

Но вблизи выхода единичной дислокации вероятность отрыва уменьшается, а силы связей адсорбированных примесей увеличиваются, поскольку число изломов ступени растёт. Примесь, сохранившаяся на поверхности грани в точке излома ступени, существенно понижает вероятность отрыва соседних частиц (табл. 2). Таким образом, в ядре дислокации формируется не полигональная, а округлая многовитковая спираль. При определенной концентрации неустранимых примесей на изломах ступени они способны остановить процесс разрастания ядра дислокации.

Обратим внимание на два обстоятельства:

— в физической модели дислокации с единичным вектором Бюргерса целью расчетов были вероятности отрыва строительных частиц от ступени вблизи линейного дефекта, но не скорости процесса развития полого ядра;

— модель Леннард-Джонса, имеющая дело исключительно с частицами, не допускает использование макроскопического понятия упругих напряжений, которые, безусловно, можно вводить в рамках другой физической модели [20, 21]. Заметим, что описываемая модель линейного дефекта фактически свидетельствует о тех же напряжениях, присутствующих вблизи дислокации, но иным, численным способом (табл. 2).

Важно, что модель потенциала Леннард-Джонса подтверждает, что вблизи дислокации формируется вогнутая округлая спираль, образующая полое ядро дислокации.

Используя полученное доказательство на языке макроскопической теории, оценим размеры полого равновесного ядра дислокации с помощью известной модели двумерного диска [20]. Средняя величина дополнительной свободной энергии при случайном образовании отрицательного диска — пустого пространства вокруг дислокации в кристалле Косселя — диаметром $2r'$ и единичной высотой b должна составлять

$$\Delta\Psi' = \frac{2\pi r'E}{b} - \frac{\pi r'^2}{b^2} \Delta G'. \quad (6)$$

Первое слагаемое отвечает за возникновение дополнительной поверхности по боковой стенке однослойного диска, а второе — за изменение внутренней энергии кристалла, обусловленное потерей частиц, которые образовали бы

конденсированное кристаллическое вещество в теле диска, $\Delta G'$ — среднее изменение химического потенциала кристалла при встраивании одной строительной частицы в его деформированную (4) и напряженную поверхностную структуру вблизи дислокации, E — средняя энергия единичной связи между двумя поверхностными частицами в пределах определенной ниже площади грани.

Заметим, что переменная $\Delta G'$ в расчете на одну поверхностную частицу не совпадает с таковой для частиц вдали от дислокации и, тем более, внутри кристалла, поскольку зависит от меньшего количества связей между частицами и нарушений структуры кристалла (упругих напряжений), а средняя энергия единичной связи E зависит и от количества неустраняемых примесей-стопоров, располагающихся по изломам ступени.

Сохранение пустотелого диска на кристалле, находящегося в состоянии равновесия с окружающим раствором, определяется известным условием экстремума вариации свободной энергии в результате серии флуктуаций в данной области поверхности

$$\delta(\Delta\Psi') = 0. \quad (7)$$

Химический потенциал окружающего кристалл раствора по отношению к атомам, находящимся вблизи оси дислокации, отличается на величину

$$\Delta G' = kT \ln(\sigma'_0 + 1) \quad (8)$$

и закономерно принимает отрицательное значение, что было отмечено в [21]. В результате решения вариационного уравнения (7) получим радиус кривизны боковых стенок равновесного диска на месте винтовой дислокации:

$$r' = \frac{bE}{kT \ln(\sigma'_0 + 1)} \approx \frac{bE}{kT \sigma'_0} < 0. \quad (9)$$

Здесь представлено некоторое среднее “равновесное” значение эффективного недосыщения σ'_0 для атомов в пределах некоторой площади, охваченной указанным радиусом (9) вокруг дислокации в моменты десорбции примесей. В данном случае эффективное недосыщение характеризует дислокацию с единичным вектором Бюргерса (рис. 1). На периферии диска локальное значение недосыщения для поверхностных строительных частиц приближается к среднему значению, которое отражает квазиравновесное, равномерное распределение эшелона ступеней по Ландау на грани кристалла в условиях тотальной адсорбции примесей. Заметим, что термодинамика существования эшелона ступеней на грани кристалла требует небольшой избыточной концентрации строительных частиц, что не противоречит достижению максимума

отталкивания ступеней между собой по модели Ландау. Эту величину недосыщения при локально равновесном подходе можно приравнять к нулю.

Нетрудно обобщить отрицательную величину изменения свободной энергии кристалла в результате одного оборота полого диска с учетом вектора Бюргерса h_0 :

$$\Delta\Psi' = \frac{\pi r' h_0 E}{b^2} < 0, \quad (10)$$

что при термодинамическом равновесии в макросистеме указывает на естественный процесс понижения свободной энергии согласно второму началу термодинамики. Здесь при больших векторах Бюргерса средняя сила связи атомов на краю ступени и средняя энергия единичной связи между двумя поверхностными частицами будут принимать меньшие значения. Поэтому радиус ядра дислокации увеличится.

Отметим, что запись химпотенциала по формуле (8) [13] позволяет учесть упругие напряжения кристалла, безусловно возникающие вблизи дефекта. Это преимущество формулы дает возможность описать динамику роста, активно используя понятие пересыщения, и не обсуждать энергию деформации, что отличает данный подход от [21].

Заметим также, что одна из главных особенностей флуктуационной модели роста заключается в том, что случайный поток актов роста в ходе релаксационных процессов делает некорректным описание собственного движения элементарной ступени по поверхности грани кристалла, как это сделано в классической теории Бартона—Кабре—Франка [9] и работах многочисленных последователей [21, 26, 27]. Кроме того, равновесная трансформация ступеней происходит после каждого локального акта прироста вещества к грани, в промежутках между флуктуациями. Этот, подчеркнем, квазиравновесный процесс, происходящий под воздействием множества мелких флуктуаций свободной энергии, статистически приводит к макроскопическому выравниванию поверхности кристалла по модели Ландау до такого состояния, что в широком диапазоне пересыщений визуально и интерферометрически регистрируется практически плоская грань (рис. 2).

В более глубоких слоях кристаллического вещества, окружающего дислокацию, формируется второй и последующие полые диски с меньшими радиусами. Форма полого ядра дислокации зависит от особенностей межатомных связей в структуре кристалла, вектора Бюргерса винтовой дислокации и химического строения адсорбата, находящегося в среде кристаллизации, и, как самостоятельная физическая задача, допускает использование разных подходов для ее описания [20, 22]. Но эта

задача не имеет прямого отношения к теории роста кристалла. Приведенная выше модель с потенциалом Леннард-Джонса описывает случай единичного вектора Бюргерса (рис. 1, табл. 1, 2) и не предназначена для описания сформировавшегося ядра дислокации.

Важно отметить, что при переходе от состояния равновесия к росту кристалла ядро дислокации может сохраниться только до определенного пересыщения, когда в области ядра дислокации (рис. 1) среднее поверхностное пересыщение раствора еще не способно компенсировать локальное эффективное недосыщение. В рамках используемого приближения формулы (8) можно записать

$$\sigma_f + \sigma'_0 \leq 0. \quad (11)$$

Здесь для дислокаций с разными векторами Бюргерса актуально различное значение недосыщения σ'_0 . Поэтому в исследованиях роста кристаллов, выполненных с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ), неоднократно отмечалось [3, 22], что ядра дислокаций наблюдаются только при малых пересыщениях, а пороговые значения их появления зависят от вектора Бюргерса.

ОБРАЗОВАНИЕ ДИСЛОКАЦИОННОЙ ПИРАМИДЫ

На выходе из ядра дислокации элементарная ступень при наличии пересыщения образует разбегающуюся спираль, приводящую к формированию дислокационной пирамиды (рис. 2).

Анализ событий, происходящих в области десорбции примесей в результате средней флуктуации свободной энергии на грани кристалла, в первом приближении приводит к формуле, определяющей “мгновенную”, в макроскопическом масштабе измерений, нормальную скорость роста участка грани кристалла (2).

Частота ступеней μ_2 на боковой грани дислокационной пирамиды зависит от критической кривизны элементарной ступени, прилегающей к ядру винтовой дислокации r [11, 5]. При большом векторе Бюргерса дислокации h_0 и малых пересыщениях начальная ступень распадается на элементарные ступени на расстояниях ~ 100 нм от дислокации [3, 22].

Для описания пирамиды роста вновь воспользуемся моделью двумерного зародыша (6). Однако обратим внимание, что в данном случае за пределами полого ядра дислокации, если оно присутствует (11), у поверхности грани действует пересыщение раствора σ_f , а ΔG представляет собой среднее изменение химического потенциала кристалла при встраивании одной строительной частицы в недеформированную структуру кристалла и отличается

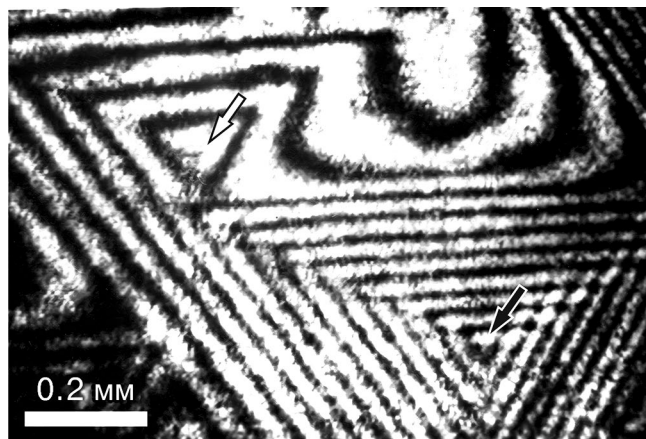


Рис. 2. Интерферограмма полигональных пирамид роста двух винтовых дислокаций на поверхности грани (111) алюмо-калиевых квасцов. Пространственная частота интерференционных полос пропорциональна частоте элементарных ступеней. Нижняя дислокация (черная стрелка) обладает вдвое большим вектором Бюргерса, и ее пирамида роста активно поглощает верхнюю пирамиду (белая стрелка). Угол между базовой поверхностью грани октаэдра алюмо-калиевых квасцов и наклонной плоской гранью растущей пирамиды, представляющей собой простую кристаллографическую форму тетрагонтриоктаэдра, меняется обычно в диапазоне от 10 до 20 угловых минут [14].

от значения $\Delta G'$. Для элементарной ступени получим радиус

$$r = \frac{bE}{kT \ln(\sigma_f + 1)} \approx \frac{bE}{kT \sigma_f} > 0. \quad (12)$$

Обсудим изображение рельефа поверхности грани (010) кристалла бифталата калия, извлеченного из пересыщенного раствора, приведенное в [3] (рис. 3). Только у трех дислокаций: одной с вектором Бюргерса $3b$, образующей трехходовую спираль, обозначенной цифрой 2, и двух с вектором $2b$ (нижняя выделена малым кружком), наблюдаются полые ядра. Остальные четыре дислокации с единичным вектором b , оказавшиеся в пределах кадра, не имеют полых ядер. Семь обнаруживаемых дислокаций имеют один знак. Все полигональные элементарные ступени, в среднем равномерно удаленные друг от друга и ориентированные по преимущественным, согласно [24], направлениям $\langle 001 \rangle$, $\langle 101 \rangle$ и $\langle 102 \rangle$, на поворотах демонстрируют закругление со средним значением радиуса 100 нм и стандартным отклонением 20 нм. Выполнено 21 измерение радиуса закругления полигональной ступени на приведенном на рис. 3 изображении. Согласно температуре плавления бифталата калия (573 К) энергия связи E условных строительных частиц в кристалле составляет

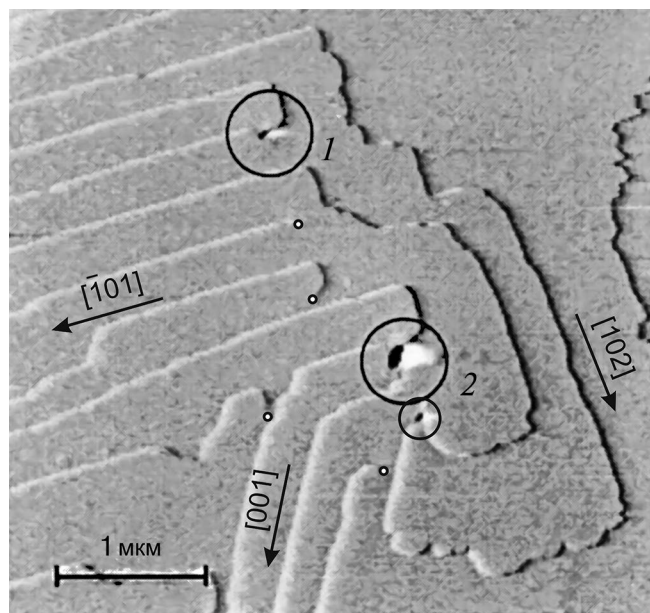


Рис. 3. АСМ-изображение грани бифталата калия, полученное в [3]. Точками отмечены выходы четырех дислокаций с единичным вектором Бюргерса. Кристаллографические направления выделены в соответствии с симметрией грани, описанной в [24].

$\sim 10^{-20}$ Дж (0.05 эВ). Учитывая размеры двумерных зародышей на изломах полигональных ступеней, с помощью формулы (12) можно сделать вывод, что последняя стадия роста грани перед извлечением кристалла из раствора и выполнением съемки поверхности (рис. 3) происходила при относительном пересыщении $\sigma_f = 0.012$. Поскольку одноходовые дислокации при разрешении данного снимка, составляющем ~ 20 нм, не демонстрируют полых ядер ($r' < 20$ нм), то из формулы (9) и закона $\sqrt{N}$, определяющего термодинамический предел существования макропеременной для конденсированного вещества (радиуса ядра) [25], следует, что предельное недосыщение σ'_0 для строительных частиц на элементарной ступени вблизи дислокации по модулю не превышает 0.012. Таким образом, для дислокаций с единичным вектором Бюргерса критерий (11) при выращивании данного кристалла был преодолен, чего нельзя сказать о двух- и трехходовых дислокациях, расположенных в пределах кадра.

Если пакет ступеней образован вектором Бюргерса h_0 , то, учитывая естественное ограничение угловой скорости вращения элементарной ступени из раскрытого пакета вектора Бюргерса при выходе на плоскую квазиравновесную грань [11], получим параметр рельефа

$$\mu_2 = \frac{2\pi r_2 h_0}{b^2} = \frac{2\pi h_0 E}{bkT\sigma_f}. \quad (13)$$

Таким образом, при равномерном чередовании элементарных ступеней на грани дислокационной пирамиды в режиме модели Ландау в формуле скорости роста (2) неизбежно появляется квадратичная зависимость от пересыщения раствора у поверхности грани:

$$v = \frac{\beta b k T}{2\pi\theta\mu_1 E(1-q)\tau_0} \sigma_f^2 = K\sigma_f^2. \quad (14)$$

Когда вектор Бюргерса составляет две элементарные ступени, то частота ступеней увеличивается вдвое (13), и вероятность присоединения строительных частиц к большему числу изломов и нормальная скорость роста возрастают в той же пропорции, что хорошо диагностируется при интерферометрических наблюдениях (рис. 2) [23].

Таким образом, после десорбции примесей на любом недеформированном участке грани вдали от дислокации, где существуют повороты единичных ступеней, радиус кривизны поворота строго соответствует радиусу двумерного зародыша (12) (рис. 3). Это обстоятельство благодаря процессам равновесной трансформации поверхности по Ландау обеспечивает сохранность стационарной, макроскопически плоской растущей грани.

ПРОБЛЕМА НЕЛИНЕЙНОСТИ КИНЕТИКИ РОСТА ГРАНИ

Наблюдения за ростом кристаллов приводят к хорошо известной нелинейной зависимости скорости роста от величины общего пересыщения в хорошо перемешиваемом растворе [11, 28, 23] (рис. 4). Обычно для анализа таких кинетических кривых неявно применяется линейная зависимость между пересыщениями раствора вдали от кристалла и у поверхности грани [11] во всем диапазоне пересыщений:

$$\sigma_f = \vartheta\sigma. \quad (15)$$

В рамках этой гипотезы (15) обсудим эмпирические данные (рис. 4). На начальном этапе зависимость скорости нормального роста грани от общего пересыщения раствора напоминает квадратичную (14), но с некоторого пересыщения ($\sigma > 0.06$) она явно становится линейной (рис. 4, направление для гексаэдра квасцов выделено пунктиром).

В классических теориях роста переход от нелинейной кинетики к линейной связывают с тем обстоятельством, что на чистой поверхности грани без присутствующих примесей длина свободного пробега адсорбированной строительной частицы становится больше среднего расстояния между ступенями [11]. Однако в рамках флуктуационной модели, опирающейся на макропроцессы, к аргументам, полученным на основе анализа динамики

частиц, обращаться некорректно. Кроме того, напомним, что поверхностная диффузия адсорбированных на грани кристалла строительных частиц происходит в моменты релаксации флуктуации свободной энергии, а согласно обсуждаемой в данной статье термодинамической флуктуационно-адсорбционной модели все процессы релаксации, включая поверхностную диффузию, уже учтены интегрально в выражении (2) [15]. Диффузия частиц на стадии равновесной трансформации ступеней по модели Ландау фактически не влияет на кинетику роста грани. Поэтому переход к линейной тенденции скорости роста с ростом пересыщения может быть обусловлен только макроскопической перестройкой рельефа грани, очевидно, связанной с нарушением макроскопического равновесного механизма равномерного чередования ступеней по Ландау. С ростом пересыщения параметр рельефа μ_2 , как следует из (13), уменьшается, и рано или поздно наступает предельный случай – исчезает его зависимость от пересыщения. Точнее, равновесная модель Ландау, использованная в рамках излагаемой теории, описывающая события отталкивания ступеней в определенной локально равновесной области, перестает работать. Следует признать, что граница применимости теории равномерных ступеней по шкале пересыщений пока не разработана, но то, что эта модель должна быть ограничена определенным диапазоном пересыщений, не вызывает сомнений.

Структурные изменения поверхности грани могут не проявляться визуально. Так, можно утверждать, что при критическом пересыщении 0.06 на грани гексаэдра квасцов пакет ступеней, обусловленный большим вектором Бюргерса, не успевает разделиться на элементарные ступени и непрерывно перемещается по поверхности дислокационной пирамиды до ее основания. Например, если вектор Бюргерса составляет четыре элементарных ступени, то пакет, выходящий из ядра дислокации, не превышает по высоте 1 нм. Поскольку разрешение лазерного интерферометра составляет 300 нм, то нарушение модели Ландау на интерферограмме будет незаметно (рис. 2, 4). Тем не менее переход к линейной зависимости скорости роста от пересыщения в большей степени свидетельствует о вступлении в силу нового макрофеномена (агрегации макроступеней), описанного в [11].

Обратим внимание еще на одно важное обстоятельство, вытекающее из флуктуационной модели. Макроступени локально создают большую плотность изломов. Нетрудно понять, что локального значения избытка свободной энергии при флуктуации, зависящей только от температуры системы, может оказаться недостаточно для десорбции примесей со всех активных центров локального участка крупной макроступени, что будет способствовать торможению тангенциальной скорости

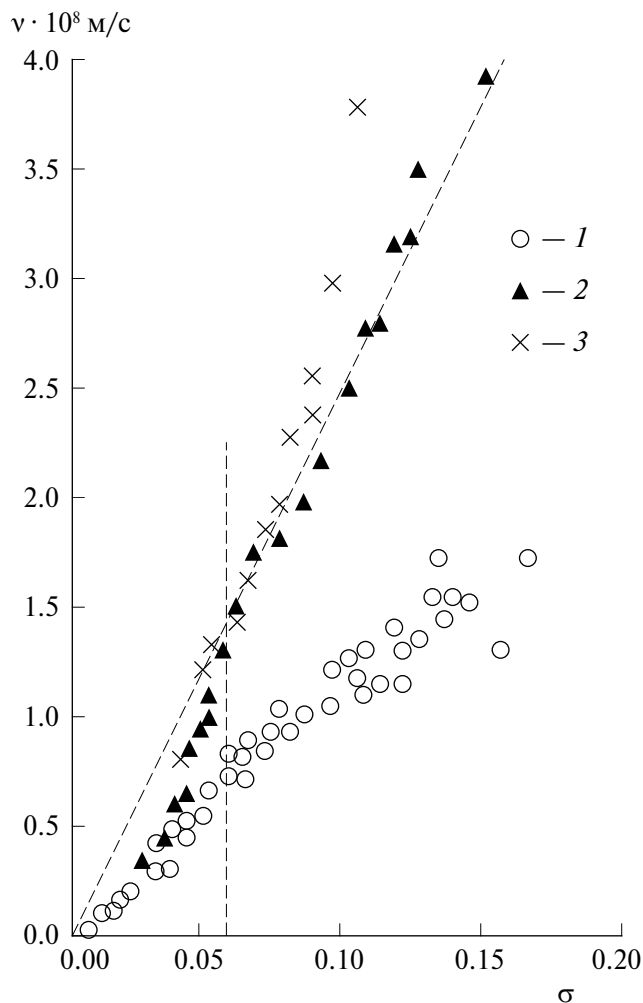


Рис. 4. Кинетика роста граней кристалла алюмо-калиевых квасцов в водном растворе при активном перемешивании, полученная с помощью интерферометра Майкельсона [23]. $T = 20^\circ\text{C}$. Грани простых форм: 1 – {111}, 2 – {100}, 3 – {110}.

распространения макроступени. Поэтому в области макроступени термодинамический параметр μ_2 приближается к постоянной эффективной величине, определяемой формой макроступени, и перестает зависеть от пересыщения. В этой обстановке нормальная скорость роста грани начинает увеличиваться линейно с пересыщением σ_j , формула (2) (рис. 4). Заметим, что для граней разных простых кристаллографических форм переход к линейному закону (2) происходит при различных пересыщениях.

Таким образом, при дислокационном росте грани кристалла на термодинамическом уровне описания выявляются разные независимые значения относительных изменений концентрации раствора, имеющие смысл термодинамических

сил, управляющих различными процессами в ходе роста грани. Пока в неравновесных условиях взаимодействия грани кристалла с окружающей средой в небольшой области вблизи выхода винтовой дислокации выполняется условие (11), будет существовать полое ядро, размеры которого зависят от вектора Бюргерса линейного дефекта (рис. 3).

При этом критическая кривизна элементарной ступени, определяющая индексы грани дислокационной пирамиды, формируется в областях, не связанных с ядром дислокации. Движущей силой процесса формирования рельефа грани и ее роста становится пересыщение раствора σ_f . Взаимосвязь между σ'_0 и σ_f иллюстрируется появлением или исчезновением полого ядра винтовой дислокации (11).

Но в объеме раствора существует третье значение пересыщения σ . Заметим, что пересыщения σ_f и σ во всем диапазоне пересыщений не связаны линейной зависимостью (15) даже при активном перемешивании раствора. Поэтому для эмпирической зависимости, приведенной на рис. 4, нельзя построить единое теоретическое уравнение.

Предполагая, что все строительное вещество, диффузионно поступающее через вязкий, ньютоновский пограничный слой к растущей грани кристалла, откладывается на его поверхности, получим для стационарной скорости роста грани граничное условие:

$$v = \frac{D}{\rho} \frac{dc_f}{dx}, \quad (16)$$

где D — коэффициент диффузии строительного вещества в растворе, ρ — плотность кристалла, dc_f/dx — нормальный градиент концентрации строительного вещества в растворе на контакте с поверхностью грани.

Из выражений (14) и (16) в линейном приближении ламинарного пограничного слоя получим связь между пересыщениями:

$$\sigma_f = \frac{1}{2\omega} (\sqrt{4\omega\sigma + 1} - 1), \quad (17)$$

где $\omega = (K\rho\delta)/(Dc_0)$ — безразмерный параметр, δ — толщина линейного пограничного слоя. Подчеркнем, что режим роста грани можно определить не значением пересыщения, а величиной параметра ω . При малых ω режим роста грани тяготеет к кинетическому, тогда $\sigma_f \rightarrow \sigma$, а при больших — к диффузионному ($\sigma_f \rightarrow \sqrt{\sigma/\omega}$). Однако из данных, приведенных на рис. 4, сложно установить значение параметра ω . В общем виде нелинейный участок эмпирической закономерности на рис. 4 можно аппроксимировать сложным выражением, которое получается комбинацией уравнений (14) и (17).

Иная ситуация развивается в области пересыщений $0.06 < \sigma < 0.15$ (рис. 4). На основании формул (2) и (16) для макроступенчатого рельефа нетрудно вывести выражение (15), и режим роста на этом участке всегда будет определяться только значением постоянного коэффициента ϑ , который легко установить эмпирически.

ЛИНЕЙНЫЙ РЕЖИМ ОНЗАГЕРА

При малых пересыщениях в описанной выше макроскопической, неравновесной модели роста при движении системы к термодинамическому равновесию важной проблемой становится обоснование линейного режима Онзагера. В квазистационарном режиме существования открытой термодинамической системы при уменьшении отклонения от равновесия любой термодинамический поток должен выражаться как линейная комбинация всех термодинамических сил [13]. В простейшем виде должна проявляться линейная связь между сопряженными термодинамическими силой (F) и потоком (J).

Рассмотрим неравновесную термодинамическую систему, включающую в себя участок поверхности одной из граней дислокационной пирамиды в масштабе 0.1 мм и тонкий прилегающий к ней слой раствора, который будем считать однородным. В такой открытой системе в масштабе элементарного времени стационарного процесса [15] ограничимся только ростом кристалла. Поэтому термодинамическим потоком является вектор скорости роста $\mathbf{v} = v\mathbf{n}_f$, направленный по нормали к грани пирамиды.

При скалярной природе энтропии термодинамической силой тоже должен быть вектор. Это правило следует не только из векторной алгебры, но и отражает принцип симметрии в термодинамике, связанный с именем И. Пригожина [13]. Поэтому на роль термодинамической силы не подходит скалярная величина разности химических потенциалов строительного вещества в растворе и кристалле, выражаемая общим пересыщением раствора — σ . Термодинамической силой может быть вектор перепада химического потенциала строительного вещества в однородном растворе, прилегающем к данной растущей грани, и кристалле. При малых пересыщениях его можно преобразовать к виду $\mathbf{F}_f = R\rho\sigma_f\mathbf{n}_f$, где R — газовая постоянная, ρ — плотность кристалла, $\mathbf{n}_f$ — единичный вектор нормали к грани дислокационной пирамиды. Тогда линейный режим Онзагера можно выразить формулой

$$\mathbf{J}_f = \mathbf{v} = L\mathbf{F}_f, \quad (18)$$

где с учетом выражения (2) получим $L = (\beta h_0)/[R\rho\vartheta\mu_1\mu_2(1-q)\tau]$ — скалярный кинетический

коэффициент Онзагера. Таким образом, согласно теории Онзагера при уменьшении пересыщения кинетический коэффициент должен стремиться к константе. Но опытные данные (рис. 4) и выражения (14) и (17), казалось бы, этому противоречат. Проблема заключается в морфологическом параметре μ_2 , который зависит от пересыщения.

Грани пирамиды, образованной более активной дислокацией (рис. 2, черная стрелка), представляют собой простую кристаллографическую форму тетрагонтриоктаэдра с индексами Миллера {45.45.46}, и эшелон элементарных ступеней при падении пересыщения будет неизбежно увеличивать индексы Миллера. Таким образом, выделенная термодинамическая система движется не только поступательно, но и испытывает поворот. Поэтому проверить условия линейного режима Онзагера для такой движущейся системы в широком диапазоне пересыщений затруднительно.

Тем не менее можно убедиться, что при предельном переходе к равновесию, когда термодинамические поток и сила устремляются к нулю, кинетический коэффициент L стремится к постоянной величине. Согласно (12) в равновесии дислокационная спираль за пределами ядра дислокации должна выпрямляться в единичную линейную ступень (табл. 2). Если кристалл находится в гравитационном поле Земли, то наклонная грань кристалла должна разбиваться на блоки с размером между ними l , не превышающим 1–2 см [29]. Поэтому при наличии дислокации в пределах такого блочного участка грани естественно возникает ограничение для морфологического параметра $\mu_2 \leq l/b$. Тогда кинетический коэффициент Онзагера будет стремиться к малой, но постоянной величине. Это обстоятельство, тесно связанное с гравитацией, служит доказательством перехода к линейному режиму Онзагера при бесконечно малых пересыщениях.

В этих условиях локальная плотность производства энтропии для обсуждаемой микроскопической термодинамической системы выражается квадратичной зависимостью от пересыщения раствора у поверхности грани:

$$P_S = \mathbf{J}_f \mathbf{F}_f = L |F|_f^2 = LR^2 \rho^2 \sigma_f^2. \quad (19)$$

Для данной микросистемы модуль термодинамической силы, определяющей нормальную скорость роста участка грани кристалла, составляет только часть той общепринятой “движущей силы кристаллизации”, под которой обычно понимают разность химических потенциалов строительного вещества в растворе и кристалле, и, соответственно, среднее макроскопическое пересыщение раствора — σ .

Рассмотрим другую термодинамическую систему, включающую в себя макроскопический участок поверхности грани площадью $\Pi_0 \approx 1 \text{ см}^2$ (рис. 2)

и пограничный слой раствора при нормальных условиях толщиной $\sim 0.5 \text{ мм}$ [30]. При обсуждении условий линейного режима Онзагера кроме процесса присоединения строительных частиц к грани следует учитывать транспорт вещества через пограничный слой. Сопряженной термодинамической силой для диффузионного потока вещества (вектора) служит средний градиент химического потенциала (градиент концентрации) в пограничном слое у поверхности кристалла.

Скалярное произведение транспортных векторов термодинамической силы и потока дает дополнительное слагаемое в производство энтропии. Средняя плотность производства энтропии на площади Π_0 при переходе к ламинарному режиму движения раствора вдоль грани и с учетом двух процессов при интегрировании определяется простым выражением [30]:

$$\frac{1}{\Pi_0} \frac{d_i S}{dt} = R \rho \ln \frac{c_s}{c_0} v, \quad (20)$$

где $\ln(c_s/c_0) \approx \sigma$ — пересыщение раствора вдали от грани кристалла за пределами пограничного слоя. На выделенной площади грани кристалла могут располагаться несколько дислокационных пирамид, и средняя скорость роста грани будет зависеть от обобщенных значений морфологических параметров $\mu_{1,2}$, которые при движении к равновесию стремятся к постоянным значениям по описанным выше причинам. Напомним, что μ_1 зависит от температуры и химического состава термодинамической системы, но не от пересыщения. Тогда вновь реализуется линейный режим неравновесного стационарного роста и выводится квадратичная зависимость плотности производства энтропии от общего пересыщения раствора:

$$\frac{1}{\Pi_0} \frac{d_i S}{dt} = \frac{v^2}{L} = LR^2 \rho^2 \sigma^2, \quad (21)$$

В отличие от (19) в данном случае обобщенная термодинамическая сила выражается через общее пересыщение раствора $\mathbf{F} = R \rho \sigma \mathbf{n}$ и сопряжена с макроскопической усредненной по большой площади грани нормальной скоростью роста грани (111) (рис. 2) $\mathbf{v} = v \mathbf{n}$. Эта сила учитывает не только встраивание строительных частиц в структуру грани, но и их диффузию через пограничный слой раствора. Только в таком, феноменологическом, интегральном случае появляется возможность оперирования традиционным значением пересыщения раствора, легко измеряемого любым нелокальным методом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В соответствии с целью работы показано, как во флуктуационной теории роста кристалла,

охватывающей широкий диапазон масштабов, тесно взаимосвязаны многочисленные равновесные и неравновесные подходы к описанию отдельных процессов и явлений. Осуществление этих переходов значительно облегчает отсутствие эффекта памяти у случайного процесса термодинамических флуктуаций, приводящего к самопроизвольному росту энтропии в замкнутой системе или достижению минимума принуждения в открытой системе.

При малых пересыщениях в модели дислокационного роста появляются два типа двумерных зародышей на поверхности грани, а также неустрашимые транспортные явления в среде при росте макрокристалла, которые создают условия для использования трех различных значений пересыщения (недосыщения) раствора, управляющих физическими явлениями, сопровождающими рост кристалла.

Важно подчеркнуть, что во флуктуационной модели вследствие принятого элементарного масштаба времени не возникает необходимости привлекать молекулярно-кинетические процессы движения отдельных строительных частиц в объеме раствора и по поверхности грани. Поэтому нельзя считать корректным сравнение аргументов обсуждаемой флуктуационной модели и классической теории Бартона—Кабреры—Франка [9].

Показано, что линейный режим Онзагера неравновесного роста реализуется на двух уровнях термодинамических масштабов вблизи перехода к равновесию — на границе применимости термодинамики и на феноменологическом макроуровне. Условия реализации линейного режима с учетом всех перекрестных эффектов в данной работе не показаны по той причине, что перекрестные процессы — рассеяние теплоты кристаллизации, теплоты диффузии и гравитационный эффект роста [29, 30] — дают вклады в производство энтропии, на порядки меньшие, чем основные описанные процессы.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН (№ АААА-А17-117121270036-7).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rakin V.I.* // Crystallography Reports. 2016. V. 61. № 3. P. 517.
<https://doi.org/10.1134/S1063774516020152>
2. *Пискунова Н.Н.* // Зап. Рос. минерал. о-ва. 2022. Ч. 151. № 5. С. 112.
<https://doi.org/10.31857/S0869605522050069>
3. *Рашкович Л.Н., Петрова Е.В., Шустин О.А., Черневич Т.Г.* // ФТТ. 2003. Т. 45. № 2. С. 377.
4. *Бор Н.* Атомная физика и человеческое познание. М.: ИЛ, 1961. 151 с.
5. *Ракин В.И.* // Crystallography Reports. 2023. V. 68. № 2. P. 329.
<https://doi.org/10.1134/S106377452302013X>
6. *Пригожин И.* Введение в термодинамику необратимых процессов. М.: ИЛ, 1960. 128 с.
7. *Больцман Л.* Избранные труды. М.: Наука, 1984. 590 с.
8. *Кэрролл Ш.* Вечность. В поисках окончательной теории времени. СПб.: Питер, 2016. 512 с.
9. *Burton W.K., Cabrera N., Frank F.C.* // Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. 1951. V. 243 (866). P. 299.
<https://doi.org/10.1098/rsta.1951.0006>
10. *Rakin V.I.* // Crystallography Reports. 2022. V. 67. № 2. P. 294.
<https://doi.org/10.1134/S1063774522020122>
11. *Чернов А.А., Гиваргизов Е.И., Багдасаров Х.С. и др.* Современная кристаллография (в 4 томах). Образование кристаллов. М.: Наука, 1980. Т. 3. 408 с.
12. *Stiller W.* Arrhenius Equation and Non-equilibrium Kinetics: 100 Years Arrhenius Equation. Leipzig: Publisher BSB Teubner B.G., 1989. 160 p.
13. *Пригожин И., Конденуди Д.* Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур. М.: Мир. 2002. 461 с.
14. *Rakin V.I.* Crystallography Reports. 2023. V. 68. № 2. P. 329.
<https://doi.org/10.1134/S106377452302013X>
15. *Rakin V.I.* // Crystallography Reports. 2022. V. 67. № 7. P. 1259.
<https://doi.org/10.1134/S1063774522070252>
16. *Ландау Л.Д.* О равновесной форме кристаллов: Сборник, посвященный семидесятилетию академика А.Ф. Иоффе. М.: Наука, 1950. 44 с.
17. *Венцель Е.С.* Теория вероятностей: Учеб. для вузов. 7-е изд. М.: Высш. шк., 2001. 575 с.
18. *Гнеденко Б.В.* Курс теории вероятностей. М.: Едиториал УРСС, 2005. 448 с.
19. *Хинчин А.Я.* Предельные теоремы для сумм независимых случайных величин. М.; Л: ОНТИ НКТП СССР, 1938. 116 с.
20. *Frank F.C.* // Acta Cryst. 1951. V. 4. P. 497.
21. *Cabrera N., Levine M.M.* // Philos. Mag. 1956. V. 1. № 5. P. 450.
<https://doi.org/10.1080/14786435608238124>
22. *De Yoreo J.J., Land T.A., Lee J.D.* // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 78. № 23. P. 4462.
23. *Ракин В.И.* Пространственные неоднородности в кристаллообразующей системе. Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 2003. 370 с.
24. *Hottenhuis M.H.J., Lucasius C.B.* // J. Cryst. Growth. 1989. V. 94. № 3. P. 708.

25. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. Ч. 1. (сер. "Теоретическая физика". Т. 5.). М.: Наука, 1976. 584 с.
26. Gilmer G.H., Ghez R., Cabrera N. // J. Cryst. Growth. 1971. V. 15. P. 79.
[https://doi.org/10.1016/0022-0248\(71\)90027-3](https://doi.org/10.1016/0022-0248(71)90027-3)
27. Van Der Erden J.P. // J. Cryst. Growth. 1982. V. 56. P. 174.
[https://doi.org/10.1016/0022-0248\(82\)90027-6](https://doi.org/10.1016/0022-0248(82)90027-6)
28. Трейвус Е.Б. // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. 1989. № 3. С. 91.
29. Rakin V.I. // Crystallography Reports. 2022. V. 67. № 2. P. 286.
<https://doi.org/10.1134/S1063774522020110>
30. Rakin V.I. // Crystallography Reports. 2020. V. 65. № 6. P. 1051.
<https://doi.org/10.1134/S1063774520060309>

TRANSITIONS BETWEEN EQUILIBRIUM AND NONEQUILIBRIUM PHENOMENA IN THE DESCRIPTION OF CRYSTAL GROWTH

V. I. Rakin*

Institute of Geology FRC Komi SC UB RAS, 54 Pervomaiskaya str., 167982 Syktyvkar, Russia

**e-mail: rakin@geo.komisc.ru*

Abstract. The close intertwining of equilibrium and nonequilibrium thermodynamic representations and transitions between the two limiting principles of thermodynamics: the second beginning and the principle of least coercion (minimum entropy production in the stationary regime) constitute the main content of phenomenological theories of crystal growth. The difference of basic postulates of two sections of thermodynamics forces to discuss problems of reversibility and irreversibility of time, scales of observed phenomena and rules of conjugation of thermodynamic forces and flows in theories of crystal growth. A variant of the solution of some conjugation problems is shown on the example of the fluctuation model of dislocation crystal growth, which is based on the stationary isothermal process of thermodynamic free energy fluctuations. In the case of the limiting mode of adsorption of impurities on the crystal face according to the Langmuir model, the free energy fluctuations possessing the absence of the memory effect allow us to identify three chemical potentials of building particles that determine the corresponding values of solution supersaturations realized at different scale levels at the growing crystal face containing a helical dislocation. The supersaturations control quasi-equilibrium and nonequilibrium thermodynamic processes that constitute a single dislocation mechanism of crystal growth.

К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ РОСТА КРИСТАЛЛОВ ЛАКТОЗЫ ИЗ ПЕРЕСЫЩЕННЫХ РАСТВОРОВ

© 2024 г. Е. А. Фиалкова¹, В. Б. Шевчук^{1,*}, А. И. Гнездилова¹, Ю. В. Виноградова¹, В. И. Баронов¹

¹Вологодская государственная молочнохозяйственная академия им. Н.В. Верещагина, Вологда, Россия

*E-mail: vshevchuk@list.ru

Поступила в редакцию 07.02.2024 г.

После доработки 11.02.2024 г.

Принята к публикации 30.03.2024 г.

Представлено обоснование существования зон кавитации на гранях растущего кристалла лактозы и ее движущей роли в процессе роста кристалла. Показано, что наиболее благоприятные условия для преобразования растворенной лактозы в кристаллическую форму создаются вокруг ребер кристалла в зонах фазового перехода. Рассчитан размер зоны фазового перехода кристаллизующегося вещества и сопоставлен с имеющимися данными о размере кристаллических зародышей. Получены значения радиуса зон кавитации, которые составили $r_2 \sim 7$ нм (для кристалла размером 60.5 мкм, при температуре 30°C и пересыщении 0.55) и $r_2 \sim 30$ нм (для кристалла размером 84 мкм, при температуре 50°C и пересыщении 1.88). Предложена математическая модель скорости роста кристалла лактозы в пересыщенном растворе. Обоснована возможность изучения механизмов кристаллизации и определения скорости роста кристаллов лактозы на основе теории динамического взаимодействия тел и жидкости А.Я. Миловича.

DOI: 10.31857/S0023476124040191, EDN: XBLCGF

ВВЕДЕНИЕ

Изучением процессов кристаллизации современная наука занимается более 100 лет. Первые теоретические представления о них были заложены на рубеже XVIII и XIX столетий. Уже тогда высказывались различные предположения о том, по какому механизму происходят возникновение и рост кристаллов [1].

Наиболее широкое распространение получила теория кристаллизации из растворов Гиббса, основанная на положении о термодинамическом равновесии [2]. Но некоторые выводы из положений этой теории не соответствуют результатам экспериментальных данных. Например, форма образующегося кристалла должна стремиться к минимуму свободной поверхностной энергии, т.е. к шару, однако габитус кристаллов характеризуется ярко выраженными гранями и ребрами. Кроме того, образование нового слоя на кристалле происходит при значительно меньшем пересыщении раствора, чем это необходимо согласно теории. Скорость роста кристаллов при малых пересыщениях растворов отличается от теоретически рассчитанной примерно в 10^{1400} раз [3]. В связи с этим представляет интерес теоретическое обоснование образования ребер на поверхности кристалла, а также влияния

пересыщения раствора его температуры и некоторых других физических параметров веществ, образующихся в процессе кристаллизации, на скорость роста кристалла.

Развитие альтернативных теорий кристаллизации, в частности теорий ориентированного сращивания кристаллов, связано прежде всего с эмпирическими наблюдениями за процессом роста кристаллов [1, 4, 5]. Эти теории получили признание с появлением многочисленных подтверждающих их экспериментальных исследований. Но, к сожалению, и они не отвечают на ряд вопросов о механизме роста кристаллов. Например, они не дают количественной зависимости скорости роста кристалла от степени пересыщения раствора и его температуры [6–8]. В настоящее время нет единой теории, полностью описывающей многообразие процесса кристаллизации, которая объясняла бы механизм регулярного присоединения монокристаллических частиц как условие постройки совершенных кристаллов [5, 9].

Поскольку рост кристалла происходит за счет присоединения к нему растворенного вещества, то логично предположить, что характер движения раствора вокруг кристалла оказывает существенное влияние на процесс кристаллизации. Кроме

того, температура раствора и размер растущего кристалла влияют как на гидродинамические потоки, так и на скорость роста кристалла. Согласно различным теориям зародышеобразования, а также эмпирическим исследованиям по изучению размеров кристаллических зародышей различных соединений их размер составляет от 0.22–0.36 нм до 0.1–1 мм [10–12]. В результате исследований кристаллизации лактозы получены данные о размере кристаллических зародышей, которые составляют от 0.89 до 3.4 нм [13, 14].

Я.Б. Зельдович, развивая идеи Гиббса, допускал появление в растворе в процессе кристаллизации областей разрыва жидкости, образующихся при отрицательных давлениях, — областей кавитации, в которых и происходит рост кристалла [15]. В этой связи возникает необходимость определения гидродинамических характеристик потока, обтекающего кристалл, обоснования существования зон кавитации, их размеров вблизи кристалла, сопоставления размера этих зон с эмпирическими данными о размере кристаллических зародышей лактозы, присоединяющихся к кристаллу [13, 14].

Цель работы — теоретическое обоснование механизма и скорости роста кристаллов лактозы в пересыщенном растворе на основе теории динамического взаимодействия тел и жидкости.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ЭКСПЕРИМЕНТА

Если рассматривать гидродинамические потоки вблизи кристалла с точки зрения теории динамического взаимодействия тел и жидкости, то поле линий хода жидкостного потока, обтекающего твердое тело, аналогично полю магнитных линий, возникающих под действием электромагнита [16, 17]. На боковой поверхности обтекаемого тела возникают вихри, которые визуальнo наблюдаются при многочисленных экспериментах, при этом они не учитываются теорией пограничного слоя. Отметим, что Прандтль, основатель теории пограничного слоя жидкости, обтекающей тело, развивая свою теорию, пришел к выводу, что при обтекании жидкостью тел малой протяженности возникают завихрения потока [18].

В качестве объекта исследования рассмотрим рост кристаллов лактозы в пересыщенном водном растворе.

Впервые морфология кристаллической лактозы была описана в конце XIX в. Шабусом, впоследствии Вульфом, Траубе и Гротом. Кристалл лактозы описан как моноклинный клиновидный. Полностью сформированный кристалл лактозы имеет одну двойную ось, проходящую через основание и вершину. Поскольку кристалл имеет очень

низкий порядок симметрии, у него отсутствуют центр и плоскости симметрии. Он имеет трапециевидные боковые грани, ромбические вершину и нижнюю часть, а также скошенные грани у основания и вершины, придающие кристаллу отчетливый вид “томагавка” [19, 20].

Размер элементарной ячейки кристаллической структуры лактозы в направлениях трех перпендикулярных осей составляет $\sim 0.7982 \times 2.1562 \times 0.4824$ нм. Эти данные получены методом дифракции рентгеновских лучей [21].

На ранних стадиях своего развития кристаллы лактозы выглядят как очень тонкие пластины трапециевидальной формы. Эти усеченные треугольники увеличиваются в площади и утолщаются, демонстрируя ромбовидное основание, параллельное едва заметной ромбовидной поверхности на вершине. По мере роста кристаллов их основание начинает скашиваться, а позже вершина также приобретает скошенную форму. На полной стадии развития кристалл имеет 10 граней. Шесть сторон имеют трапециевидальную форму, а основание и вершина — ромбическую. Во многих кристаллах угол скосов таков, что, по-видимому, отсутствуют грани основания и вершины [19].

Особенностью кристаллизации лактозы является то, что в зависимости от условий протекания этого процесса, а именно, пересыщения, температуры, наличия примесей в растворе, меняются темпы роста различных граней кристалла. Таким образом кристалл лактозы приобретает различные формы: это может быть традиционный “томагавк” либо ромбовидная пластина, игольчатая форма, пирамида или призма [19, 22–30].

Одной из наиболее распространенных форм развитого кристалла лактозы является “томагавк” (рис. 1). При этом соотношение сторон в нем соответствует параметрам: $a:b:c = 1:0.62:0.2$. Наиболее толстая сторона кристалла, являющаяся основанием треугольника в сечении, составляет $1/5$ часть от его определяющего размера [19, 31]. Тогда в основании $b = 0.62a$, а $c = 0.2a$.

Для упрощения математического анализа гидродинамического взаимодействия кристалла с окружающим его раствором перейдем от реальной формы кристалла к его упрощенной геометрической модели в форме прямоугольного параллелепипеда с соотношением размеров: $a:b:h = 1:0.62:0.1$. Будем считать что в процессе роста кристалла при постоянном пересыщении раствора увеличение грани a соответствует приросту грани $(0\bar{1}0)$ реального кристалла (рис. 1а).

Если рассматривать кристалл лактозы в пересыщенном растворе, то скорость движения раствора относительно кристалла v_0 обусловлена скоростью ловиц–вульфского концентрационного потока, v_0 , движущей силой которого является градиент

где k — коэффициент, учитывающий особенности формирования концентрационного потока; $\rho_{\text{нас}}$ — плотность насыщенного раствора, кг/м^3 ; ϕ_n — коэффициент формы (для пластинчатой формы $\phi_n = 0.43$); $d_{\text{экв}}$ — эквивалентный диаметр кристалла, м ; ρ_k — плотность кристалла, кг/м^3 ; $\rho_{\text{ж}}$ — плотность раствора, кг/м^3 ; g — ускорение свободного падения, м/с^2 ; $\mu_{\text{ж}}$ — динамическая вязкость раствора, $\text{Па}\cdot\text{с}$; h — толщина кристалла, м .

Если рассматривать кристалл как пластину, имеющую малую толщину, обтекаемую потоком жидкости со скоростью v_0 в направлении оси Y (рис. 2), то согласно теории динамического взаимодействия тел и жидкости [18] на ее краях будут образовываться вихревые шнуры O_1 и O_2 конечных размеров. Окружная скорость потока в вихревых шнурах обратно пропорциональна расстоянию до оси этих вихревых шнуров, проходящих через точки A и B . Поэтому теоретически при приближении к оси вихревого шнура скорость потока неограниченно возрастает, при этом статическое давление теоретически может падать до отрицательных значений и образования зон кавитации, что создает условия, согласно [15], для возникновения кристаллических зародышей.

Поскольку часть потока жидкости шириной a не может протекать сквозь пластину, масса жидкости ($v_0 a \rho$) вынуждена обтекать ее снаружи, проходя мимо ее краев A и B , вследствие чего должны появиться вихревые шнуры O_1 и O_2 , параллельные между собой и вращающиеся в противоположных направлениях (рис. 2). Таким образом, скорость потока жидкости вокруг пластины складывается из суммы скоростей прямолинейного движения жидкости вдоль оси Y с постоянной скоростью v_0 и скоростью ω вихревых потоков O_1 и O_2 . Окружная скорость потока в каждой точке вихревого шнура обратно пропорциональна расстоянию до соответствующего центра вихря A или B . Тогда связь между полярными и декартовыми координатами в точках A и B имеет вид

$$l_1 = \sqrt{y^2 + \Delta x^2}, \quad l_2 = \sqrt{y^2 + (a - \Delta x)^2}. \quad (2)$$

Проекции скорости частицы m на оси X и Y :

$$v_x = C \left(\frac{y}{l_2^2} - \frac{y}{l_1^2} \right), \quad v_y = C \left(\frac{\Delta x}{l_1^2} + \frac{a - \Delta x}{l_2^2} \right) - v_0, \quad (3)$$

где C — постоянная, характеризующая напряжение вихревых шнуров [18].

Если рассматриваемая точка m приближается к одному из центров вихрей (например, $l_1 \ll l_2$), то ее окружная скорость будет определяться соответствующим вихрем (в частности, вихрем с центром в точке A). Тогда (3) примет вид

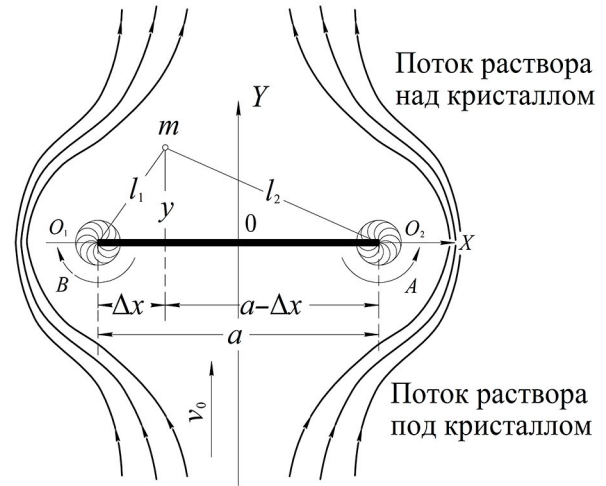


Рис. 2. Поток пересыщенного раствора, обтекающий свободно падающий кристалл [18]: X, Y — оси координат, A и B — центры вихревых шнуров, l_1 и l_2 — радиальные координаты расположения точки m , x и y — декартовы координаты точки m , O_1 и O_2 — вихревые потоки, v_0 — скорость движения жидкой среды.

$$v_x = C \cdot \left(-\frac{y}{l_1^2} \right), \quad v_y = C \cdot \left(\frac{\Delta x}{l_1^2} \right). \quad (4)$$

Для того чтобы выполнялось условие перемещения краев пластины со скоростью v_0 , необходимо выполнение условия $C = av_0$. Тогда скорость потока вокруг точки A :

$$w = \sqrt{v_x^2 + v_y^2} = \frac{av_0}{l_1}. \quad (5)$$

Путем аналогичных рассуждений получим скорость вихревого потока на радиусе l_2 . Поскольку вихревые потоки симметричны, заменим l_1 и l_2 на r . После преобразования будем иметь скорость вихревого потока:

$$w = \frac{av_0}{r}. \quad (6)$$

Как видно из формулы (6), скорость потока увеличивается по мере уменьшения радиуса вихревого потока r . При увеличении скорости потока растет динамическое давление, при этом статическое давление падает. На радиусе r_2 оно достигает давления насыщения, а на радиусе r_1 — нулевого значения.

Следовательно, часть кольцевого потока, ограниченная радиусом r_1 и r_2 , является областью, в которой происходит фазовый переход водной фазы раствора в парообразное состояние и частично в твердое состояние, сопровождающееся явлением сублимации. Это те зоны разрыва, или кавитации,

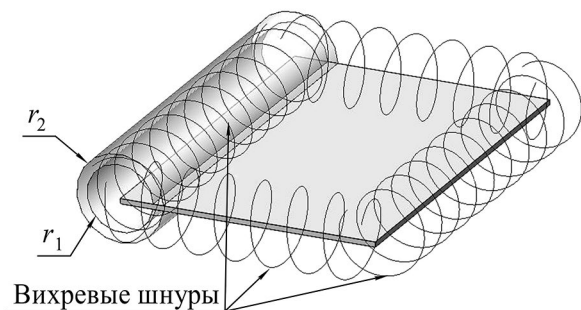


Рис. 3. Вихревые шнуры, возникающие в результате обтекания пластины (кристалла) жидкостью.

о существовании которых высказывал предположение Я.Б. Зельдович. Пересыщение кристаллизующегося вещества в этих зонах мгновенно возрастает и происходит его спонтанная кристаллизация в виде отдельных зародышей.

Рассмотрим часть потока на расстоянии $r = r_2$ от его оси, где давление за счет большой скорости окружающего потока стремится к давлению насыщения (рис. 3). Для достижения давления насыщения $P_{\text{нп}}$ скорость потока ω_2 должна составлять

$$\omega_2 = \sqrt{\frac{2 \cdot (10^5 - P_{\text{нп}})}{\rho_{\text{ж}}}}, \text{ м/с,} \quad (7)$$

где $P_{\text{нп}}$ — давление насыщенного пара при температуре на 10°C ниже температуры кристаллизата [32].

При этом давлении начинается процесс парообразования, вода начинает испаряться, концентрация раствора — повышаться, и возникают благоприятные условия для образования зародышей кристаллов. Далее при приближении к оси вихря скорость потока увеличивается, давление падает (теоретически) до достижения нулевого значения. В этой области возникают более благоприятные условия для образования зародышей кристаллов, так как при давлении 613.2 Па начнется процесс сублимации и оставшаяся влага вместе с кристаллизующимся веществом перейдет в твердое состояние. Для достижения нулевого значения давления скорость потока ω_1 на радиусе r_1 (рис. 3) должна составлять

$$\omega_1 = \sqrt{\frac{2 \cdot 10^5}{\rho_{\text{ж}}}}. \quad (8)$$

Определим радиус начала области фазового перехода r_2 и нулевого давления r_1 вокруг оси вихревого шнура. Для этого приравняем (6) и (7), а также (6) и (8), заменяя r в (6) на r_2 и r_1 . После преобразований получим выражения для r_1 , r_2 и Δr :

$$r_1 = \frac{av_0}{\sqrt{\frac{2 \cdot 10^5}{\rho_{\text{ж}}}}}, \quad r_2 = \frac{av_0}{\sqrt{\frac{2 \cdot (10^5 - P_{\text{нп}})}{\rho_{\text{ж}}}}}, \quad \Delta r = r_2 - r_1. \quad (9)$$

Объем парожидкостной и частично сублимирующей среды с включенными в нее зародышами кристаллов, протекающий через слой фазового перехода вокруг условного кристалла в единицу времени Q , можно определить из зависимости

$$Q = 2(a + b)\Delta r\omega_c, \quad (10)$$

где ω_c — скорость потока в слое фазового перехода, м/с.

Поскольку плотность пара во много раз меньше плотности жидкости и твердых включений, состоящих из пористых сублимирующих частиц замерзшей жидкости и зародышей, расход потока через зону фазового перехода будет определяться только расходом паровой фазы. Допустим, что при прохождении через зону фазового перехода вся вода, содержащаяся в растворе, испарится. Тогда расход пара M , протекающего через пограничный слой, составит

$$M = Q\rho_{\text{нп}}. \quad (11)$$

Будем считать, что лактоза, создающая пересыщение раствора, проходящего через слой фазового перехода, кристаллизуется. Тогда объем лактозы $\Delta V_{\text{к}}$, кристаллизующейся в единицу времени, составит

$$\Delta V_{\text{к}} = \frac{M \cdot \Delta c}{\rho_{\text{к}}}, \quad (12)$$

где Δc — абсолютное пересыщение лактозы в растворе, кг/1кг H_2O .

Таким образом, можно рассчитать прирост в единицу времени каждой грани кристалла в отдельности. Если перейти к реальному кристаллу (рис. 1а), в направлении наибольшей оси (010) он составит

$$\frac{\Delta a}{\Delta t} = \frac{\Delta V_{\text{к}}}{3bh}. \quad (13)$$

Как известно, не все зародыши кристаллов оседают на поверхности растущего кристалла. Многочисленные эксперименты, описанные в [33, 39], показывают, что часть зародышей, образованных в приграничной области, смывается с поверхности кристалла и уносится в раствор гидродинамическим или концентрационным потоком, где впоследствии растворяется или становится источником нового роста. Это явление усиливается

с увеличением температуры и степени пересыщения раствора [39]. Кроме того, траектория их движения может изменяться под действием центробежных и центростремительных сил, сил межмолекулярного взаимодействия, а также дальнедействующих “силовых” полей [3]. В частности, в [34–36] было обнаружено возникновение шлейфа мелких кристаллических зародышей за движущимся в пересыщенном растворе кристаллом. На основании сказанного выше введем в математическую модель поправочный коэффициент ζ , учитывающий частичные потери кристаллических зародышей, образующихся в зоне кавитации вихревого потока вокруг кристалла.

Последовательно заменяя ΔV_k из (12), M из (11), Q из (10), Δr из (9), ω_1 из (8), v_0 из (1) и преобразуя, получим выражение для скорости роста грани (010) кристалла в общем виде:

$$\frac{\Delta a}{\Delta t} = \xi \frac{2a(a+b)}{3bh\rho_k} \times \left(k\sqrt{gh(\rho_{\text{ж}} - \rho_{\text{нас}}) / \rho_{\text{ж}}} + \varphi_{\text{п}} \frac{d_{\text{экв}}^2 (\rho_k - \rho_{\text{ж}}) g}{18\mu_{\text{ж}}} \right) \times \left(\sqrt{\frac{2 \cdot 10^5}{2 \cdot (10^5 - P_{\text{нп}})}} - 1 \right) \rho_{\text{нп}} \Delta c. \quad (14)$$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рассматривая полученную математическую модель скорости роста отдельных граней и кристалла лактозы в пересыщенном растворе, можно отметить, что она увеличивается с увеличением пересыщения раствора и пропорциональна плотности насыщенных паров, образующихся в слое фазового перехода. В свою очередь, плотность и давление насыщенного пара и плотность раствора зависят от его температуры. Скорость роста кристалла увеличивается с увеличением его размеров и изменением направления роста, что также подтверждается многочисленными эмпирическими исследованиями [39, 40, 45].

В [30, 37, 38] получены экспериментальные данные о скорости роста кристаллов лактозы в процессе массовой кристаллизации при постоянном снижении пересыщения раствора, что в основном соответствует технологическим процессам кристаллизации. В этих исследованиях отсутствуют данные о скорости роста отдельных кристаллов лактозы в условиях постоянного пересыщения и температуры.

Представляют значительный интерес результаты экспериментальных исследований по изучению скорости роста отдельных граней кристаллов лактозы при различных постоянных температурах

и пересыщениях, выполненных в [39, 40]. Эксперимент заключался в следующем. Заранее подготовленный кристалл лактозы помещали в установку, представляющую собой кювету, состоящую из двух камер. Вода желаемой температуры перекачивалась через нижнюю камеру кюветы, чтобы поддерживать температуру постоянной в верхней камере, в которой находились перенасыщенный раствор и исследуемый кристалл. Скорость роста отдельных граней кристаллов лактозы определялась при 30, 40 и 50°C. Каждый опыт проводился при восьми различных пересыщениях от 0.55 до 2.33. Количество кристаллов, фиксированных при каждом пересыщении, было от 16 до 55. Общее количество кристаллов, фиксированных при каждой температуре, составляло не менее 240. Увеличение длины конкретной грани измерялось через определенные промежутки времени, скорость роста вычислялась как увеличение расстояния в направлении перпендикуляра к данной грани в минуту, рассчитанное с учетом углов между гранями.

Полученный в [39, 40] значительный объем эмпирических данных о скорости роста отдельных граней кристалла лактозы при постоянном пересыщении и температуре позволил сопоставить их с полученной математической моделью скорости роста (010) грани (14).

На рис. 4 представлены данные экспериментальных исследований зависимости скорости роста (010) грани кристалла лактозы от начального размера кристалла при различных пересыщениях при температуре 30°C [39]. Также приведены данные, полученные теоретически при учете того, что кристалл располагается на дне емкости, и массовые силы не приводят к его перемещению. Значение коэффициентов k и ζ , учитывающих особенности концентрационных потоков и потерь зародышей из зоны кавитации, зависят от условий проведения процесса кристаллизации. В первом приближении примем условно $k\zeta = 1$. Тогда (14) примет вид

$$\frac{\Delta a}{\Delta t} = \frac{2a(a+b)}{3bh\rho_k} \sqrt{gh(\rho_{\text{ж}} - \rho_{\text{нас}}) / \rho_{\text{ж}}} \times \left(\sqrt{\frac{2 \cdot 10^5}{2 \cdot (10^5 - P_{\text{нп}})}} - 1 \right) \rho_{\text{нп}} \Delta c. \quad (15)$$

Как видно из рис. 4, скорость роста кристаллов увеличивается с увеличением пересыщения раствора и начального размера кристалла. При этом наблюдается значительная дисперсия скоростей роста экспериментальных данных, что может быть связано с индивидуальными особенностями отдельных кристаллов, гидродинамическими условиями в которых они находятся, сложностью проведения эмпирического наблюдения и анализа данных, величиной выборки и другими факторами.

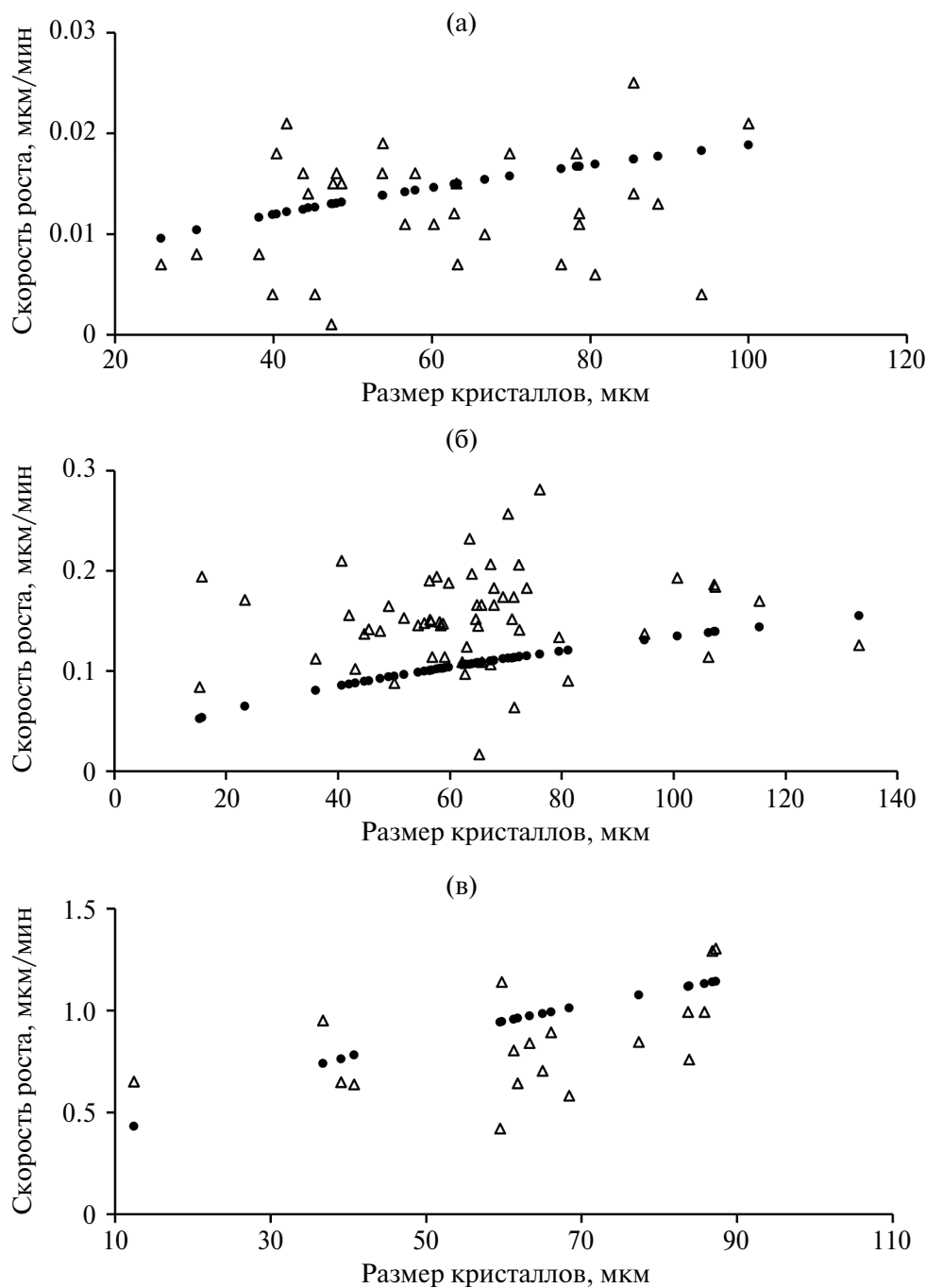


Рис. 4. Зависимость скорости роста кристаллов лактозы от его размера при температуре 30°C и пересыщении 0.55 (а), 1.29 (б) и 2.75 (в); Δ – опытные данные [39], • – теоретические данные (формула 15).

В свою очередь, предложенная математическая модель скорости роста, результаты которой также представлены на рис. 4, адекватно характеризует процесс роста кристалла лактозы в пересыщенном водном растворе и может быть использована для управления процессами кристаллизации.

На рис. 5 представлены литературные данные экспериментальных исследований зависимости

темпов роста кристалла лактозы от пересыщения при температуре 30°C в сравнении с предложенной математической моделью (на рисунке обозначены “+”) и построена линия, описывающая эту модель (сплошная линия).

Как видно из графиков (рис. 5), данные в значительной степени отличаются друг от друга. Это может быть связано с различием условий проведения

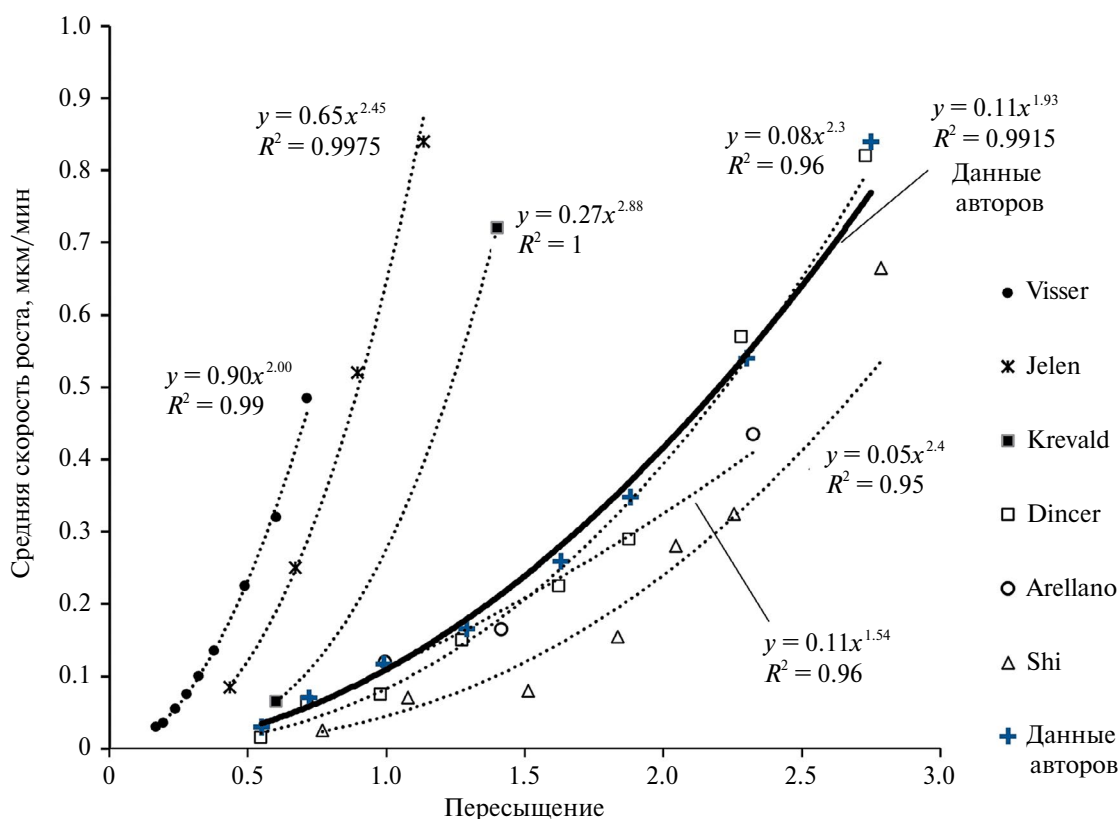


Рис. 5. Зависимость средней скорости роста кристаллов лактозы от пересыщения раствора при постоянной температуре 30°C [45].

экспериментов. Так, в [41] проводились исследования при спонтанной кристаллизации, в [42] эксперименты проводились с небольшими затравочными кристаллами (менее 100 мкм) в статическом растворе. В [20] и [43] использовались крупные кристаллы (1–2 мм) во вращающейся колбе, получены более высокие средние скорости роста. В [44] были получены схожие результаты, но в статической системе и с использованием безионного раствора лактозы. В настоящей работе для сравнения приведены расчетные данные по скорости роста среднего кристалла. При оценке размера среднего кристалла исходили из экспериментальных данных [45]. Поэтому полученные результаты (сплошная линия на рис. 5) практически совпадают с результатами [45], которые наиболее полно отражают процесс роста кристаллов лактозы. Для построения теоретической кривой рассчитывали средний размер кристалла из [45] при 30°C, а затем рассчитывали скорости роста среднего кристалла при каждом пересыщении.

Сопоставим размер зоны кавитации и разрыва потока с экспериментальными данными по размеру зародыша кристалла лактозы, взяв при этом за исходные данные для расчета результаты

экспериментов [39]: средний размер кристалла $a_1 = 60.5$, $a_2 = 84$ мкм при температуре кристаллизации $t_{k1} = 30$, $t_{k2} = 50^\circ\text{C}$ и пересыщении $\Delta c_1 = 0.55$, $\Delta c_2 = 1.88$ соответственно.

Тогда вся зона кавитации должна соответствовать условию $r < r_2$ (9):

$$r < r_2 \frac{av_0}{\sqrt{\frac{2 \cdot (10^5 - P_{\text{нп}})}{\rho_{\text{ж}}}}} \quad (16)$$

В результате решения данного уравнения получили значения радиуса зоны кавитации, который составил $r_2 \sim 7$ нм (для условий $a_1 = 60.5$ мкм, $t_{k1} = 30^\circ\text{C}$ и $\Delta c_1 = 0.55$) и $r_2 \sim 30$ нм (для условий $a_2 = 84$ мкм, $t_{k2} = 50^\circ\text{C}$ и $\Delta c_2 = 1.88$). Полученные данные не противоречат результатам экспериментальных исследований, которые показывают, что размер кристаллических зародышей лактозы находится в пределе $0.89 < l < 3.4$ нм [13, 14]. Поскольку $l < r_2$, это удовлетворяет условию зародышеобразования кристаллов лактозы в зоне кавитации такого размера и зародыши смогут служить источником роста маточного кристалла лактозы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате теоретического анализа механизма роста кристалла лактозы с учетом гидродинамических условий его роста показано, что наиболее благоприятные условия для преобразования растворенной лактозы в кристаллическую форму создаются вокруг ребер кристалла в зонах фазового перехода. Именно в этих зонах возникает кавитация и разрыв потока, как это предвидел Я.Б. Зельдович. Образованный около ребер поток кристаллических зародышей перемещается на поверхность кристалла. Механизм распределения зародышей по поверхности кристалла требует дополнительного изучения, так же как и сложная форма кристалла. Однако и при сложной форме кристалла именно его ребра провоцируют формирование зон фазового перехода.

Сравнение многочисленных экспериментальных данных, например [20, 43, 42], показывает, что крупные кристаллы растут значительно быстрее, чем мелкие (рис. 5). Если анализировать формулу (15), можно увидеть, что скорость роста кристалла пропорциональна корню квадратному из его линейного размера. Также рост пересыщения раствора увеличивает скорость роста кристалла, что отмечено в многочисленных исследованиях и представлено на рис. 4, 5. Анализ полученной в данной работе зависимости (15) показывает, что скорость роста пропорциональна пересыщению Δc . Однако пересыщение в неявном виде входит в зависимость скорости концентрационного потока (1), так как плотность раствора зависит от его пересыщения.

Характер движения раствора вокруг кристалла оказывает определяющее влияние на процесс кристаллизации. Кроме того, доказано, что температура раствора и размер растущего кристалла, хотя и в неявном виде, но влияют в первую очередь на гидродинамические и физические параметры потока в зоне фазового перехода и, как следствие, на скорость роста кристалла.

Развивая теоретические представления о механизме роста кристаллов лактозы в пересыщенных растворах на основе гидродинамических характеристик потока, обтекающего кристалл, получено обоснование существования зон кавитации, а сопоставление размера этих зон с эмпирическими данными о размере кристаллических зародышей лактозы, присоединяющихся к кристаллу, соответствует экспериментальным данным. Таким образом, теоретически обосновано высказанное Я.Б. Зельдовичем предположение об определяющей роли зон кавитации в процессе кристаллизации, в частности роста кристаллов лактозы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ivanov V.K., Fedorov P.P., Baranchikov A.E., Osiko V.V.* // Russ. Chem. Rev. 2014. V. 83. № 12.

2. *Гиббс Дж.В.* Термодинамические работы. М.; Л.: Гос. изд-во технико-теоретической литературы, 1950. 492 с.
3. *Асхабов А.М.* // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН. 2016. № 5. С. 13.
4. *Федоров Е.С.* // Природа. 1915. Т. 12. С. 1471.
5. *Юшкин Н.П.* Теория микроблочного роста кристаллов в природных гетерогенных растворах. Сыктывкар: Изд-во Ин-та геологии КФ АН СССР, 1971. 53 с.
6. *Фольмер М.* Кинетика образования новой фазы. М.: Наука, 1986. 208 с.
7. *Странский И.Н., Каишев Р.* // Успехи химии. 1939. Т. 21. № 4. С. 408.
8. *Шевчук В.Б.* Автореф. Исследование процесса массовой кристаллизации лактозы в сгущенных молочных консервах с сахаром. Дис. ... канд. техн. наук. Вологда. 2003.
9. *Rjabova A.E., Kirsanov V.V., Strizhko M.N. et al.* // Foods Raw Mater. 2013. V. 1. P. 66. <https://doi.org/10.12737/1559>
10. *Делоне Б.М.* // Успехи мат. наук. 1937. № 3. С. 16.
11. *Галиулин Р.В.* Кристаллографическая геометрия. М.: Наука, 1984. 135 с.
12. *Голубев В.Н.* // Вестник МГУ. География. 2013. № 3. С. 19.
13. *Гнездилова А.И., Перелыгин В.М.* Физико-химические основы мелассообразования и кристаллизации лактозы и сахарозы в водных растворах. Воронеж: Изд-во Воронеж. гос. ун-та, 2002. 96 с.
14. *Pisponen A., Mootse H., Poikalainen V. et al.* // Int. Dairy J. 2016. V. 61. P. 205. <https://doi.org/10.1016/j.idairyj.2016.06.006>
15. *Зельдович Я.Б.* Избранные труды. Химическая физика и гидродинамика. М.: Наука, 1984. 374 с.
16. *Гнатенко А.Г., Дитман А.О., Невоструев Ю.И. и др.* // Ученые записки ЦАГИ. 1974. Т. 5. № 3. С. 134.
17. *Adrian R.J.* // Phys. Fluids. 2007. V. 19. № 4. P. 041301. <https://doi.org/10.1063/1.2717527>
18. *Миловнич А.Я.* Теория динамического взаимодействия тел и жидкости. М.: Гос. изд-во лит. по строительству и архитектуре, 1955. 311 с.
19. *Hunziker O.F., Nissen B.H.* // J. Dairy Sci. 1927. V. 10. P. 139. [https://doi.org/10.3168/jds.S0022-0302\(27\)93825-9](https://doi.org/10.3168/jds.S0022-0302(27)93825-9)
20. *van Kreveld A., Michaels A.S.* // J. Dairy Sci. 1965. V. 48. № 3. P. 259. [https://doi.org/10.3168/jds.S0022-0302\(65\)88213-3](https://doi.org/10.3168/jds.S0022-0302(65)88213-3)
21. *Fries D.C., Rao S.T., Sundaralingam M.* // Acta Cryst. B. 1971. V. 27. P. 994. <https://doi.org/10.1107/S0567740871003364>

22. *Shin Yee Wong, Hartel R.W.* // J. Food Sci. 2014. V. 79. № 3. P. 257.
<https://doi.org/10.1111/1750-3841.12349>
23. *Herrington B.L.* // J. Dairy Sci. 1934. V. 17. № 8. P. 533.
[https://doi.org/10.3168/jds.S0022-0302\(34\)93270-7](https://doi.org/10.3168/jds.S0022-0302(34)93270-7)
24. *Hartel R.W., Shastry A.V.* // Crit. Rev. Food Sci. Nutr. 1991. V. 30. № 1. P. 49.
<https://doi.org/10.1080/10408399109527541>
25. *Zeng X.M., Martin G.P., Marriott C., Pritchard J.* // J. Pharm. Pharmacol. 2000. V. 52. № 6. P. 633.
<https://doi.org/10.1211/0022357001774462>
26. *Garnier S., Petit S., Coquerel G.* // J. Cryst. Growth. 2002. V. 234. № 1. P. 207.
27. *Herrington B.L.* // J. Dairy Sci. 1934. V. 17. № 7. P. 501.
[https://doi.org/10.3168/jds.S0022-0302\(34\)93265-3](https://doi.org/10.3168/jds.S0022-0302(34)93265-3)
28. *Parimaladevi P., Srinivasan K.* // Int. Dairy J. 2014. V. 9. № 2. P. 301.
<https://doi.org/10.1016/j.idairyj.2014.08.007>
29. *Raghavan S.L., Ristic R.I., Sheen D.B. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. № 51. P. 12256.
<https://doi.org/10.1021/jp002051o>
30. *Arellano M.P., Aguilera J.M., Bouchon P.* // Carbohydrate Res. 2004. V. 339. № 16. P. 2721.
<https://doi.org/10.1016/j.carres.2004.09.009>
31. *Храмцов А.Г.* Молочный сахар. М.: Агропромиздат, 1987. 224 с.
32. *Шурчкова Ю.А.* Автореф. Исследования охлаждения перегретой жидкости в вакууме. Дис. ... канд. техн. наук. Киев, 1971. 20 с.
33. *Клубович В.В., Толочко Н.К.* Вторично зародышеобразование в растворах. Мн.: Навука і тэхніка, 1992. 161 с.
34. *Стрикленд-Констэбл Р.Ф.* Кинетика и механизм кристаллизации. Л.: Недра, 1971. 310 с.
35. *Strickland-Constable R.F., Mason R.E.A.* // Nature. 1963. V. 197. P. 897.
<https://doi.org/10.1038/197897b0>
36. *Mason R.E.A., Strickland-Constable R.F.* // Trans. Faraday soc. 1966. V. 62. P. 45.
<https://doi.org/10.1039/TF9666200455>
37. *Pandalaneni K., Amamcharla J.K.* // J. Dairy Sci. 2016. V. 99. № 7. P. 5244.
<https://doi.org/10.3168/jds.2015-10643>
38. *Mimouni A., Schuck P., Bouhallab S.* // Le Lait. 2005. V. 85. № 4–5. P. 253.
<https://doi.org/10.1051/lait:2005015>
39. *Dincer T.D.* Mechanisms of Lactose Crystallisation. 2000. PhD Thesis. School of Applied Chemistry, Curtin University of Technology.
<http://hdl.handle.net/20.500.11937/1958>
40. *Dincer T.D., Ogden M.I., Parkinson G.M.* // J. Cryst. Growth. 2009. V. 311. P. 2427.
<https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2009.02.030>
41. *Arellano M.P., Miguel J., Bouchon P.* // Carbohydr. Res. 2004. V. 339. P. 2721.
<https://doi.org/10.1016/j.carres.2004.09.009>
42. *Shi Y., Hartel W., Liang B.* // J. Dairy Sci. 1989. V. 72. P. 2906.
[http://dx.doi.org/10.3168/jds.S0022-0302\(89\)79441-8](http://dx.doi.org/10.3168/jds.S0022-0302(89)79441-8)
43. *Jelen P., Coulter S.* // J. Food Sci. 1973. V. 38. P. 1182.
<https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1973.tb07234.x>
44. *Visser R.A.* // Neth. Milk Dairy J. 1982. V. 36. № 3. P. 167.
45. *Dincer T.D., Ogden M.I., Parkinson G.M.* // J. Cryst. Growth. 2009. V. 311. P. 1352.
<https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2009.01.016>

ON THE MECHANISM OF GROWTH OF LACTOSE CRYSTALS FROM SUPERSATURATED SOLUTIONS

E. A. Fialkova, V. B. Shevchuk*, A. I. Gnezdilova, Y. V. Vinogradova, V. I. Baronov

Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education "Vologda State Dairy Farming Academy by N. V. Vereshchagin," 2 Shmidta, 160555 Vologda, Russia

*e-mail: vshevchuk@list.ru

Abstract. The substantiation of the existence of cavitation zones on the edges of a growing lactose crystal and its driving role in the crystal growth process is presented. It is shown that the most favorable conditions for the conversion of dissolved lactose into its crystalline form are created around the edges of the crystal in the phase transition zones. The size of the phase transition zone of the crystallizing substance is calculated and compared with the available data on the size of crystalline nuclei. The values of the radius of cavitation zones were obtained, which amounted to: nanometers (for a crystal with a size of 60.5 microns, at a temperature of 30°C and supersaturation of 0.55) and nanometers (for a crystal with a size of 84 microns, at a temperature of 50°C and supersaturation of 1.88). A mathematical model of the growth rate of lactose crystals in a supersaturated solution is proposed. The possibility of studying the mechanisms of crystallization and determining the growth rate of lactose crystals is substantiated, based on the theory of dynamic interaction of bodies and liquids by A. Y. Milovich.

ГИПЕРСПЕКТРАЛЬНАЯ РЕНТГЕНОВСКАЯ КАМЕРА НА БАЗЕ МАТРИЦ ПРЯМОГО ПРЕОБРАЗОВАНИЯ

© 2024 г. А. И. Сафонов^{1,*}, К. В. Николаев^{1,2}, С. Н. Якунин¹

¹Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

²Московский физико-технологический институт, Москва, Россия

*E-mail: Safonov_AIg@nrcki.ru

Поступила в редакцию 06.02.2024 г.

После доработки 28.02.2024 г.

Принята к публикации 05.03.2024 г.

Реализован позиционно-чувствительный спектрометр с субпиксельным пространственным разрешением на базе матричной ПЗС-камеры. Работа спектрометра основана на представленном алгоритме анализа кадров с единичными индуцированными воздействием фотонов событиями в режиме реального времени. Проведен анализ факторов, влияющих на энергетическое разрешение, формирование артефактов в энергетических спектрах, эффективность счета. Предложен алгоритм получения субпиксельного разрешения с применением сингулярного матричного разложения. Работа алгоритма протестирована на синтезированных экспериментальных данных, а также в реальном эксперименте с регистрацией пространственно-энергетической структуры флуоресцентного излучения слоистой системы. Продемонстрирован потенциал применения гиперспектральной визуализации для экспериментального метода стоячих рентгеновских волн в геометрии нормального падения и скользящего выхода флуоресцентного излучения.

DOI: 10.31857/S0023476124040207, EDN: XBFBRP

ВВЕДЕНИЕ

Прогресс в рентгеновских методах структурной диагностики обусловлен развитием как новых источников синхротронного излучения, так и экспериментальной аппаратуры, в частности детекторных систем. Классические экспериментальные методы при переходе из лаборатории на синхротронные источники претерпевают качественные изменения, приобретая повышенную чувствительность, локальность и пространственное разрешение, а также разрешение по времени.

Термин “стоячие рентгеновские волны” (СРВ) [1, 2] обобщает целый класс современных экспериментальных методов исследования структуры, основанных на измерении и анализе угловых зависимостей выхода вторичного излучения в кристаллах, тонких пленках, многослойных и периодических гетероструктурах в условиях дифракции и зеркального отражения. Для анализа тонкопленочных и слоистых систем наибольшее распространение получила вариация метода СРВ с детектированием вторичного флуоресцентного излучения в геометрии скользящего падения при сильном эффекте зеркального отражения. Такие эксперименты позволяют исследовать распределение химических элементов по глубине структуры, распределение

атомов в латеральных направлениях усредняется. Современное развитие методов СРВ идет по двум направлениям: добавление локальности и чувствительности к трехмерному распределению элементов в структурах; переход экспериментов в режим без сканирования с измерением картины СРВ за один кадр. Определенный шаг в решении этих задач позволяет сделать вариация метода в геометрии “нормальное падение—скользящий выход флуоресценции” — коселевские СРВ [3, 4]. Для реализации этого метода требуется применение схемы детектирования вторичного флуоресцентного излучения, дающей одновременно пространственное и энергетическое разрешение.

Цель настоящего исследования — разработка аппаратно-методической базы для позиционно-чувствительной спектрометрии рентгеновского флуоресцентного излучения для реализации новых экспериментальных методов структурной диагностики. Частную задачу, мотивирующую разработку улучшенного позиционно-чувствительного энергодисперсионного спектрометра, составляла постановка метода коселевских СРВ с параллельным сбором флуоресцентного излучения под скользящими углами. В то же время область применения позиционно-чувствительных энергодисперсионных детекторов достаточно большая: эмиссионная

спектрометрия [5], флуоресцентная визуализация [6], “цветная” томография [7, 8], метрология элементов современной микроэлектроники [9–11], полихроматическая птайкография [12, 13].

Современные рентгеновские позиционно-чувствительные детекторы, построенные по гибридной технологии на базе мультиплексов Medipix и Timerix, обладают определенной чувствительностью к энергии рентгеновского фотона за счет дискриминации порогами и применения режима работы ToT (time over threshold — определение заряда по длительности импульса) соответственно [14, 15]. Энергетическое разрешение таких детекторов значительно уступает разрешению стандартных энергодисперсионных детекторов, что ограничивает возможности их применения для спектрометрии многокомпонентных систем с близко расположенными и перекрывающимися линиями. Кроме того, недостаточное пространственное разрешение (55 мкм) и невозможность детектирования низкоэнергетических флуоресцентных линий легких элементов ограничивают применение этих детекторов.

Наиболее перспективный путь получения энергетического разрешения для позиционно-чувствительных детекторов — использование матриц, построенных по технологии приборов с зарядовой связью (ПЗС). Возможность измерения количества носителей заряда в электронном облаке, сгенерированном поглощенным фотоном, высокое пространственное разрешение (15–7 мкм), а также наличие матриц с глубоким обеднением и засветкой со стороны подложки позволяет создавать на их базе позиционно-чувствительные рентгеновские спектрометры. Возможность использования ПЗС-камер в качестве энергодисперсионных устройств для излучения в рентгеновском диапазоне было продемонстрировано в серии работ [16–18].

Основным ограничением применения классических ПЗС-матриц для таких задач является низкая частота считывания, что делает нецелесообразным их применение в экспериментах с большими нагрузками. Эти ограничения преодолевают, применяя более совершенные разновидности ПЗС-камер на базе матриц с параллельным построчным считыванием — pnCCD [19] и матриц с электронным умножением — emCCD [20]. Такие устройства также сохраняют и считывают сгенерированный заряд, но обладают значительно большими скоростями работы. Предлагаемый здесь подход обработки сигналов ПЗС-камер в полной мере применим к работе с pnCCD- и emCCD-матрицами и является методическим заделом для проведения измерений в условиях высокой загрузки.

В настоящей работе представлен алгоритм реализации энергодисперсионного позиционно-чувствительного детектора на базе классической

ПЗС-матрицы, рассмотрены факторы, влияющие на энергетическое разрешение, эффективность счета в зависимости от плотности потока фотонов, обсуждается дополнительная возможность увеличения пространственного разрешения через определение субпиксельной координаты событий. Работа представленного алгоритма протестирована на моделированных данных, а также в реальном эксперименте по регистрации пространственно-энергетической структуры флуоресцентного излучения в методе коселевских СРВ.

АЛГОРИТМ ЭНЕРГОДИСПЕРСИОННОГО АНАЛИЗА СИГНАЛОВ ПЗС

Основной режим работы рентгеновских ПЗС-камер подразумевает накопление за время экспозиции зарядов, сгенерированных в материале сенсора под действием падающего излучения, и последующее считывание. Накопленный каждой фоточувствительной ячейкой интегральный заряд от всех поглощенных фотонов при помощи последовательного считывания формирует двумерное пространственное распределение интегральной интенсивности излучения. В таком подходе за счет интегрирования за время воздействия фотонов с различной энергией в результирующем изображении теряется информация об энергии зафиксированных фотонов. Для получения чувствительности к энергии поглощенных фотонов необходимо уменьшить экспозицию, вплоть до режима счета единичных фотонов. При условии, что зарегистрированное ПЗС-матрицей изображение содержит дифференцированные как по времени, так и по координате сигналы единичных фотонов, последующая обработка позволяет получить как пространственное, так и энергетическое распределение. Алгоритм обработки изображений матричного детектора, содержащих единичные события поглощения рентгеновских фотонов, строится по следующему общему принципу: учет фона, нахождение электронных облаков и определение их положений, сортировка наложенных событий, интегрирование зарядов и определение энергии фотонов. Блок-схема алгоритма представлена на рис. 1.

В такой идеологии [21–23] процесс измерения представляет собой циклическую процедуру быстрого измерения картины поглощения единичных фотонов, считывания и постобработки. Обработка сигналов матричного детектора происходит в режиме реального времени и не должна превышать экспозицию, что накладывает ряд ограничений на применяемые подходы и методы в части скорости и эффективности работы. Работа с реальной ПЗС-матрицей требует учета совокупности факторов для получения требуемого энергетического разрешения, высокого быстродействия, уменьшения артефактов, таких как неэффективность

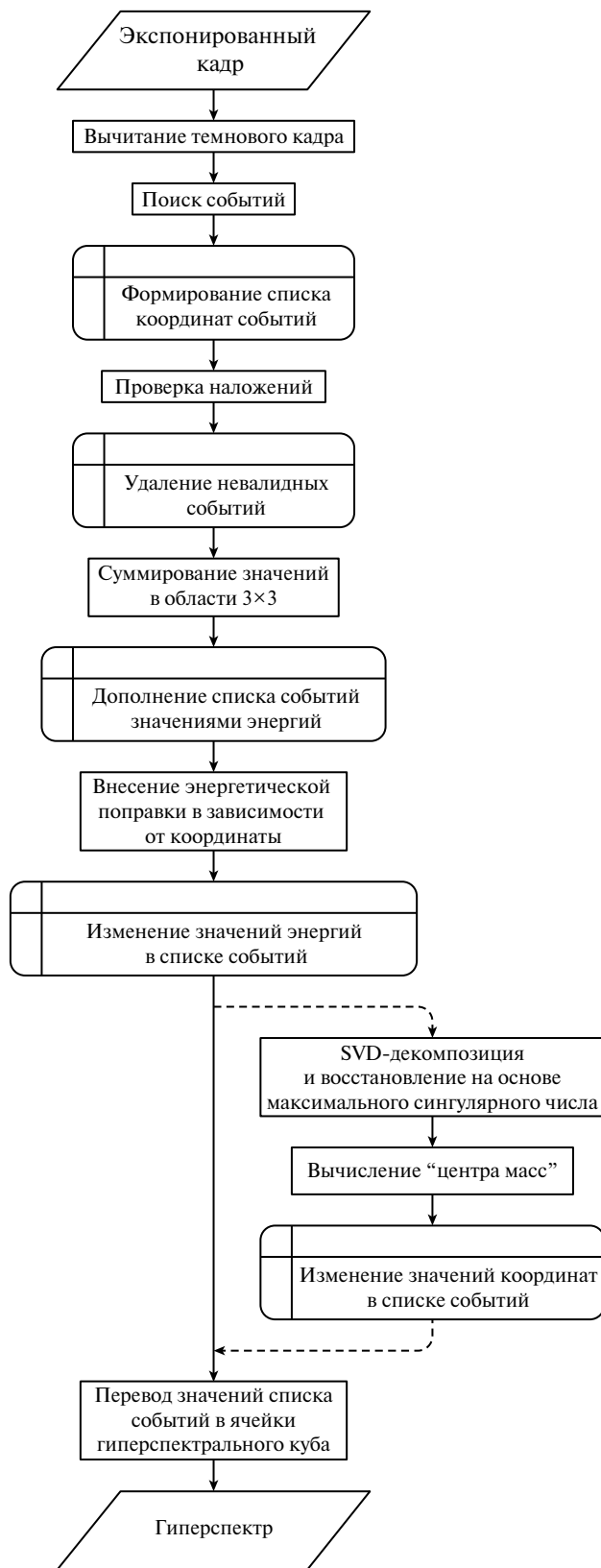


Рис. 1. Блок-схема алгоритма, реализующего позиционно-чувствительный энергодисперсионный анализатор.

переноса заряда по матрице, шумы считывания, плотность потока фотонов.

Для практической реализации алгоритма использовали серийную ПЗС-камеру Greateyes Alex-i 1k1k BI DD с обратной засветкой и глубоким обедненным слоем, обладающую достаточной квантовой эффективностью для регистрации фотонов рентгеновского диапазона вплоть до 20 кэВ.

Учет фонового шума. Для увеличения порога чувствительности рентгеновской ПЗС-матрицы к единичным фотонам низкой энергии ее рабочую температуру поддерживают на уровне -100°C . При такой температуре тепловой шум, обусловленный процессом термогенерации [24, 25], достаточно эффективно снижается. Накопленный в потенциальных ямах заряд за время экспозиции и считывания формирует двумерный фоновый сигнал, называемый темновым [26]. Форма и уровень темнового сигнала матрицы зависят от температуры, экспозиции и скорости считывания [27]. Для каждой комбинации этих параметров темновой сигнал матрицы постоянный и может быть использован для корректного выделения индуцируемых воздействием фотонов событий.

Первая подготовительная операция для работы алгоритма — получение темновых кадров без экспонирования матрицы. Для уменьшения влияния шумов считывания целесообразно использовать усредненный сигнал по серии единичных кадров (на практике достаточным является серия из 15–25 кадров) [28], измеренных при тех же параметрах работы рентгеновской ПЗС-матрицы — температуре, времени экспозиции, скорости считывания [29]. Полученный таким образом сигнал отражает эффективную карту распределения тепловых шумов матрицы и используется для корректировки экспериментальных кадров с индуцированными воздействием фотонов событиями.

Обнаружение событий. Для обнаружения событий применяют поиск локальных максимумов, интенсивность которых превышает заданный уровень дискриминации. Использование дискриминации нижнего уровня, с одной стороны, позволяет отсеять шумы считывания ПЗС-матрицы и управлять количеством ложных срабатываний алгоритма, с другой стороны, может снизить возможность детектирования низкоэнергетических фотонов. Поскольку ширина распределения амплитуд шумов считывания, а также экспериментальные ширины спектральных линий зависят от скорости считывания ПЗС-матрицы, необходимо использование гибкой стратегии выбора комбинации скорости считывания и порога дискриминации. Критерием выбора этих параметров является баланс между скоростью работы, энергетическим разрешением, возможностью детектирования легких элементов и количеством шумов.

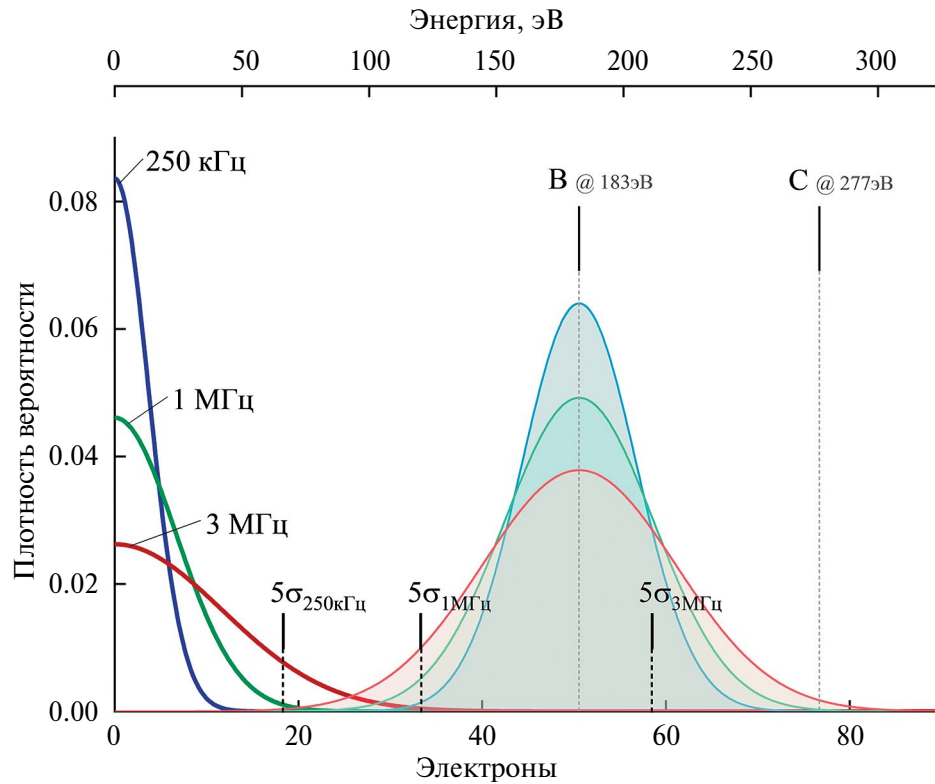


Рис. 2. Энергетическое распределение шумов считывания и K_{α} -линии бора.

Оптимальный порог дискриминации — пять среднеквадратичных отклонений распределения шумов считывания по амплитудам ($5\sigma_{\text{read}}$). Он соответствует вероятности ложного срабатывания 2.86×10^{-7} , или примерно одному неверно определенному фотону на три–четыре кадра, что практически полностью исключает появление шума в нижней части энергетического спектра. Для стабильной регистрации низкоэнергетического рентгеновского излучения порог дискриминации должен быть меньше максимумов соответствующих спектральных линий. Для регистрации флуоресцентного излучения бора и углерода необходимо использовать частоту считывания до 250 кГц. При высоких скоростях считывания выбранный порог дискриминации будет либо эффективно усекал линии бора и углерода, либо добавлял в спектр линию шумов, перекрывая полезный сигнал. Это иллюстрирует рис. 2, где представлены распределения шумов считывания, а также зависимость ширины спектральной линии бора от частоты считывания ПЗС-матрицы: 250 кГц, 1, 3 МГц.

Здесь и далее в численном эксперименте, а также в эксперименте на реальных объектах будем использовать частоту считывания 1 МГц и порог дискриминации $5\sigma_{\text{read}}$, соответствующий 125 эВ.

Вычисление энергии. Количество носителей заряда в электронном облаке, сгенерированном поглощенным фотоном, занимает некоторую область ПЗС-матрицы и пропорционально энергии фотона [30]. Переход от измеренного интегрального заряда к энергии фотонов осуществляется через коэффициент, равный энергии образования электронно-дырочной пары ω (3.62 эВ для кремния) и постоянный во всем спектральном диапазоне.

Обработка наложений. Размер области, занимаемой электронным облаком, зависит от глубины поглощения [31, 32] и может составлять от одного пикселя до кластера 3×3 пикселей для используемой ПЗС-матрицы с пикселем 13 мкм и обедненной областью 40 мкм. Электронные облака от двух или более фотонов, поглощенных на достаточно близком расстоянии, могут пересекаться или полностью накладываться. Такой эффект приводит к появлению артефактов в энергетическом спектре, а вероятность их появления возрастает с увеличением потока фотонов.

При полном наложении максимумы электронных облаков неразличимы, и их рассматривают как единое событие, внося в спектр несуществующие энергетические линии — пики наложений. При частичном наложении максимумы каждого электронного облака различимы и оставляют

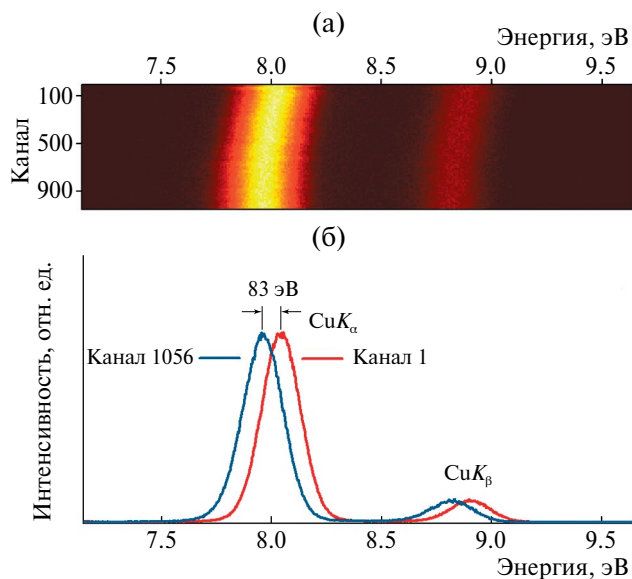


Рис. 3. Зависимость энергетического распределения K_{α} -линии (8047 эВ) и K_{β} -линии (8905 эВ) меди от номера строки (а) и в крайних строках (б).

шанс определить координату и энергию каждого фотона. Для их обработки могут быть использованы алгоритмы разложения и подгонки [33], а также алгоритмы распознавания на основе машинного обучения [34]. Такие методы требуют больших вычислительных мощностей, что ограничивает их применение в режиме реального времени.

В разработанном алгоритме применяется процедура отсеивания событий с частичным наложением. Для идентификации таких событий проводят проверку увеличенного кластера 5×5 пикселей на наличие дополнительных локальных максимумов, которое однозначно свидетельствует о наложении событий. Такие события отбраковывают и не учитывают при формировании пространственно-энергетической карты. Идентификация и отбраковка таких событий позволяет составлять карты распределения наложений, которые являются аналогом мертвого времени в классических энергодисперсионных детекторах и должны быть использованы для коррекции интенсивности пространственного распределения флуоресцентного излучения.

Учет наложений и последующая коррекция спектров является принципиальной, но в то же время открытой задачей в метрологических приложениях позиционно-чувствительного анализатора, требующей отдельной детальной проработки. Перспективным способом учета наложений и восстановления оригинального спектра может стать постобработка пиков наложений с разделением на исходные спектральные линии с применением теоремы о свертке [35] или итерационной деконволюции [36].

Коррекция энергии. В приборах с зарядовой связью наблюдается эффект искажения энергии фотона, зависящий от позиции поглощения на фоточувствительной матрице. В процессе перекачки зарядов через матрицу и регистр считывания теряется часть заряда [37], размер потерь зависит от числа и скорости переносов. Частота переноса заряда в параллельном регистре на несколько порядков ниже частоты в последовательном, и потери при параллельном переносе в несколько раз меньше, чем при последовательном, и потерями в нем можно пренебречь [38]. В используемой ПЗС-камере эффективность переноса заряда в параллельном регистре близка к единице, и потери составляют менее одного электрона из 1000 на весь регистр. Последовательный регистр обладает худшей эффективностью переноса заряда, а потери составляют приблизительно 10 электронов из 1000 для дальней ячейки регистра, что эквивалентно 36 эВ. Чтобы продемонстрировать этот эффект, было проведено калибровочное измерение флуоресцентного спектра излучения медной мишени. На рис. 3а изображена зависимость энергетического положения K_{α} - и K_{β} -линий меди от номера ячейки в последовательном регистре. В дальних регистрах смещение значений энергии фотонов для линии меди достигает 83 эВ, что приводит к ухудшению интегральной разрешающей способности (рис. 3б).

Наиболее простой способ коррекции энергетических искажений — применение матрицы поправочных коэффициентов, получаемой с помощью аппроксимации калибровочного спектра [39]. Для коррекции энергии фотона при формировании массива данных используют поправку, соответствующую координате пикселя, в котором зарегистрировано событие.

Определение субпиксельной координаты. При регистрации фотона не одним, а сразу несколькими пикселями появляется возможность повысить пространственное разрешение детектора. В качестве оценки координаты детектирования фотона с субпиксельным разрешением можно использовать “центр масс” изображения электронного облака. Можно прибегнуть к более сложной стратегии: аппроксимировать изображение функцией Гаусса и принять за точку детектирования центр этой функции. Однако анализ, проведенный в [40], показал, что метод “центра масс” более точный, что позволяет применять его в алгоритме без необходимости расхода вычислительных ресурсов.

Для подавления шумовой составляющей перед расчетом “центра масс” применяют сингулярное матричное разложение [41] областей, содержащих индуцированные воздействием фотонов события. По аналогии с фурье-преобразованием для матрицы [42] использование сингулярных чисел матрицы сигнала позволяет провести анализ данных и отделить шумовую составляющую сигнала от полезной,

так как предполагается, что информацию о сигнале несут лишь несколько максимальных сингулярных чисел, а остальные содержат в себе лишь информацию о шумовой составляющей. Одним из основных приложений сингулярного матричного разложения является метод главных компонент [43], позволяющий уменьшать размерность данных посредством использования сингулярных чисел с максимальными значениями. Применение этого метода для снижения уровня шумов при обработке сигналов путем восстановления данных из сингулярных чисел с максимальным значением продемонстрировано в [44]. При восстановлении фрагмента изображения, содержащего индуцированное воздействием фотонов событие, после декомпозиции используют только максимальное сингулярное число и соответствующие ему сингулярные векторы. Эта операция позволяет подавить шумовую компоненту и добиться повышения точности определения субпиксельных координат в среднем на 0.03 пикселя для индуцированных событий размером 3×3 пикселя.

СКОРОСТЬ И ЭФФЕКТИВНОСТЬ СЧЕТА

Как и любая детекторная система, двумерная ПЗС-камера, работающая в режиме счета единичных фотонов, в условиях высокой загрузки демонстрирует потерю счета событий. Для традиционных энергодисперсионных приборов мертвое время — интервал времени, в течение которого детектор не может правильно реагировать на новое событие, что обычно приводит к наложению и неверному счету событий и определению энергии.

Для оценки эффективности необходимо знать отношение зарегистрированных фотонов к потоку, падающему на матрицу. Для описания зависимости мертвого времени от загрузки используют две пространственные модели [45, 46] — парализующую и непарализующую. Непарализующая модель подразумевает простую потерю события, произошедшего в течение мертвого времени предыдущего события. В основе парализующей модели лежит не простая потеря события, а удлинение мертвого времени предыдущего события. В этой модели парализующий фактор f можно рассматривать как коэффициент среднего увеличения мертвого времени при пересечении двух событий. Обе модели описывают крайние состояния работы счетных устройств и не могут в полной мере отобразить поведение реальных детекторных систем. Более подходящей моделью для описания мертвого времени является гибридная модель, предложенная в [47] и доработанная в [48]. Эта модель двухпараметрическая, учитывающая парализующее и непарализующее мертвое время. Она связывает входящий поток событий N_{in} и регистрируемый детектором поток событий N_{out} следующим образом:

$$N_{out} = \frac{N_{in} \exp(-N_{in} f \tau)}{1 + N_{in} (1 - f) \tau}, \quad (1)$$

где τ — время формирования импульса, f — парализующий фактор.

Для каждой детекторной системы существует минимальное время τ , которое должно разделять два события, чтобы они были зарегистрированы как независимые. Для двумерного детектора этот эффект следует назвать “мертвой площадью”, так как при кадровой съемке определяющим параметром является площадь, которую занимает индуцированное воздействием фотонов электронное облако, что является аналогией времени формирования пика в точечных детекторах. Тогда в случае двумерного детектора τ — это доля от площади ПЗС-матрицы, занимаемая одним индуцированным событием.

Выбор приемлемой эффективности счета детекторной системы должен базироваться на оценках отношения регистрируемого количества событий к входному потоку. Такие оценки могут быть получены из серии численных экспериментов, заключающихся в генерации сигнала с разной загрузкой и случайным пространственным распределением событий по матрице, его обработке и соотношении получаемой величины регистрируемого потока с величиной входного потока событий. Результаты такого моделирования в диапазоне входных нагрузок до 10^5 фотонов на кадр, а также аппроксимация моделью (1) представлены на рис. 4а.

Как видно из рисунка, гибридная модель (1), используемая для описания временных наложений в традиционных энергодисперсионных спектрометрах, хорошо описывает поведение двумерного детектора на базе ПЗС-матрицы при пространственных наложениях событий. В результате аппроксимации результатов численного эксперимента получены следующие параметры модели: $\tau = 25 \times 10^{-6}$, $f \approx 0.77$.

Параметр τ — “мертвая площадь” — является пространственной характеристикой описанного выше алгоритма отсеивания событий, резервирующей под каждое индуцированное фотонным воздействием событие область 5×5 пикселей, состоящую из непосредственно занимаемой электронным облаком области со смежным пиксельным пространством. Значение параметра τ , определенное из аппроксимации, согласуется с мертвой площадью отдельного события $(5 \times 5)/10^6$ для используемых ПЗС-матриц размером 1000×1000 пикселей и алгоритма обработки наложений.

Параметр f — парализующий фактор, или коэффициент, связанный с конечным размером пикселя и равный отношению реально занимаемой области индуцированного фотонным воздействием события на ПЗС-матрице p к зарезервированной

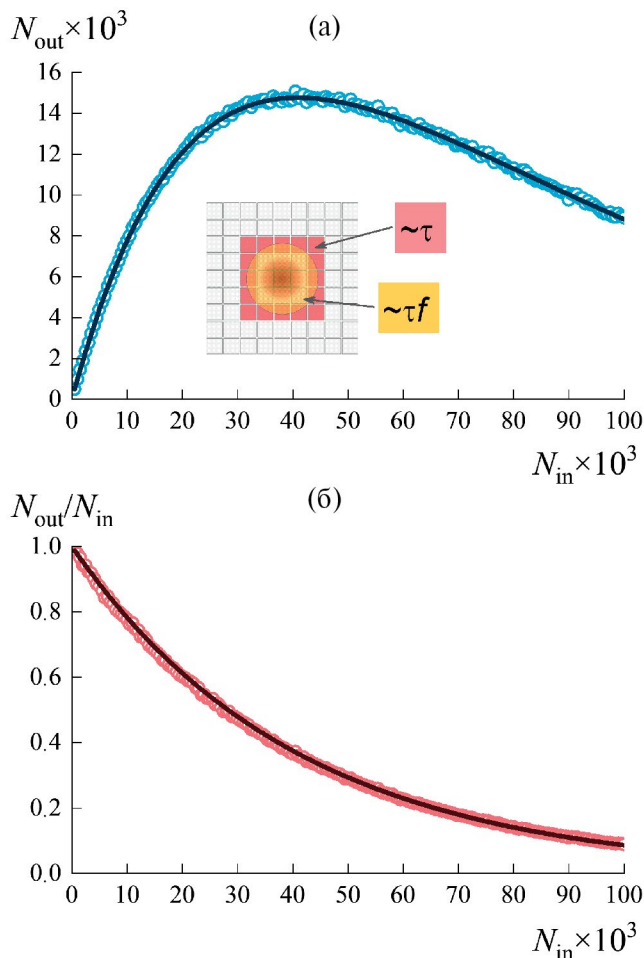


Рис. 4. Зависимость регистрируемого потока фотонов (а) и эффективности счета (б) от загрузки детектора.

для него мертвой области τ . Этот параметр может быть оценен по соотношению $f = \frac{p}{\tau}$ для площади p , соответствующей ~ 20 пикселям. Полученная из общих принципов оценка 0.8 хорошо согласуется со значением парализующего фактора из аппроксимации (1) для предложенного алгоритма обработки наложений и размера матрицы.

На рис. 4б представлена зависимость эффективности счета и идентификации фотонов как результат численного эксперимента, а также ее аппроксимация функцией (1). Для предложенной комбинации ПЗС-камеры и алгоритма обработки наложений сохраняется возможность работы на потоках входной загрузки до 10^5 фотонов на кадр, однако эффективность счета при этом не превышает 10%. Наилучшие показатели по комбинации эффективности счета, линейности и наличию пиков наложений будут достигнуты при входной загрузке до 10^4 фотонов на кадр.

В условиях малых загрузок (до 10^3 фотонов на кадр для выбранной камеры) при надежной фильтрации шумовых составляющих можно пренебречь разницей между физически занимаемой и зарезервированной областями и перейти к классической парализующей модели ($f = 1$):

$$\frac{N_{\text{out}}}{N_{\text{in}}} = \exp(-\tau N_{\text{in}}). \quad (2)$$

В выбранной интерпретации τ как мертвой площади это означает, что эффективность счета равна приведенной оставшейся незанятой площади ПЗС-матрицы (каждый последующий фотон уменьшит свободную площадь в $(1 - \tau)$ раз).

Количественные оценки параметров модели (1) позволяют проанализировать режимы работы детекторной системы на основе ПЗС-камеры для определения оптимальных параметров проведения экспериментов. При выборе стратегии проведения экспериментов необходимо соблюдение баланса между временем эксперимента, качеством спектров, наличием артефактов, а также искажением абсолютных интенсивностей. Наилучшей стратегией применения выбранной ПЗС-камеры в спектротрических задачах, требующих наиболее чистых спектров, является работа на загрузках не более 10^3 фотонов на кадр. Задачи визуализации, где не требуется анализ абсолютных интенсивностей спектральных линий, могут быть успешно решены при загрузках 3×10^4 .

ЧИСЛЕННЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ

Для проверки работы алгоритма анализа кадров с индуцированными воздействием фотонов событиями, реализующего функцию позиционно-чувствительного спектрометра, был проведен численный эксперимент. Тестовый спектр содержал шесть линий, перекрывающих большую часть спектра: 525 (OK_{α}), 1487 (AlK_{α}), 4090 (ScK_{α}), 4460 (ScK_{β}), 8047 (CuK_{α}), 8905 эВ (CuK_{β}).

Энергетическую дисперсию спектральных линий моделировали как нормально распределенную величину со среднеквадратичным отклонением шума Фано [49], принципиально ограничивающего энергетическое разрешение полупроводниковых детекторов:

$$\sigma_F = \sqrt{FE / \omega}, \quad (3)$$

где E — энергия фотона, F — фактор Фано (0.115 для кремния), ω — энергия образования электронно-дырочной пары (3.62 эВ для кремния).

Пространственная дисперсия заряда, индуцированного фотонным воздействием, подчинялась нормальному распределению [50] со среднеквадратичным отклонением размеров электронного

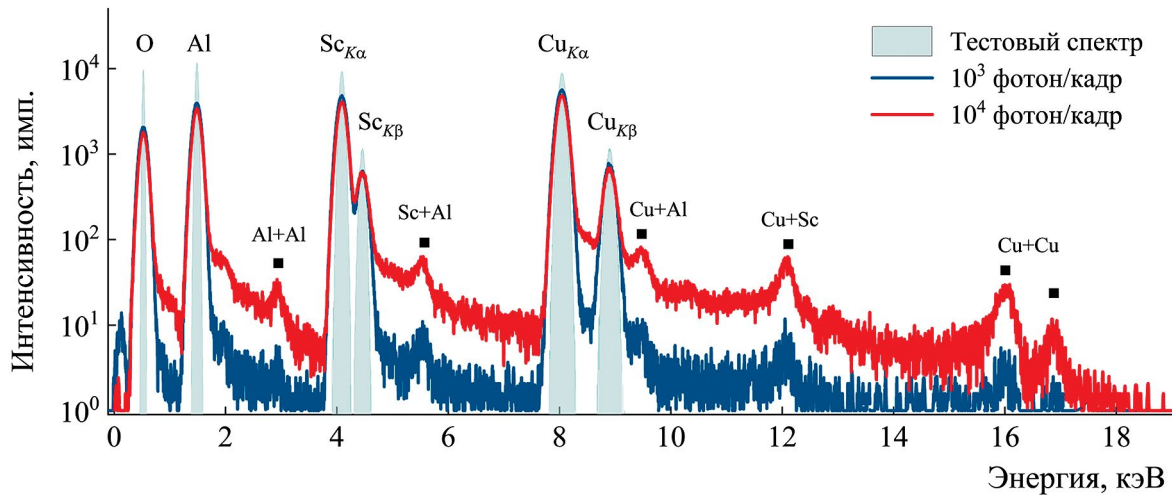


Рис. 5. Спектры, полученные из серии моделированных кадров (квадраты — пики наложений).

облака $\sigma_{cc} = 0.35$ пикселя. Координаты детектирования фотонов на матрице задавали случайным образом.

Для тестирования были сгенерированы и обработаны две серии экспериментальных данных: 1000 кадров по 10^3 фотонов и 100 кадров по 10^4 фотонов в каждом кадре. Суммарное количество фотонов в сериях было одинаковым. Результирующие спектры, полученные при обработке двух серий данных, представлены на рис. 5. Они хорошо согласуются с тестовым спектром по составу и положению основных линий, однако по ширине и интенсивности наблюдаются существенные отличия.

Энергетическое разрешение анализатора на основе ПЗС-камеры зависит от алгоритма постобработки, применяемых коррекций, а также от скорости считывания. Уширение линий за счет шумов считывания можно представить следующим образом:

$$\text{FWHM}_E \simeq 2.355\omega\sqrt{\sigma_F^2 + n_q\sigma_{\text{read}}^2}, \quad (4)$$

где FWHM — ширина на полувысоте, n_q — количество пикселей, содержащих индуцированный фотонным воздействием заряд единичного события, σ_{read} — шум считывания, σ_F — шум Фано.

Таким образом, шум считывания ПЗС-матрицы вносит определяющий вклад в разрешение спектрометра, причем уширение низкоэнергетических пиков будет значительней. Полученное из численного эксперимента энергетическое разрешение на линии меди CuK_α составило $\text{FWHM} = 200$ эВ при частоте считывания 1 МГц, что хорошо согласуется с теоретической оценкой (4) $\text{FWHM}_m = 205$ эВ. Тогда для частоты считывания 3 МГц можно ожидать энергетическое разрешение на линии меди

290 эВ, а для частоты 250 кГц разрешение составит 165 эВ.

Уменьшение интенсивностей спектральных линий при увеличении потока фотонов связано с перекачкой событий в пики наложений, а также с отсеиванием событий при частичных наложениях. Для серии данных с 10^3 фотонов на кадр в спектрах наблюдается незначительное увеличение фона за счет формирования пиков наложений, эффективность счета фотонов превышает 97%. В энергетическом спектре в серии данных с 10^4 фотонов на кадр наблюдается уменьшение интенсивности пиков и происходит значительное увеличение фона, на котором хорошо различаются пики наложений, а эффективность счета фотонов снижается до 77%.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Практической задачей для применения позиционно-чувствительного флуоресцентного детектора является постановка экспериментального метода коселевских СРВ в геометрии “нормальное падение—скользящий выход флуоресценции”. Этот метод предполагает нормальное падение возбуждающего излучения и регистрацию флуоресцентного излучения в геометрии скользящего выхода. В качестве тестового объекта была использована планарная слоистая структура W(3 нм)/Ti(16 нм)/W(3 нм), выращенная методом магнетронного напыления на кремниевой подложке. В таких структурах два тяжелых слоя W играют роль стенок планарного волновода, сравнительно легкий слой Ti образует волноводный канал. В классическом методе СРВ когерентная суперпозиция падающей и отраженных волн внутри волноводной структуры формирует локализованные пучности волнового поля стоячей рентгеновской волны, соответствующие

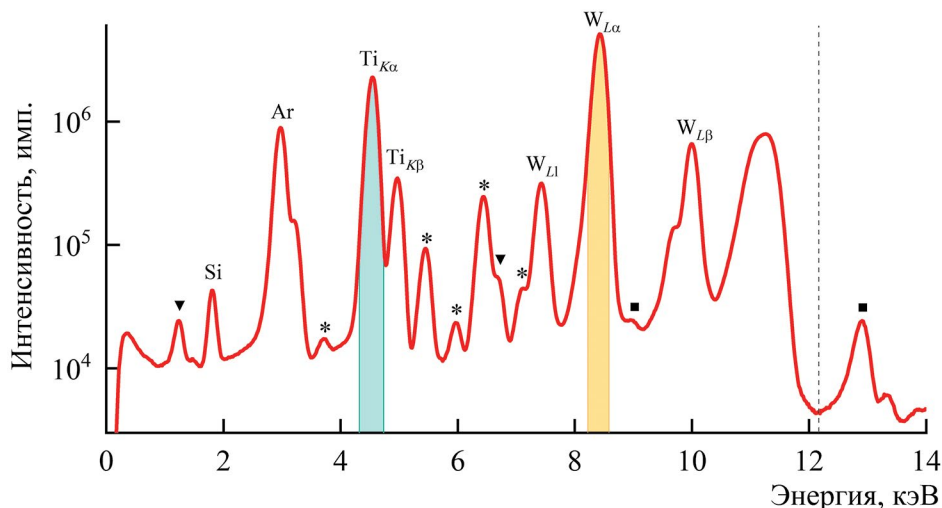


Рис. 6. Флуоресцентный спектр образца W(3 нм)/Ti(16 нм)/W(3 нм): звездочки — флуоресцентные линии экспериментального оборудования, треугольники — пики вылета, квадраты — пики наложений.

волновым модам TE_0 , TE_1 , TE_2 (TE — transverse electric) [51] и усиливающие выход флуоресцентного излучения. Такой же эффект с формированием волновых мод наблюдается для косселевских СРВ, измеряемых в геометрии скользящего выхода [52] при интерференции флуоресцентного излучения внутри слоистой структуры. Таким образом, в тестовом эксперименте ожидали зафиксировать неоднородное пространственное распределение флуоресцентного излучения с характерным усилением в области волноводных мод TE_0 , ..., TE_n .

Тестирование алгоритма и принципа сбора флуоресцентного сигнала с пространственным разрешением в эксперименте в геометрии “нормальное падение—скользящий выход флуоресценции” проводили на станции “Микрофокус” Курчатковского источника синхротронного излучения. Использовали излучение, генерируемое поворотным магнитом. Для возбуждения флуоресцентного сигнала от исследуемой структуры была выбрана энергия 11.4 кэВ, между значениями энергии $L2$ - и $L3$ -краев поглощения вольфрама. Пучок формировали с помощью монохроматора и двукратного отражения на базе периодических многослойных структур, обеспечивающих энергетическое разрешение $\Delta\lambda/\lambda = 10^{-2}$, высшие гармоники подавляли с использованием плоского кремниевое зеркала. Минимизации влияния паралакса на пространственное распределение флуоресцентного излучения достигали фокусировкой пучка с помощью поликапиллярной линзы до размера 100×100 мкм в позиции образца.

Образец устанавливали перпендикулярно падающему излучению. ПЗС-камеру размещали под углом 90° к направлению падения излучения,

формируя геометрию для регистрации флуоресцентного излучения при скользящих углах выхода. Расстояние от области засветки образца до центра камеры составляло 225 мм. При регистрации флуоресцентного спектра использовали режим съемки с частотой считывания 1 МГц, что обеспечило энергетическое разрешение 180 эВ (на дублете линий TiK_α), достаточное для разделения K_α - и K_β -линий титана. Всего по алгоритму было обработано 10000 кадров. При выбранной экспозиции одного кадра 1 с средняя нагрузка ПЗС-камеры составила 5000 фотонов на кадр, что соответствует средней по площади детектора эффективности счета 90%. Вклад наложений в спектре на уровне 10% сохраняет возможность использования полученных данных для визуализации и качественного анализа пространственно-энергетической структуры флуоресцентного излучения. Для решения метрологических задач и математического анализа таких экспериментальных данных требуется коррекция спектров с учетом наложений, что является отдельной задачей, требующей систематического анализа и проработки. Классический подход нормирования на “живое время”, широко применяемый при обработке спектров, не учитывает соотношение спектральных линий и нелинейный характер формирования наложений, из-за чего отношение интенсивностей линий может быть измерено неверно.

Итоговый спектр флуоресцентного излучения структуры W(3 нм)/Ti(16 нм)/W(3 нм), полученный интегрированием сигнала по всем пикселям детектора, представлен на рис. 6. Полный набор экспериментальных данных представляет собой гиперспектральное изображение — трехмерный массив данных, включающий в себя спектральную информацию для каждого пикселя ПЗС, и отражает

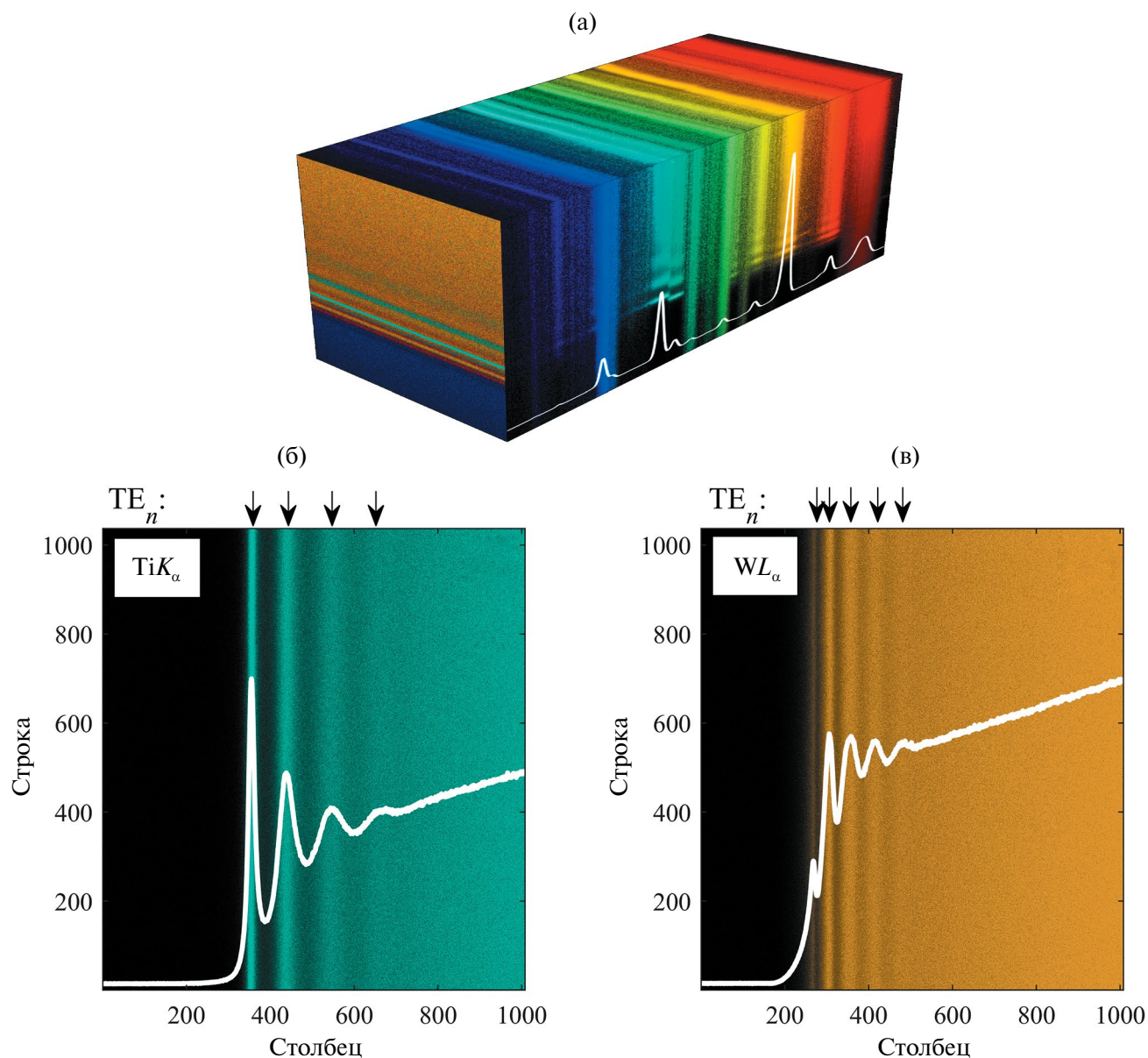


Рис. 7. Гиперспектральное изображение (а) и пространственные распределения дублета K_{α} -линии титана (б) и $L_{\alpha 1}$ -линии вольфрама (в) по ПЗС-матрице.

информацию о пространственно-энергетической структуре флуоресцентного излучения, выходящего под скользящими углами из слоистой структуры (рис. 7а).

Все энергетические пики характеризуются ярко выраженным затянутым левым хвостом. Этот эффект вызван растеканием заряда — заряд, генерируемый фотонами, распределяется по нескольким пикселям ПЗС-матрицы. Из-за варьирования размеров индуцированного фотонным возбуждением электронного облака [31] его края могут выходить за пределы кластера 3×3 пикселя. Заряд, содержащийся в таких периферийных пикселях, неотличим

от шумов считывания. В таком случае в процессе выделения событий происходит систематическое отсечение части индуцированного заряда. Увеличение области детектирования единичного события позволило бы учесть эффект растекания заряда, но повлекло бы за собой увеличение мертвой площади из-за повышенной вероятности наложений.

Карты пространственного распределения отдельных флуоресцентных линий получают простым интегрированием гиперспектрального изображения в выбранных энергетических пределах. Для наложенных спектральных линий, таких как

L_{β} -линии вольфрама, необходимо применение декомпозиции, например доступной в РумСА [53]. На рис. 7 представлены соответствующие карты распределения дублета K_{α} -линий титана (рис. 7б), проинтегрированные в диапазоне 4.187–4.742 кэВ, и $L_{\alpha 1}$ -линии вольфрама (рис. 7в), проинтегрированные в диапазоне 8.226–8.586 кэВ.

На картах распределений отчетливо видна неоднородная структура флуоресцентного излучения с характерными линиями вдоль азимутального направления. Локальное усиление флуоресцентного излучения связано с внутренним резонансом и формированием волноводных мод в тонкопленочном тестовом образце. Положения и структура максимумов различных флуоресцентных линий определяются длиной волны, а также пространственным распределением материала. Тестовая структура не имеет латеральных особенностей, поэтому на картах распределения нет модуляций по азимутальному направлению, и они могут быть по нему проинтегрированы для получения зависимостей интенсивности флуоресцентного излучения от угла выхода (рис. 7, сплошные линии). Такие угловые зависимости обладают хорошей статистикой и могут быть использованы для дальнейшей математической обработки и получения информации о структуре исследуемого объекта.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен алгоритм обработки сигналов ПЗС-камер, позволяющий расширить их функциональные возможности до записи гиперспектральных изображений в области 0.1–20 кэВ. Предложен ряд решений, которые дают возможность улучшить рабочие параметры анализатора. Использование пороговой дискриминации на основе среднеквадратичного отклонения шумов считывания является эффективным решением проблемы регистрации фотонов на фоне шумов, что особенно актуально при работе с низкоэнергетическим излучением. Коррекция эффекта неоднородного определения энергии фотонов, связанного с неэффективностью перемещения заряда по ПЗС-матрице, позволяет значительно улучшить энергетическое разрешение (на 83 эВ для дублета K_{α} -линий меди при частоте считывания 1 МГц).

На основе моделей мертвого времени счетных устройств выведена зависимость эффективности счета разработанного анализатора от величины входящего потока фотонов. Это особо актуально при работе с синхротронными источниками, так как по мере увеличения входящего потока растет удельное количество наложений, искажающих энергетический спектр. Открытой остается задача увеличения эффективности регистрации спектров с применением ПЗС-камер при

высоких нагрузках. Одним из предполагаемых решений является восстановление величины потока и удельной интенсивности энергетических линий в спектре.

Алгоритм апробировали на данных, полученных в результате эксперимента в геометрии “нормальное падение—скользящий выход флуоресценции” на трехслойной волноводной структуре W/Ti/W. Для метрологических применений нагрузка ПЗС-камеры не должна превышать 1000 фотонов на кадр. Достигнутого энергетического разрешения разработанного анализатора (180 эВ для дублета K_{α} -линий титана) при частоте считывания 1 МГц достаточно для проведения экспериментов этим методом.

Авторы выражают благодарность Г.В. Пруцкову (НИЦ “Курчатовский институт”) за помощь в проведении эксперимента на синхротронной станции “Микрофокус”. Также авторы выражают благодарность И.В. Афанасьевой и коллективу Лаборатории перспективных разработок САО РАН за техническую поддержку работ с ПЗС-камерой. Один из авторов (С.Н. Якунин) выражает благодарность профессору И.А. Махоткину (University of Twente) за полезное обсуждение работы по постановке экспериментального метода “нормальное падение—скользящий выход флуоресценции”.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 19-29-12038).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Zegenhagen J., Kazimirov A.* X-ray Standing Wave Technique, The Principles And Applications. World Scientific, 2013. V. 7.
2. *Ковальчук М.В., Новикова Н.Н., Якунин С.Н.* // Природа. 2012. № 12. С. 3.
3. *Kossel W., Loeck V., Voges H.* // Z. Phys. 1935. B. 94. № 1. S. 139.
<https://doi.org/10.1007/BF01330803>
4. *Baumann J., Kayser Y., Kanngießer B.* // Phys. Status Solidi. B. 2021. V. 258. № 3. P. 2000471.
5. *Bergmann U., Glatzel P.* // Photosynth. Res. 2009. V. 102. P. 255.
<https://doi.org/10.1007/s11120-009-9483-6>
6. *Лидер В.В.* // Успехи физ. наук. 2018. Т. 188. № 10. С. 1081.
<https://doi.org/10.3367/UFNr.2017.07.038174>
7. *Schioppa E.J.* The Color of X-Rays: Spectral X-Ray Computed Tomography using Energy Sensitive Pixel Detectors. Amsterdam U., 2014. № CERN-THESIS-2014—179.
8. *Lazzari O., Jacques S., Sochi T., Barnes P.* // Analyst. 2009. V. 134. № 9. P. 1802.
<https://doi.org/10.1039/B901726G>

9. *Hönicke P., Kayser Y., Nikolaev K.V. et al.* // Small. 2022. V. 18. P. 2105776.
<https://doi.org/10.1002/sml.202105776>
10. *Staeck S., Andrie A., Hönicke P. et al.* // Nanomaterials. 2022. V. 12. P. 3766.
<https://doi.org/10.3390/nano12213766>
11. *Skroblin D., Herrero A.F., Siefke T. et al.* // Nanoscale. 2022. V. 14. № 41. P. 15475.
<https://doi.org/10.1039/D2NR03046B>
12. *Maiden A.M., Morrison G.R., Kaulich B. et al.* // Nat. Commun. 2013. V. 4. № 1. P. 1669.
<https://doi.org/10.1038/ncomms2640>
13. *Batey D.J., Cipiccia S., Van Assche F. et al.* // Sci. Rep. 2019. V. 9. № 1. P. 12278.
<https://doi.org/10.1038/s41598-019-48642-y>
14. *Fröjd E.* Hybrid Pixel Detectors: Characterization and Optimization: Thesis. Mid Sweden University, 2015.
15. *Pennicard D., Lange S., Smoljanin S. et al.* // J. Phys. Conf. Ser. 2013. V. 425. № 6. P. 062010.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/425/6/062010>
16. *Catura R.C., Smithson R.C.* // Rev. Sci. Instrum. 1979. V. 50. № 2. P. 219.
<https://doi.org/10.1063/1.1135790>
17. *Bailey R., Damerell C.J.S., English R.L. et al.* // Nucl. Instrum. Methods. 1983. V. 213. № 2–3. P. 201.
[https://doi.org/10.1016/0167-5087\(83\)90413-1](https://doi.org/10.1016/0167-5087(83)90413-1)
18. *Walton D., Stem R.A., Catura R.C. et al.* // Proc. SPIE. 1984. V. 501. P. 306.
<https://doi.org/10.1117/12.944675>
19. *Pinotti E., Bräuninger H., Findeis N. et al.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 1993. V. 326. № 1–2. P. 85.
[https://doi.org/10.1016/0168-9002\(93\)90337-H](https://doi.org/10.1016/0168-9002(93)90337-H)
20. *Hynecek J.* // IEEE Trans. Electron Devices. 1992. V. 39. № 8. P. 1972.
<https://doi.org/10.1109/16.144694>
21. *Turner M.J.L., Abbey A., Arnaud M. et al.* // Astron. Astrophys. 2001. V. 365. № 1. P. L27.
<https://doi.org/10.1051/0004-6361:20000087>
22. *Gendreau K.C.* X-Ray CCDs for Space Applications: Calibration, Radiation Hardness, and Use for Measuring the Spectrum of the Cosmic X-Ray Background: Thesis. Massachusetts Institute of Technology, 1995.
23. *Baumann J., Gnewkow R., Staeck S. et al.* // J. Anal. At. Spectrom. 2018. V. 33. № 12. P. 2043.
<https://doi.org/10.1039/C8JA00212F>
24. *Allen F.G., Gobel G.W.* // Phys. Rev. 1962. V. 127. № 1. P. 150.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.127.150>
25. *Tamm I.* // Z. Phys. 1932. B. 76. № 11–12. S. 849.
<https://doi.org/10.1007/BF01341581>
26. *El Gamal A., Eltouky H.* // IEEE Circuit. Devic. 2005. V. 21. № 3. P. 6.
<https://doi.org/10.1109/MCD.2005.1438751>
27. *Белоус Д.А.* // Изв. вузов России. Радиоэлектроника. 2017. № 3. С. 60.
28. *Ильин А.А., Виноградов А.Н., Егоров В.В. и др.* // Современные проблемы дистанционного зондирования Земли из космоса. 2013. Т. 10. № 3. С. 106.
29. *Юшкин М.В., Клочкова В.Г.* Комплекс программ обработки эшелле-спектров. Препринт САО. 2004. № 206.
30. *Ишханов Б.С., Канитонов И.М., Кэбин Э.И.* Частицы и ядра. Эксперимент. М.: МАКС Пресс, 2013. С. 260.
31. *Jakubek J.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2009. V. 607. № 1. P. 192.
<https://doi.org/10.1016/j.nima.2009.03.148>
32. *Prigozhin G., Butler N.R., Kissel S.E., Ricker G.R.* // IEEE Trans. Electron Devices. 2003. V. 50. № 1. P. 246.
<https://doi.org/10.1109/TED.2002.806470>
33. *Abboud A., Send S., Pashniak N. et al.* // J. Instrum. 2013. V. 8. № 05. P. P05005.
<https://doi.org/10.1088/1748-0221/8/05/P05005>
34. *Blaj G., Chang C.E., Kenney C.J.* // AIP Conf. Proc. 2019. V. 2054. № 1. P. 060077.
<https://doi.org/10.1063/1.5084708>
35. *Hernández G., Fernández F.* // Appl. Phys. B. 2018. V. 124. P. 1.
<https://doi.org/10.1007/s00340-018-6982-1>
36. *Shustov A.E., Ulin S.E.* // Phys. Proc. 2015. V. 74. P. 399.
<https://doi.org/10.1016/j.phpro.2015.09.210>
37. *Dutton T.E., Woodward W.F., Lomheim T.S.* // P. Soc. Photo. Opt. Ins. 1998. V. 3301. P. 52.
<https://doi.org/10.1117/12.304568>
38. *Тучин М.С., Бирюков А.В., Захаров А.И., Прохоров М.Е.* // Механика, управление и информатика. 2013. № 13. С. 249.
39. *Christen F., Kuijken K., Baade D. et al.* // Scientific Detectors for Astronomy 2005: Explorers of the Photon Odyssey. Dordrecht: Springer Netherlands, 2006. P. 543.
40. *Fumo P., Waldron E., Laine J.P., Evans G.* // J. Astron. Telesc. Instrum. Syst. 2015. V. 1. № 2. P. 028002.
<https://doi.org/10.1117/1.JATIS.1.2.028002>
41. *Старовойтов В.В.* // Информатика. 2017. № 2. С. 70.
42. *Narwaria M., Lin W.* // IEEE Trans. Systems, Man, Cybernetics. B. 2011. V. 42. № 2. P. 347.
<https://doi.org/10.1109/TSMCB.2011.2163391>
43. *Gerbrands J.J.* // Pattern Recognit. 1981. V. 14. № 1–6. P. 375.
[https://doi.org/10.1016/0031-3203\(81\)90082-0](https://doi.org/10.1016/0031-3203(81)90082-0)
44. *Jha S.K., Yadava R.D.S.* // IEEE Sens. J. 2010. V. 11. № 1. P. 35.
<https://doi.org/10.1109/JSEN.2010.2049351>

45. *Feller W.* Courant Anniversary Volume. New York, 1948. P. 105.
46. *Evans R.D., Evans R.D.* The Atomic Nucleus. New York: McGraw-Hill, 1955. P. 582.
47. *Lee S.H., Gardner R.P.* // Appl. Radiat. Isot. 2000. V. 53. № 4–5. P. 731.
[https://doi.org/10.1016/S0969-8043\(00\)00261-X](https://doi.org/10.1016/S0969-8043(00)00261-X)
48. *Patil A., Usman S.* // Nucl. Technol. 2009. V. 165. № 2. P. 249.
<https://doi.org/10.13182/NT09-A4090>
49. *Fano U.* // Phys. Rev. 1947. V. 72. № 1. P. 26.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.72.26>
50. *Abboud A., Send S., Pashniak N. et al.* // J. Instrum. 2013. V. 8. P. P05005.
<https://doi.org/10.1088/1748-0221/8/05/P05005>
51. *Kondratev O.A., Makhotkin I.A., Yakunin S.N.* // Appl. Surf. Sci. 2022. V. 574. P. 151573.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.151573>
52. *Nikolaev K.V., Safonov A.I., Kondratev O.A. et al.* // J. Appl. Cryst. 2023. V. 56. № 5. P. 1435.
<https://doi.org/10.1107/S1600576723007112>
53. *Solé V.A., Papillon E., Cotte M. et al.* // Spectrochim. Acta. B. 2007. V. 62. № 1. P. 63.
<https://doi.org/10.1016/j.sab.2006.12.002>

HYPERSPSPECTRAL X-RAY IMAGING FOR NANOMETROLOGY

A. I. Safonov^{a,*}, K. V. Nikolaev^{a,b}, S. N. Yakunin^a

^a National Research Center “Kurchatov Institute,” 1 Akademika Kurchatova sq., 123182 Moscow, Russia

^b Moscow Institute of Physics and Technology (State University), 9 Institutskii per., 141700 Dolgoprudnyi, Russia

*e-mail: Safonov_AIg@nrcki.ru

Abstract. A tool for X-ray hyperspectral imaging has been developed. It is based on a conventional CCD driven by an algorithm that allows resolution in both energy and position. A new algorithm has been developed that allows the real-time analysis of single photon events. The factors influencing the energy resolution, the formation of artifacts in the energy spectra, and the counting efficiency are analyzed. Furthermore, a method for achieving sub-pixel precision using the singular value decomposition is suggested. The algorithm has been tested on synthetic data and in a live experiment with the registration of X-ray fluorescence emission from a thin film structure. Applying hyperspectral imaging to grazing emission X-ray fluorescence opens up new possibilities in nanometrology.

СВЕТОИЗЛУЧАЮЩИЕ AlGaAs/GaAs-ДИОДЫ НА ОСНОВЕ InGaAs СКОМПЕНСИРОВАННЫХ КВАНТОВЫХ ЯМ С МИНИМИЗИРОВАННЫМИ ВНУТРЕННИМИ ПОТЕРЯМИ НА ПОГЛОЩЕНИЕ ИЗЛУЧЕНИЯ 940 НМ

© 2024 г. Р.А. Салий^{1,*}, А.В. Малевская¹, Д.А. Малевский¹, С.А. Минтаиров¹,
А.М. Надточий¹, Н.А. Калужный¹

¹Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

*E-mail: r.saliy@mail.ioffe.ru

Поступила в редакцию 04.03.2024 г.

После доработки 27.04.2024 г.

Принята к публикации 27.04.2024 г.

Разработаны ИК-светоизлучающие диоды на основе InGaAs/AlGaAs множественных квантовых ям и $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ -слоев, компенсирующих напряжения в активной области. Исследованы оптические потери на поглощение генерируемого активной областью излучения ($\lambda = 940$ нм) при различном уровне легирования подложек n -GaAs. Показано, что уменьшение уровня донорного легирования с 4×10^{18} до 5×10^{17} см⁻³ дает прирост квантовой эффективности светодиодов $\sim 30\%$. Разработана технология, позволяющая полностью нивелировать оптические потери на поглощение при выводе излучения. Путем удаления подложки и переноса структуры прибора на подложку-носитель с формированием тыльного металлического отражателя созданы светодиоды, демонстрирующие двукратное повышение внешней квантовой эффективности и КПД ($\sim 40\%$) по сравнению с технологией вывода излучения через подложку n -GaAs.

DOI: 10.31857/S0023476124040214, EDN: XBARUR

ВВЕДЕНИЕ

Светоизлучающие диоды (СИД), работающие в ближнем ИК-диапазоне, имеют широкий спектр применения и используются, например, в приборах для медицинской диагностики, системах ночного видения, дальномерах для цифровой съемки, считывателях карт в транспортной сфере и воздушных дронах [1–3]. В частности, СИД с длиной волны $\lambda = 940$ нм применяются в системах видеонаблюдения, дистанционного управления и датчиках времени полета, где они имеют ряд преимуществ как перед СИД на 850 нм (которые имеют слабое красное свечение, различимое камерами видеонаблюдения), так и перед вертикально-излучающими лазерами на таких же длинах волн (излучение СИД менее чувствительно к изменению температуры) [4, 5].

Одной из актуальных проблем является оптимизация конструкции и совершенства активной области прибора [6–8]. Использование InGaAs/AlGaAs множественных квантовых ям (МКЯ) в качестве активной области СИД дает ряд преимуществ относительно двойных гетероструктур, в частности улучшает их внутреннюю квантовую

эффективность [9, 10]. Однако $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ -слои МКЯ, состав и толщина которых рассчитаны на генерацию излучения с длиной волны $\lambda = 940$ нм, создают механические напряжения в полупроводниковой матрице, что ведет к образованию дефектов и, как следствие, ограничениям по выходной мощности прибора [11]. В [12–14] продемонстрировано, что использование в активной области МКЯ слоев, компенсирующих напряжения, вызванных рассогласованием, позволяет значительно улучшить характеристики таких СИД. В данной работе проведено исследование влияния различных технологий, компенсирующих структурные напряжения, на люминесценцию активной области СИД.

Другой важной проблемой, рассмотренной в работе, являются оптические потери на вывод излучения из структуры СИД. То есть исследованы оптические потери, связанные с поглощением подзонного излучения в ростовой GaAs-подложке n -типа проводимости. Гетероструктуры СИД с $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ МКЯ, излучающие на длине волны 940 нм (1.32 эВ), формируются на основе широкозонных $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ -слоев с концентрацией $x > 0.2$, что обеспечивает “прозрачность” гетероструктур для

(а)

$p\text{-GaAs}$	Контакт	0.1 мкм
$p\text{-Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$	Слой растекания	6 мкм
$p\text{-Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$	Барьер	0.3 мкм
МКЯ активная область		
$n\text{-Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$	Барьер	0.3 мкм
$n\text{-GaAs}$	Подложка	450 мкм

(б)

$p\text{-GaAs}$	Контакт	0.1 мкм
$p\text{-Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$	Стоп слой	0.3 мкм
$p\text{-Al}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{As}$	Барьер	0.3 мкм
$p\text{-Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$	Барьер	0.3 мкм
МКЯ активная область		
$n\text{-Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$	Барьер	0.3 мкм
$n\text{-Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$	Слой растекания	6 мкм
$n\text{-GaAs}$	Контакт	0.15 мкм
$\text{Al}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{As}$	Жертвенный слой	0.3 мкм
$n\text{-GaAs}$	Подложка	450 мкм

Рис. 1. Гетероструктуры для изготовления СИД по стандартной постростовой технологии: прямого роста (а), с использованием технологии переноса на подложку-носитель — обратного роста (б).

такого излучения (значение ширины запрещенной зоны $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$ составляет 1.72 эВ). Таким образом, самым узкозонным полупроводником в гетероструктурах оказывается ростовая подложка GaAs. Генерируемое активной областью излучение не должно поглощаться в чистом полупроводнике ($E_{g\text{-GaAs}} = 1.42$ эВ). В легированном GaAs n -типа проводимости имеет место поглощение фотонов с энергией меньше E_g , вызванное переходами между примесными “хвостами” зон [15, 16]. Однако для фотонов с энергией 1.32 эВ коэффициент поглощения такого подзонного излучения оказывается пренебрежимо мал вследствие его экспоненциального затухания в длинноволновой области согласно правилу Урбаха [17]. Таким образом, для излучения с $\lambda = 940$ нм основным механизмом потерь в легированном GaAs может быть только поглощение на свободных носителях, которое характерно для сильнолегированных полупроводников и заметнее проявляется в GaAs p -типа проводимости [18]. Тем не менее ряд эмпирических данных [19, 20] указывает на наличие такого поглощения и в n -GaAs при различной концентрации акцепторной примеси. Генерируемое в активной области

длинноволновое излучение многократно проходит через гетероструктуру, в том числе подложку, поэтому, несмотря на небольшой коэффициент поглощения, эффективность вывода излучения из СИД падает.

В данной работе экспериментально исследованы оптические потери при выводе излучения с $\lambda = 940$ нм в структуре на n -GaAs-подложке при различном уровне ее легирования и показано, что уменьшение концентрации донорной примеси значительно увеличивает квантовую эффективность СИД. Один из подходов, позволяющих еще больше нивелировать поглощение в подложке, состоит в эпитаксиальном росте на границе гетероструктура/подложка брэгговского отражателя, коэффициент отражения от которого максимален в спектральной области $\lambda = 940$ нм. Он будет отражать часть генерированного излучения, распространяющегося от p – n -перехода в сторону подложки [21, 22]. В [23] с использованием данного подхода была продемонстрирована внешняя квантовая эффективность (EQE) 37.5% для СИД, излучающего на длине волны $\lambda = 850$ нм. Однако брэгговский отражатель эффективен не для всех распространяющихся лучей, он отражает лучи, приходящие только в пределах угла падения 20° , доля которых составляет ~5% по отношению к падающему на него изотропному излучению. В данной работе применен другой подход — удаление (селективное травление) ростовой подложки с последующим переносом структуры на подложку-носитель [9, 24, 25]. Удаление подложки позволяет формировать тыльный металлический отражатель для эффективного вывода света, распространяющегося в сторону, противоположную световыводящей поверхности. Продемонстрировано существенное улучшение оптических параметров СИД при полном удалении GaAs-подложки, нанесении металлического отражателя и переносе гетероструктуры на подложку-носитель.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и методы изготовления структур. Все экспериментальные гетероструктуры, включая гетероструктуры СИД, выращивали методом металлоорганической газофазной эпитаксии на установке с реактором горизонтального типа (AIXTRON200/4). В качестве источников элементов третьей группы использовали металлоорганические соединения: триметилгаллий ($\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$), триметилалюминий ($\text{Al}(\text{CH}_3)_3$) и триметилиндий ($\text{In}(\text{CH}_3)_3$). Арсин (AsH_3) и фосфин (PH_3) использовали в качестве источников мышьяка и фосфора. Источниками донорной и акцепторной примесей были силан (SiH_4) и диэтилцинк ($\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$) соответственно. Содержание сторонних примесей (в частицах на миллион) не превышает 1 ppm как

Таблица 1. Экспериментальные гетероструктуры МКЯ активной области

Структура	850R	940R	940SB1	940SB2	940SB3A	940SB3B
Барьер	$\text{Al}_{0.3}\text{GaAs}$					
Квантовая яма	$\text{In}_{0.10}\text{GaAs}$	$\text{In}_{0.14}\text{GaAs}$	$\text{In}_{0.17}\text{GaAs}$		$\text{In}_{0.14}\text{GaAs}$	
Промежуточный слой	$\text{Al}_{0.2}\text{GaAs}$	GaAs	$\text{Al}_{0.25}\text{GaAsP}_{0.04}$	$\text{GaAsP}_{0.06}$	$\text{Al}_{0.2}\text{GaAs}$ $\text{GaAsP}_{0.06}$	$\text{Al}_{0.2}\text{GaAs}$ $\text{GaAsP}_{0.06}$
Барьер	$\text{Al}_{0.3}\text{GaAs}$					
Буфер	GaAs					
Подложка	GaAs					

Примечание. Для краткой формы записи индекс значения концентрации атомов в подрешетках третьей или пятой группы указан только для одного из элементов соответствующей подрешетки.

для металлоорганических соединений, так и для гидридов. Все использованные источники произведены в “Элма-хим”, Россия.

Было выращено два типа гетероструктур СИД: прямого и обратного эпитаксиального роста. Для исследования влияния эффекта поглощения гетероструктуру первого типа (рис. 1а) выращивали на двух видах подложек $n\text{-GaAs}$: сильно- ($4 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$) и слаболегированной ($5 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$). Второй тип гетероструктуры (рис. 1б) с инвертированным порядком роста слоев предназначался для изготовления СИД по технологии, включающей в себя процесс удаления подложки и переноса гетероструктуры на подложку-носитель с нанесенным тыльным металлическим отражателем.

Для нахождения оптимальной конструкции активной области СИД (на рис. 1 обозначена как “МКЯ активная область”) также вырастили экспериментальные образцы гетероструктур, на которых исследовали подходы к компенсации структурных напряжений, вызванных рассогласованием параметров решетки. В качестве реперных образцов без компенсирующих слоев были созданы две гетероструктуры на основе МКЯ, излучающие на длинах волн 850 и 940 нм. Обе структуры включали в себя широкозонные барьеры AlGaAs толщиной 200 и 50 нм, между которыми находилась активная область из нескольких квантовых ям (КЯ). Гетероструктура на $\lambda = 850 \text{ нм}$ состояла из шести $\text{In}_{0.11}\text{Ga}_{0.89}\text{As}/\text{Al}_{0.20}\text{Ga}_{0.80}\text{As}$ КЯ (образец 850R), разделенных промежуточными слоями (спейсерами) на основе твердого раствора $\text{Al}_{0.20}\text{Ga}_{0.80}\text{As}$. В случае МКЯ на $\lambda = 940 \text{ нм}$ гетероструктура включала в себя пять $\text{In}_{0.14}\text{Ga}_{0.86}\text{As}/\text{GaAs}$ КЯ (образец 940R) с промежуточными слоями GaAs . Толщины КЯ составляли 3 и 7 нм для образцов 850R и 940R соответственно. Подробно последовательность слоев этих структур представлена в табл. 1. Для оптимизации МКЯ активной области в экспериментальных гетероструктурах с МКЯ варьировали

толщины промежуточных слоев AlGaAs и GaAs , а также исследовали различные типы и толщины компенсирующих слоев в составе этих слоев.

Изготовление СИД из гетероструктур прямого роста (рис. 1а), выращенных на двух подложках с разным уровнем легирования, проводилось по одинаковой постростовой технологии, включающей в себя следующие операции. Сначала выполнялось текстурирование поверхности СИД путем жидкостного химического травления для увеличения эффективности вывода излучения из кристалла. Затем проводилось осаждение просветляющего покрытия на основе слоев $\text{TiO}_x/\text{SiO}_2$, обеспечивающего увеличение выхода излучения из кристалла и выполняющего защитную функцию световыводящей поверхности СИД. Фронтальный полосковый омический контакт к слою $\text{GaAs } p\text{-типа}$ проводимости формировался путем напыления слоев NiCr/Ag/Au толщиной 0.2–0.3 мкм, что обеспечивало получение низкого переходного контактного сопротивления $\sim (2\text{--}4) \times 10^{-6} \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$. Тыльный омический контакт к подложке $\text{GaAs } n\text{-типа}$ проводимости формировался на основе слоев Au(Ge)/NiV/Au толщиной 0.15–0.2 мкм с контактным сопротивлением $\sim (1\text{--}2) \times 10^{-6} \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$. Для увеличения проводимости контактных шин и тыльного омического контакта осуществлялось электрохимическое осаждение слоев Ag/Ni/Au толщиной 2–4 мкм. Затем путем жидкостного химического травления слоев гетероструктур и подложки создавали мезоструктуру, которая обеспечивала снижение токов утечки по боковой поверхности разделительной канавки травления (мезы) при резке гетероструктуры на отдельные чипы. В итоге изготовлены СИД, образцы которых обозначены как “LDS-led” (“low-doped-substrate”, на подложке GaAs с концентрацией донорной примеси $\sim 5 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$) и “HDS-led” (“high-doped-substrate”, на подложке с концентрацией примеси $\sim 4 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$).

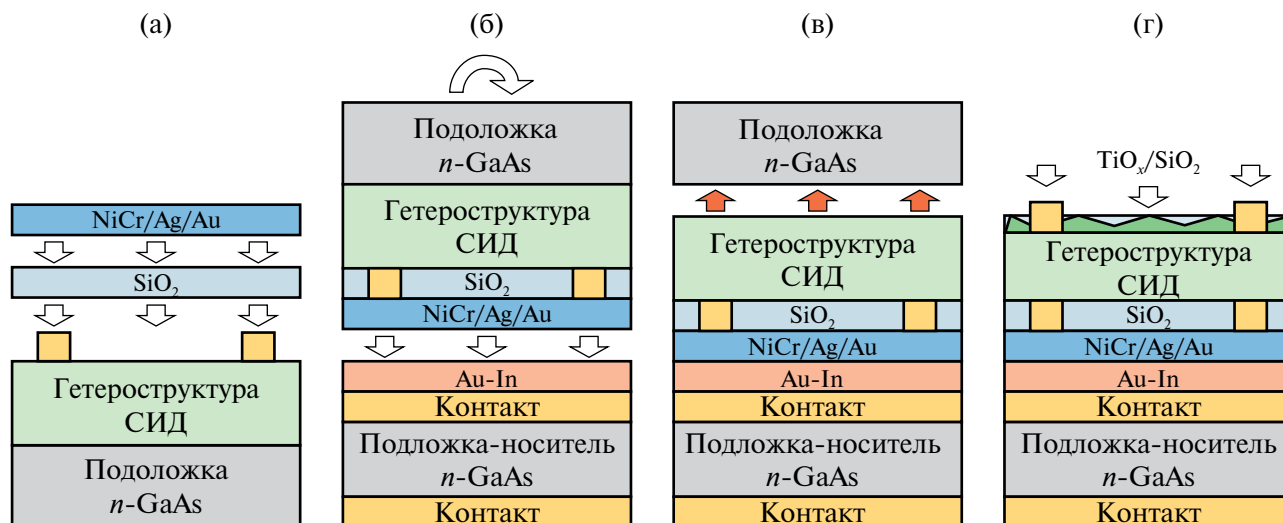


Рис. 2. Последовательность постростовых операций при изготовлении инвертированных СИД на основе гетероструктур обратного роста с технологиями их переноса на подложку-носитель и нанесения тыльного металлического отражателя.

При изготовлении “инвертированных” СИД на основе гетероструктур обратного роста (рис. 1б) была применена технология их переноса на подложку-носитель с последующим удалением ростовой подложки. Последовательность операций данной технологии показана на рис. 2 и условно включает в себя четыре этапа. На первом этапе (рис. 2а) на поверхности гетероструктуры формируются точечные контакты диаметром 10 мкм p -типа проводимости на основе слоев NiCr/Ag/Au с шагом 75 мкм. Далее контактный слой p -GaAs удаляется путем травления в местах, свободных от точечных контактов, для формирования прозрачных окон для генерируемого излучения. После этого осаждается диэлектрическое покрытие на основе слоев SiO_2 и на его поверхности формируется сплошной тыльный металлический отражатель на основе слоев NiCr(1 nm)/Ag/Au , закрытый дополнительными защитными барьерными слоями. На втором этапе (рис. 2б) осуществляется переворот гетероструктуры и ее фиксация с помощью сплава AuIn на подложке-носителе (n -GaAs) с предварительно осажденными контактными слоями на ее фронтальной и тыльной поверхностях. На третьем этапе (рис. 2в) проводится удаление ростовой подложки n -GaAs путем ее селективного травления до стоп-слоя $\text{Al}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{As}$, который также выполняет роль “жертвенного” слоя и затем травится до появления контактного слоя n -GaAs. На четвертом этапе (рис. 2г) проводится текстурирование световыводящей поверхности СИД с последующим формированием просветляющего покрытия $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ и напылением полосковых контактов Au(Ge)/NiV/Au к слою n -GaAs. Далее проводили формирование разделительной мезоструктуры.

Таким образом, с использованием технологии переноса на подложку-носитель был изготовлен образец СИД “TCS-led” (“transferred-to-carrier-substrate”).

После завершения постростовых операций все типы гетероструктур разделяли по мезоструктуре на отдельные СИД, проводили их монтаж на керамические теплоотводящие основания, разварку токоотводящих проволонок и монтаж оптических элементов в виде силиконовых полусфер.

Методики исследования. Экспериментальные гетероструктуры с МКЯ исследовали путем анализа спектров фотолюминесценции (ФЛ), которые записывали при двух плотностях оптического возбуждения твердотельным лазером модели DTL-413 с излучением на длине волны 527 нм.

Для изучения изготовленных СИД провели измерения ватт-амперных характеристик, внешней квантовой эффективности (внешнего квантового выхода, EQE) и энергоэффективности (η) светодиодов. Измерения выполнены в широком диапазоне токов 0–1000 мА, пропускаемых через исследуемые образцы в импульсном режиме. Измерения проводили с помощью контрольного фотоприемника с известной спектральной фоточувствительностью на длине волны $\lambda = 940$ нм.

Определение спектральных характеристик осуществлялось в спектральном диапазоне 300–1100 нм. Для этого через чип СИД пропускали импульсный ток (5–300 мкс, скважность менее 1%) и проводили регистрацию напряжения на нем. Генерируемое излучение СИД поглощалось контрольным фотопреобразователем, выполнялась регистрация протекающего тока, после чего

проводили расчет оптической мощности СИД. Внешнюю квантовую эффективность определяли с использованием измеренных ватт-амперных характеристик, а КПД оценивали как соотношение выведенной оптической мощности к введенной в СИД электрической.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Предложен способ оценки накопленного упругого напряжения в КЯ для обеих гетероструктур. Определена сумма произведений величин рассогласования параметров решетки материалов КЯ и матрицы (da/a) на значения их толщин (h). Величина da/a может иметь как положительное, так и отрицательное значение, а итоговая сумма позволяет приблизительно оценить упругое напряжение, которое нужно скомпенсировать за счет увеличения толщины слоев с обратным относительно полученного суммарного значения знаком. Размерность оценочной величины — ppm·нм, где da/a измеряется в миллионных долях (parts per million, [26]). Для образца 940R эта величина оказалась в 2 раза больше: +135000 ppm·нм против +63000 ppm·нм для образца 850R, что объясняет низкий максимум ФЛ для 940R (рис. 3). Результаты расчета и величины интенсивности ФЛ сведены в табл. 2.

Для увеличения интенсивности фотолюминесценции от МКЯ на $\lambda = 940$ нм и улучшения структурного качества гетероструктуры необходимо минимизировать суммарное напряжение, для чего были рассмотрены два подхода: уменьшение концентрации In в КЯ (относительно 14% в реперной структуре) и использование слоев, компенсирующих напряжения в структуре. Согласно расчетам на основе твердотельной модели КЯ [27] для уменьшения концентрации In до 10%, как в образце 850R (при условии сохранения целевой длины волны 940 нм), требуется увеличение толщины КЯ до 10 нм и более. Эта величина приближается к величине критической толщины псевдоморфного слоя InGaAs [28], при которой происходит релаксация напряжений с образованием дислокаций

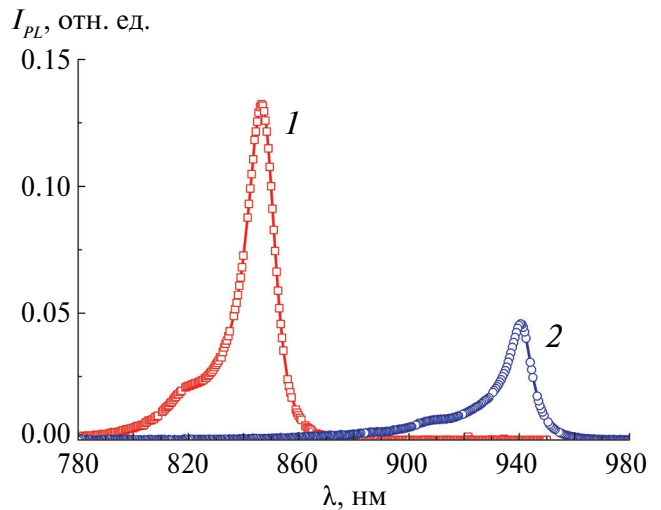


Рис. 3. Спектры ФЛ для гетероструктур 850R (1) и 940R (2) при комнатной температуре.

несоответствия на границе слоев. Это приведет к появлению прорастающих дислокаций, ухудшающих электрофизические свойства материала и, соответственно, параметры СИД [29].

Перспективным подходом является внедрение в МКЯ слоев, компенсирующих напряжения. Чтобы компенсировать деформацию сжатия, вызванную МКЯ, необходимо внести в структуру соразмерную деформацию растяжения. Рассчитаны параметры для двух типов компенсирующих слоев: $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ и $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$.

Рассогласование параметра решетки (da/a) между $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ и матрицей составляет ~ -2000 ppm для составов с $x = 0.25$ и $y = 0.96$. Согласно расчету по твердотельной модели [30] при использовании слоя с такими параметрами в качестве компенсирующего (с полной заменой AlGaAs промежуточного слоя) для длины волны излучения $\lambda = 940$ нм концентрация In в КЯ InGaAs составляет 17%, а толщина $h_{QW} = 46$ Å. Для расчета

Таблица 2. Ростовые и оптические параметры экспериментальных гетероструктур МКЯ

Образец	xIn в InGaAs, %	$t_{\text{КЯ}}$, Å	Промежуточный слой	$t_{\text{сп}}$, нм	$(da/a)h$, ppm·нм	I_{PLmax} , отн. ед.
850R	10	30	$\text{Al}_{0.2}\text{GaAs}$	30	+63000	0.132
940R	14	70	GaAs	14	+135000	0.045
940SB1	17	46	$\text{Al}_{0.25}\text{GaAsP}_{0.04}$	45	+17500	0.048
940SB2	14	70	$\text{GaAsP}_{0.06}$	14	+78000	0.064
940SB3A	14	70	$\text{Al}_{0.2}\text{GaAs/GaAsP}_{0.06}$	4/10	+96500	0.056
940SB3B	14	70	$\text{Al}_{0.2}\text{GaAs/GaAsP}_{0.06}$	4/18	+64000	0.066

Примечание. Для краткой формы записи индекс значения концентрации атомов в подрешетках третьей или пятой группы указан только для одного из элементов соответствующей подрешетки.

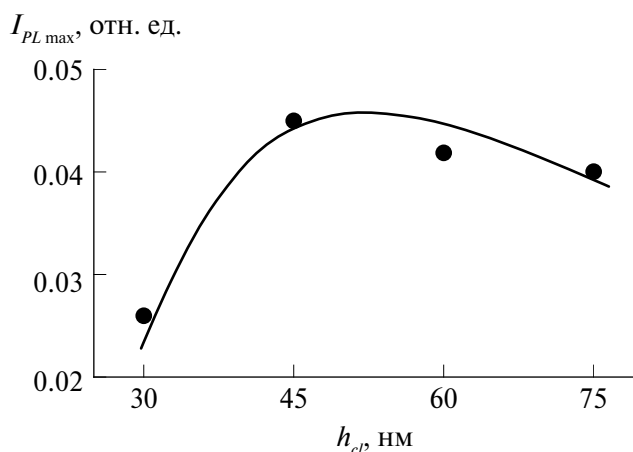


Рис. 4. Зависимость максимума I_{PL} от толщины компенсирующего слоя в серии образцов $\text{In}_{0.17}\text{GaAs}/\text{Al}_{0.25}\text{GaAsP}_{0.04}$ МКЯ (серия образцов 940SB1).

оптимальной толщины компенсирующего слоя для такой КЯ использовано выражение из теории упругости сплошных сред [26, 30]:

$$h_{cl} = h_{QW} \left[\frac{A_{QW} a_{cl}^2 (a_0 - a_{QW})}{A_{cl} a_{QW}^2 (a_{cl} - a_0)} \right], \quad (1)$$

где a_0 — постоянная решетки подложки, A_{cl} и A_{QW} — константы жесткости компенсирующего слоя и КЯ, зависящие от коэффициентов жесткости C_{11} и C_{12} :

$$A_i = C_{11,i} + C_{12,i} - \frac{2C_{12,i}^2}{C_{11,i}}. \quad (2)$$

Согласно расчету оптимальная толщина компенсирующего слоя $\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{As}_{0.96}\text{P}_{0.04}$ составляет 45 нм.

Для экспериментальной проверки расчета был выращен ряд гетероструктур с МКЯ $\text{In}_{0.17}\text{Ga}_{0.83}\text{As}/\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{As}_{0.96}\text{P}_{0.04}$, в которых толщина компенсирующего слоя варьировалась от 30 до 75 нм (серия образцов 940SB1), и измерены их спектры ФЛ. Из зависимости максимальной интенсивности ФЛ ($I_{PL\max}$) от толщины промежуточного слоя (рис. 4) видно, что значение оптимальной толщины компенсирующего слоя $\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{As}_{0.96}\text{P}_{0.04}$ лежит в диапазоне 45–50 нм, что полностью согласуется с расчетной оценкой, полученной с применением теории упругости сплошных сред.

Однако применение компенсирующего слоя $\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{As}_{0.96}\text{P}_{0.04}$ имеет два недостатка. Во-первых, толщины промежуточных слоев более 45 нм слишком велики для создания эффективной

активной области СИД (уменьшаются электронно-дырочное перекрытие и скорость излучательной рекомбинации). Во-вторых, большая концентрация In (17%) ведет к условиям приближения толщины КЯ к критической, что также может отрицательно повлиять на качество гетероструктуры. Поэтому для уменьшения толщины компенсирующего слоя были рассчитаны его параметры на основе твердого раствора $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$, который обеспечивает большую деформацию сжатия при концентрации фосфора в подрешетке пятой группы ~6%. В таком случае рассогласование da/a между $\text{GaAs}_{0.94}\text{P}_{0.06}$ и матрицей составляет ~–4000 ppm. Согласно расчету по твердотельной модели при замене AlGaAs на промежуточные слои $\text{GaAsP}_{0.06}$ толщина КЯ составит 70 Å (при концентрации In ~ 14%), а расчет по формуле (2) дает толщину компенсирующего слоя $\text{GaAs}_{0.94}\text{P}_{0.06}$, равную 14 нм. Гетероструктура СИД, выращенная на основе МКЯ $\text{In}_{0.14}\text{Ga}_{0.86}\text{As}/\text{GaAs}_{0.94}\text{P}_{0.06}$, обозначена как 940SB2.

Можно оценить, что компенсирующие слои на основе как $\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{As}_{0.96}\text{P}_{0.04}$, так и $\text{GaAs}_{0.94}\text{P}_{0.06}$ обеспечивают значение параметра решетки всей активной области с МКЯ (a_{MQW}), близкое к окружающим их в структуре $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ слоям (рис. 1), параметр решетки которых равен 5.656 Å. Если провести оценку по формуле, связывающей a_{MQW} и параметры решетки КЯ и компенсирующего слоя [29]:

$$a_{MQW} = \frac{h_{QW} a_{QW} + h_{cl} a_{cl}}{h_{QW} + h_{cl}}, \quad (3)$$

где h_{QW} и h_{cl} — толщины КЯ и компенсирующего слоя соответственно, a_{QW} и a_{cl} — их параметры решеток, то величина a_{MQW} для компенсирующего слоя $\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{As}_{0.96}\text{P}_{0.04}$ составит 5.632 Å, а для $\text{GaAs}_{0.94}\text{P}_{0.06}$ — 5.655 Å.

В [31] предложен подход, в котором в качестве компенсирующего слоя использована комбинация пар слоев AlGaAs и GaAsP . Отмечалось, что тонкий слой AlGaAs можно использовать, чтобы уменьшить “резкость” изменения баланса деформации растяжения и сжатия от двух смежных слоев КЯ InGaAs и компенсирующего слоя GaAsP . Для исследования данного подхода были выращены гетероструктуры с МКЯ $\text{In}_{0.17}\text{Ga}_{0.83}\text{As}/\text{Al}_{0.20}\text{Ga}_{0.80}\text{As}/\text{GaAsP}_{0.06}$ (образцы 940SB3A и 940SB3B), различающиеся толщиной компенсирующего слоя $\text{GaAs}_{0.94}\text{P}_{0.06}$. В табл. 1 представлена последовательность слоев во всех выращенных гетероструктурах с МКЯ, а в табл. 2 сведены их ростовые и оптические параметры с указанием оценки изменения суммарного напряжения в гетероструктурах. Сравнение спектров ФЛ от всех исследованных гетероструктур с МКЯ приведено на рис. 5.

Образцы с комбинированными компенсирующими слоями 940SB3A и 940SB3B продемон-

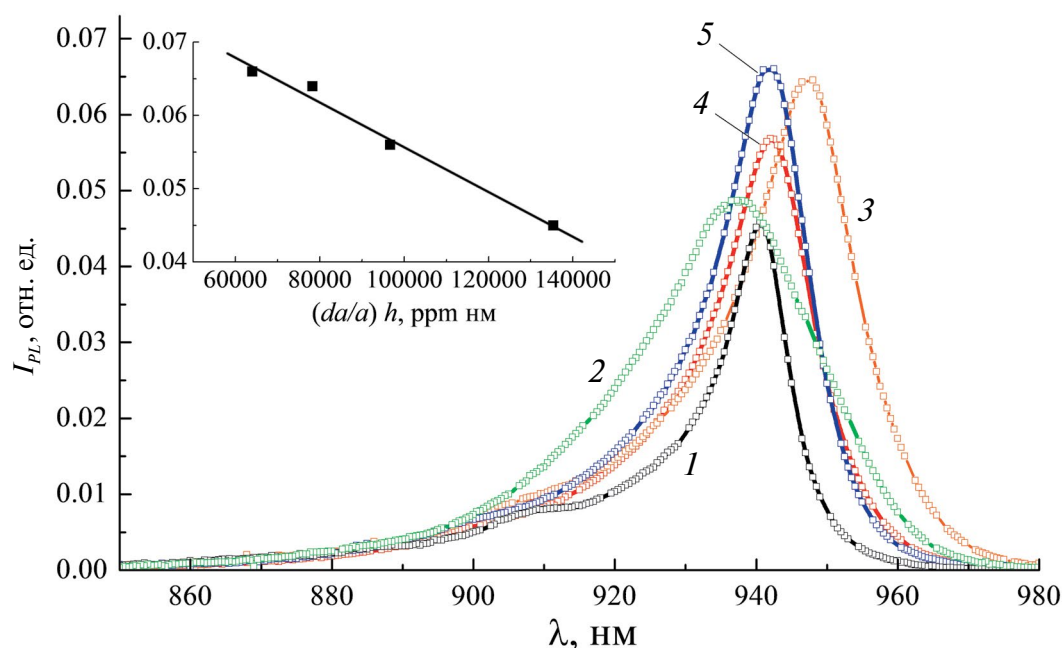


Рис. 5. Спектры ФЛ при комнатной температуре для гетероструктур с МКЯ: 1 – 940R, 2 – 940SB1, 3 – 940SB2, 4 – 940SB3A, 5 – 940SB3B; на вставке – зависимость максимума I_{PL} при комнатной температуре от произведения da/a на толщину слоев.

стрировали увеличенный максимум ФЛ I_{PL} по сравнению с образцом 940SB1 (рис. 5, кривые 4, 5 и 1 соответственно). Относительный прирост I_{PL} для образца 940SB3B составил 32%. Приведенная оценка величины суммарного упругого напряжения (произведения da/a на толщины слоев активной области) образца 940SB3B практически совпадает с аналогичным оценочным значением da/a для реперного образца 850R. В результате построенная зависимость I_{PL} (рис. 5, вставка) от приведенной оценочной величины $(da/a)h$ для всех исследованных гетероструктур достаточно хорошо коррелирует с оптическим качеством гетероструктуры, выраженным максимумом ФЛ.

Таким образом, в соответствии с разработанной технологией компенсации напряжений в активной области гетероструктур СИД обоих типов роста (рис. 1) были использованы слои $\text{In}_{0.14}\text{Ga}_{0.86}\text{As}/\text{Al}_{0.20}\text{Ga}_{0.80}\text{As}/\text{GaAs}_{0.94}\text{P}_{0.06}$ МКЯ, обеспечившие максимальный уровень ФЛ.

На рис. 6 представлены токовые зависимости EQE , η и выходной оптической мощности (P_{opt}) полученных СИД.

Сравнение характеристик образцов HDS-led и LDS-led показывает существенное влияние степени легирования полупроводниковой подложки на внутренние оптические потери изготовленных СИД. Во-первых, наблюдается интенсивное поглощение на свободных носителях излучения $\lambda = 940$ нм в сильнолегированной ($4 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$)

подложке GaAs n -типа проводимости. Вывод излучения из СИД критично уменьшается, и максимальная внешняя квантовая эффективность приборов в этом случае составляет ~14%. При уменьшении уровня легирования подложки GaAs почти на порядок эффективность увеличилась на 30 отн. %.

Максимальный прирост как оптической, так и энергоэффективности достигается за счет полного удаления ростовой подложки GaAs и формирования тыльного металлического отражателя, обеспечивающего вывод излучения, распространяющегося в противоположную сторону от поверхности СИД (т.е. при технологии переноса гетероструктуры на подложку-носитель). Максимумы величин η и EQE инвертированного СИД TCS-led составили 39.8 и 40.9% соответственно. В табл. 3 представлены максимумы величин электрооптических характеристик, а также величины инжектируемого тока, при которых они были достигнуты.

Отметим, что обычно для СИД характерен эффект падения величины EQE при увеличении инжектируемого тока [32]. Эффект падения EQE – это проблема, широко обсуждаемая в литературе главным образом в отношении СИД на основе GaN, в которых степень падения внешней квантовой эффективности (EQE_{droop}) может доходить до 50%. К основным механизмам безызлучательной рекомбинации, которые лежат в основе падения EQE , принято относить оже-рекомбинацию, утечку

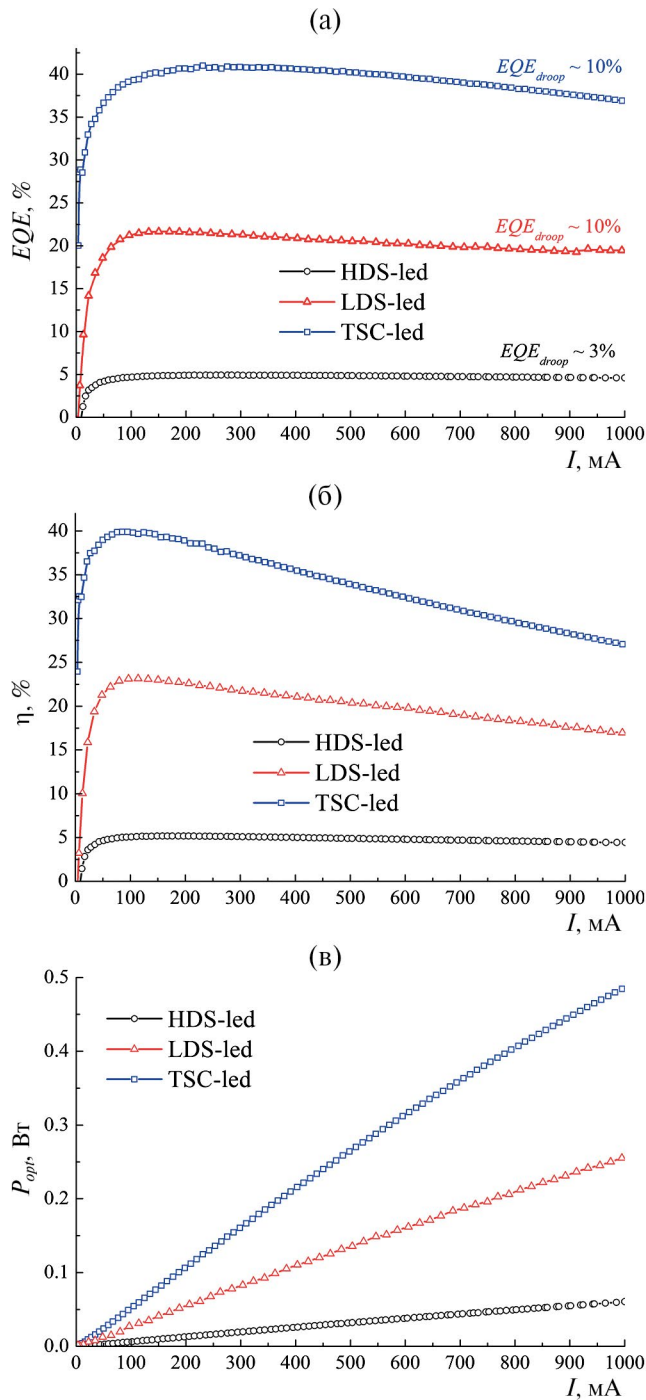


Рис. 6. Токовые зависимости внешней квантовой эффективности (а), энергоэффективности (б), выходной оптической мощности для СИД на подложке с уровнем легирования $4 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (HDS-led), $5 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ (LDS-led) и для СИД, изготовленного с использованием технологии переноса на подложку-носитель (TSC-led) (в).

Таблица 3. Максимумы характеристик изготовленных СИД

Образец	$EQE_{\text{max}}, \% (I, \text{mA})$	$\eta_{\text{max}}, \% (I, \text{mA})$
HDS-led	14.1 (~300–700)	13.6 (~200–400)
LDS-led	21.6 (150)	23.1 (114)
TCS-led	40.9 (275)	39.8 (85)

носителей заряда, нагрев прибора, а также увеличение стока инжектированных носителей к центрам рекомбинации Шокли–Рида–Холла в дефектных участках КЯ [33]. Однако величина EQE_{droop} для всех исследованных в данной работе образцов не превышает 10% с увеличением инжектируемого тока вплоть до 1 А. Такой результат может быть следствием уменьшения плотности дефектов в МКЯ за счет применения технологии слоев, компенсирующих структурные напряжения. Выходная оптическая мощность полученных СИД сублинейно увеличивается с ростом инжектируемого тока и не достигает насыщения на всем диапазоне исследуемых токов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Созданы и исследованы ИК СИД с активной областью на основе InGaAs/AlGaAs МКЯ, излучающие на длине волны $\lambda = 940 \text{ нм}$. Показано, что применение компенсирующих слоев в МКЯ таких СИД позволяет улучшить люминесцентные свойства активной области: зарегистрировано увеличение интенсивности ФЛ экспериментальных структур с промежуточными слоями $\text{Al}_{0.20}\text{Ga}_{0.80}\text{As}/\text{GaAs}_{0.94}\text{P}_{0.06}$ более чем на 30% по сравнению с реперными образцами без компенсирующих слоев. Благодаря уменьшению плотности дефектов, которые являются центрами безызлучательной рекомбинации в МКЯ, падение внешней квантовой эффективности изготовленных СИД не превышало 10% при увеличении рабочего тока до 1 А.

Исследованы оптические потери, вызванные поглощением на свободных носителях, при выводе генерируемого активной областью ($\lambda = 940 \text{ нм}$) излучения из СИД при различном уровне легирования ростовой подложки n-GaAs. Показано, что уменьшение уровня донорного легирования с 4×10^{18} до $5 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ дает относительный прирост эффективности СИД порядка 30%.

Наибольшие значения оптической и энергоэффективности достигнуты за счет полного удаления ростовой подложки GaAs и формирования тыльного металлического отражателя, обеспечивающего вывод излучения, распространяющегося в противоположную сторону от поверхности СИД.

В результате применения технологии изготовления таких инвертированных СИД со встроенным металлическим отражателем продемонстрированы значения $\eta = 39.8\%$ при токе 85 мА и $EQE = 40.9\%$ при токе 275 мА.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Vasilopoulou M., Fakharuddin A., Pelayo García de Arquer F. et al.* // Nat. Photon. 2021. V. 15. P. 656. <https://doi.org/10.1038/s41566-021-00855-2>
2. *Lee H.-J., Park G.-H., So J.-S. et al.* // Infrared Phys. Technol. 2021. V. 118. <https://doi.org/10.1016/j.infrared.2021.103879>
3. *Entropa A.G., Vasenev A.* // Energy Proc. 2017. V. 132. P. 63. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.09.636>
4. *Kitabayashi H., Ishihara K., Kawabata Y. et al.* // SEI Tech. Rev. 2010. V. 72. P. 71.
5. Infrared Illumination for Time-of-Flight Applications. 2008. <https://lumileds.com/wp-content/uploads/files/WP35.pdf>
6. *Kim D.K., Lee H.J., Won-Chan An. et al.* // J. Korean Phys. Soc. 2018. V. 72. № 9. P. 1020. <https://doi.org/10.3938/jkps.72.1020>
7. *Lin Hl., Zeng Xh., Shi Sm. et al.* // Optoelectron. Lett. 2019. V. 15. № 2. P. 113. <https://doi.org/10.1007/s11801-019-8113-6>
8. *Peng Bai P., Zhang Y., Wang T. et al.* // Semicond. Sci. Technol. 2020. V. 35. № 3. P. 035021. <https://doi.org/10.1088/1361-6641/ab6dbf>
9. *Shubert E.F.* Light-Emitting Diodes (second edition). Cambridge University Press, 2006. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511790546>
10. *Малевская А.В., Калюжный Н.А., Малевский Д.А. и др.* // Физика и техника полупроводников. 2021. Т. 55. № 8. С. 699. <https://doi.org/10.21883/FTP.2021.08.51143.9665>
11. *Kim S.-D., Lee H., Harris J.S.J.* // Electrochem. Soc. 1995. V. 142. № 5. P. 1667. <https://doi.org/10.1149/1.2048636>
12. *Yu Y., Qin X., Huang B. et al.* // Vacuum. 2003. V. 69. P. 489. [https://doi.org/10.1016/S0042-207X\(02\)00560-2](https://doi.org/10.1016/S0042-207X(02)00560-2)
13. *Kim D.-K., Lee H.-J.* // J. Nanosci. Nanotechnol. 2018. V. 18. № 3. P. 2014. <https://doi.org/10.1166/jnn.2018.14952>
14. *Xu D.P., D'Souza M., Shin J.C. et al.* // J. Cryst. Growth. 2008. V. 310. P. 2370. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2007.11.218>
15. *Moss T.S., Burrell G.J., Ellis B.* Semiconductor Opto-Electronic. Butterworth & Co. Ltd, 1973. <https://doi.org/10.1016/C2013-0-04197-7>
16. *Pankove J.I.* Optical processes in semiconductors. Prentice-Hall. Inc., 1971.
17. *Urbach F.* // Phys. Rev. 1953. V. 92. P. 1324. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.92.1324>
18. *Casey H.C., Sell D.D., Wecht K.W.* // J. Appl. Phys. 1975. V. 46. № 1. P. 250. <https://doi.org/10.1063/1.321330>
19. *Гуревич С.А., Федорович А.Е., Федоров А.В.* // Физика и техника полупроводников. 1991. Т. 5. С. 769.
20. *Abroug S., Saadallah F., Yacoubi N.* // Eur. Phys. J. Spec. Top. 2008. V. 153. P. 29. <https://doi.org/10.1140/epjst/e2008-00386-7>
21. *Малевская А.В., Калюжный Н.А., Малевский Д.А. и др.* // Физика и техника полупроводников. 2021. Т. 55. № 7. С. 614. <https://doi.org/10.21883/FTP.2021.07.51028.9646>
22. *Ahn S.-C., Lee B.-T., An W.-C. et al.* // J. Korean Phys. Soc. 2016. V. 69. № 1. P. 91. <https://doi.org/10.3938/jkps.69.91>
23. *Малевская А.В., Калюжный Н.А., Минтаилов С.А. и др.* // Физика и техника полупроводников. 2021. Т. 55. № 12. С. 1218. <https://doi.org/10.21883/FTP.2021.12.51709.9711>
24. *Tzou A.-J., Lin B.-Ch., Lee Ch.-Y. et al.* // J. Photon. Energy. 2015. V. 5. P. 057604–14. <https://doi.org/10.1117/1.JPE.5.057604>
25. *Малевская А.В., Калюжный Н.А., Солдатенков Ф.Ю. и др.* // ЖТФ. 2023. Т. 93. № 1. С. 170. <https://doi.org/10.21883/JTF.2023.01.54078.166-22>
26. *Bailey C.G., Hubbard S.M., Forbes D.V. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2009. V. 95. № 20. P. 203110. <https://doi.org/10.1063/1.3264967>
27. *Van de Walle C.G.* // Phys. Rev. 1989. V. 39. № 3. P. 1871. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.39.1871>
28. *Rudinsky M.E., Karpov S. Yu., Lipsanen H. et al.* // Mat. Phys. Mechanics. 2015. V. 24. № 3. P. 278. <https://doi.org/10.1134/S1063782613090054>
29. *Redaelli L., Mukhtarova A., Valdueza-Felip S. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2014. V. 105. № 13. P. 131105. <https://doi.org/10.1063/1.4896679>
30. *Ekins-Daukes N.J., Kawaguchi K., Zhang J.* // Cryst. Growth Des. 2002. V. 2. № 4. P. 287. <https://doi.org/10.1021/cg025502y>
31. *An W.-C., Kim H.-G., Kwac L.-K. et al.* // J. Nanosci. Nanotechnol. 2019. V. 19. P. 2224. <https://doi.org/10.1166/jnn.2019.15974>
32. *Cho J., Schubert E.F., Kim J.K.* // Laser Photon. Rev. 2013. V. 7. № 3. P. 408. <https://doi.org/10.1002/lpor.201200025>
33. *Fu H., Zhao Y.* Nitride Semiconductor Light-Emitting Diodes (LEDs) (Second Edition). Elsevier Ltd, 2018. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101942-9.00009-5>

LIGHT-EMITTING ALGAAS/GAAS DIODES BASED ON INGAAS STRAIN-COMPENSATED QUANTUM WELLS WITH MINIMIZED INTERNAL LOSSES OF 940 NM RADIATION ABSORPTION

R. A. Salii*, A. V. Malevskaya, D. A. Malevskii, S. A. Mintairov,
A. M. Nadtochiy, N. A. Kalyuzhnyy

Ioffe Institute, 26 Politekhnicheskaya, 194021 St. Petersburg, Russia

**e-mail: r.saliy@mail.ioffe.ru*

Abstract. IR light-emitting diodes based on InGaAs/AlGaAs multiple quantum wells and $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ -layers that compensate stresses in the active region have been developed. The optical losses caused by absorption of radiation generated by the active region ($\lambda = 940$ nm) were studied at different doping levels of n -GaAs substrates. It has been shown that reducing the donor doping level from 4×10^{18} to $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ gives an increase in the quantum efficiency of LEDs by $\sim 30\%$. A technology that eliminates optical losses caused by absorption during radiation output has been developed. By removing the growth substrate and transferring the device structure to a carrier substrate with the formation of a rear metal reflector, LEDs were created that demonstrate a twofold increase in external quantum efficiency and efficiency ($\sim 40\%$) compared to the technology of outputting radiation through an n -GaAs substrate.