

СОДЕРЖАНИЕ

Том 69, номер 6, 2024

ДИФРАКЦИЯ И РАССЕЯНИЕ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ

Экспериментальное исследование метода рентгеновской фазово-контрастной микроскопии с использованием нанофокусирующей линзы на “КИСИ-курчатов”

*М. С. Фоломешкин, В. Г. Кон, А. Ю. Серёгин, Ю. А. Волковский, П. А. Просеков,
В. А. Юнкин, А. А. Снигирёв, Ю. В. Писаревский, А. Е. Благов, М. В. Ковальчук*

919

РЕАЛЬНАЯ СТРУКТУРА КРИСТАЛЛОВ

Особенности формирования дефектов, инициирующих усталостные разрушения в гранулированном сплаве ЭП741НП

*И. С. Павлов, М. А. Артамонов, В. В. Артемов,
А. С. Кумсков, Е. Ю. Марчуков, А. Л. Васильев*

927

СТРУКТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Дефектная структура $\alpha\text{-Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ ($R = \text{Dy-Lu, Y}$) по данным рентгеновской и электронной дифракции.

II. Дефектная структура наноструктурированных кристаллов $\alpha\text{-Na}_{0.4}\text{R}_{0.6}\text{F}_{2.2}$ ($R = \text{Ho-Lu, Y}$)

Е. А. Сульянова, Б. П. Соколов, В. И. Николайчик, А. С. Авилов

938

Диссимметризация в минералах группы эвдиалита.

II. Роль $M2$ -позиции в упорядоченной $P3$ -модели структуры высокоциркониевого члена группы эвдиалита

Р. К. Расцветаева, С. М. Аксенов, В. М. Гридчина, Н. В. Чуканов

954

СТРУКТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Влияние различных газовых сред в процессе микроволновой пиролизной карбонизации целлюлозы на свойства полученного активированного угля

*И. Г. Дьячкова, Д. А. Золотов, А. С. Кумсков, И. С. Волчков,
Е. В. Матвеев, В. В. Берестов, В. Е. Асадчиков*

960

СТРУКТУРА МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Особенности трехмерной реконструкции спиралей по данным малоуглового рентгеновского рассеяния

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

971

Белок с неизвестной функцией из бактерии *Variovorax paradoxus* способен образовывать основание шиффа с молекулой PLP при аминокислотной замене N174K

*И. О. Илясов, М. Е. Миняев, Т. В. Ракитина, А. К. Бакунова,
В. О. Попов, Е. Ю. Безсуднова, К. М. Бойко*

981

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ В БИОЛОГИИ И МЕДИЦИНЕ

Разработка субъединичной вакцины против вируса африканской чумы свиней на основе белка CD2v с использованием методов иммуноинформатики и молекулярной динамики

*А. С. Ивановский, В. И. Тимофеев, А. В. Калач, Ю. В. Кордонская,
М. А. Марченкова, Ю. В. Писаревский, Ю. А. Дьякова, М. В. Ковальчук*

987

ДИНАМИКА РЕШЕТКИ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

Линейный и нелинейный диэлектрический отклик сополимера VDF₆₀/Tr₄₀
в окрестностях сегнетоэлектрического фазового перехода

К. А. Верховская, М. А. Панкова, И. И. Попов, Л. Н. Коротков

998

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ

Спектрально-люминесцентные и сцинтилляционные свойства
монокристалла *n*-терфенила, выращенного из расплава

*М. С. Лясникова, А. А. Кулишов, Г. А. Юрасик,
Д. Н. Каримов, В. А. Постников, А. Э. Волошин*

1004

Атомистическое моделирование кристалла парателлуриата α-TeO₂.

I. Дефекты и ионный перенос

А. К. Иванов-Шиц

1009

Плазмон-поляритоны *TE*- и *TM*-типов
в пленке металла, граничащей со сверхрешеткой.

I. Свойства импедансов полубесконечных сред и пленок

А. Н. Даринский

1018

Плазмон-поляритоны *TE*- и *TM*-типов в пленке металла, граничащей
со сверхрешеткой. II. Анализ существования плазмон-поляритонов

А. Н. Даринский

1029

НАНОМАТЕРИАЛЫ, КЕРАМИКА

Получение наноструктур Bi на подложках Si методом термического испарения

Г. Н. Кожемякин, С. А. Кийко, А. В. Кийко, В. В. Артемов, И. С. Волчков

1037

РОСТ КРИСТАЛЛОВ

Кристаллы 4,7-бис(2,5-диметил-[1,1'-бифенил]-4-ил)бензотиадиазола
и его производного с концевыми *n*-гексильными заместителями:
рост, структура, термические и абсорбционно-флуоресцентные свойства

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

1044

КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В ГУМАНИТАРНЫХ НАУКАХ

Комплексные исследования сарматских зеркал-подвесок

*А. В. Антипенко, Т. Н. Смекалова, А. В. Куликов, С. К. Фридрихсон, А. Ю. Лобода,
П. В. Гурьева, Е. С. Коваленко, Е. Ю. Терещенко, Е. Б. Яцишина*

1056

Аттические полихромные фигурные сосуды из собрания ГИМ: комплексные исследования

*Д. В. Журавлев, Т. А. Ильина, Е. Ю. Терещенко, П. В. Гурьева,
Е. С. Коваленко, О. А. Кондратьев, Е. А. Кузьмина, Е. С. Куликова,
А. В. Мандрыкина, Н. Б. Шалявина, Е. Б. Яцишина*

1062

О технологии изготовления античной краснолаковой посуды
(боспорская, понтийская и восточная сигиллата)

*А. В. Мандрыкина, Д. В. Журавлев, П. В. Гурьева, Е. С. Коваленко,
О. А. Кондратьев, Д. Н. Хмеленин, Е. Ю. Терещенко, Е. Б. Яцишина*

1078

Строительные растворы гробниц Эски-Кермена и Горзувит

*А. Ю. Лобода, П. И. Калинин, А. М. Антипин, П. В. Гурьева,
Е. С. Коваленко, А. В. Мандрыкина, Е. А. Кузьмина, Э. А. Хайрединова,
А. В. Мاستыкова, Е. Ю. Терещенко, Е. Б. Яцишина*

1090

ДИФРАКЦИЯ И РАССЕЯНИЕ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ

УДК 539+535.317+548.73

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДА РЕНТГЕНОВСКОЙ ФАЗОВО-КОНТРАСТНОЙ МИКРОСКОПИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАНОФОКУСИРУЮЩЕЙ ЛИНЗЫ НА “КИСИ-КУРЧАТОВ”

© 2024 г. М. С. Фоломешкин^{1,*}, В. Г. Кон¹, А. Ю. Серёгин¹, Ю. А. Волковский¹,
П. А. Просеков¹, В. А. Юнкин², А. А. Снигирёв³, Ю. В. Писаревский¹,
А. Е. Благов¹, М. В. Ковальчук¹

¹Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

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

³Балтийский федеральный университет им. И. Канта, Калининград, Россия

*E-mail: folmaxim@gmail.com

Поступила в редакцию 20.09.2024 г.

После доработки 20.09.2024 г.

Принята к публикации 24.09.2024 г.

Представлены результаты экспериментального исследования на источнике “КИСИ-Курчатов” новой схемы фазово-контрастной визуализации микрообъектов с использованием нанофокусирующей составной преломляющей линзы. Продемонстрирована визуализация с субмикронным пространственным разрешением френелевской зонной пластинки с шириной крайних зон менее 0.5 мкм. Установлено, что основной вклад в инструментальную функцию, ухудшающую пространственное разрешение, в проведенных экспериментах вносят вибрации элементов оптической схемы. Показана возможность использования предложенной схемы для оценки поперечного размера пучка в фокусе составной преломляющей линзы с учетом инструментальной функции.

DOI: 10.31857/S0023476124060017, EDN: YIMCRC

ВВЕДЕНИЕ

С появлением в конце прошлого века источников синхротронного излучения (СИ) третьего поколения стали активно развиваться методы когерентной рентгеновской микроскопии для исследования структуры органических и неорганических микрообъектов. Развитие подобных методов исследования представляется особенно актуальным в России в связи со строительством источников СИ четвертого поколения [1] для проведения структурных исследований с нанометровым пространственным разрешением [2]. Наиболее простым и массовым методом является рентгеновская фазово-контрастная микроскопия [3].

Метод фазово-контрастной микроскопии в ближнем поле дифракции выгодно отличается от остальных методов визуализации микрообъектов благодаря низким требованиям к пространственной когерентности пучка СИ и возможности непосредственного наблюдения характерных особенностей исследуемого микрообъекта (размер, период и т.д.). Однако при исследовании микрообъектов относительно малого размера (менее 10 мкм) в данном методе возникает проблема, связанная с

недостаточным разрешением современных двумерных детекторов для регистрации изображений такого размера. Использование нанофокусирующей рентгеновской оптики для формирования перед исследуемым образцом вторичного источника СИ позволяет преодолеть данную проблему. Расходящийся после вторичного источника пучок СИ обеспечивает геометрическое увеличение изображения при сохранении условия ближнего поля дифракции.

В [4] была предложена и теоретически рассмотрена схема фазово-контрастной микроскопии, в которой для формирования вторичного источника СИ используется нанофокусирующая составная преломляющая линза (НСПЛ) [5, 6]. Методом численного эксперимента по изображению структуры фотонного кристалла было показано, что такая схема позволяет изображать структуры с периодом менее 0.5 мкм.

В настоящей работе представлены результаты первого экспериментального исследования такой схемы на примере изображения структуры френелевской зонной пластинки (ФЗП) с шириной крайних зон менее 0.5 мкм. Использовался

Курчатовский источник синхротронного излучения (“КИСИ-Курчатов”). Как оказалось, НСПЛ могут успешно использоваться даже на источнике с относительно низкой степенью пространственной когерентности при применении метода, для которого высокая пространственная когерентность не требуется. Зарегистрированные в эксперименте изображения фазового контраста позволили с субмикронной точностью определить период структуры ФЗП в области крайних зон. Анализ полученных экспериментальных данных показал, что наибольший вклад в ухудшение пространственного разрешения вносят вибрации элементов оптической схемы, а не конечная пространственная когерентность пучка СИ.

ОСНОВЫ ТЕОРИИ

Кратко рассмотрим теорию когерентной рентгеновской оптики. Скалярное волновое поле монохроматизированного СИ с энергией E , распространяющееся вдоль оптической оси z , представляется в виде произведения медленно меняющейся функции и быстро меняющейся экспоненты:

$$\Psi(x, z) = \exp(ikz) \psi(x, z), \quad (1)$$

где $k = 2\pi/\lambda$ — волновое число, $\lambda = hc/E$ — длина волны излучения, h — постоянная Планка, c — скорость света в вакууме. В эксперименте измеряется интенсивность СИ, и достаточно ограничиться рассмотрением только медленно меняющейся функции $\psi(x, z)$. Величину $\psi(x, z)$ далее будем называть волновой функцией (ВФ) СИ.

Перенос ВФ вдоль z по пустому пространству из z_0 в z_1 описывается в соответствии с принципом Гюйгенса—Френеля:

$$\psi(x, z_1) = P(x, z_1 - z_0) * \psi(x, z_0), \quad (2)$$

где $P(x, z) = (i\lambda z)^{-1/2} \exp(i\pi x^2/\lambda z)$ — пропагатор Френеля. Символом $*$ обозначена операция свертки.

Изменение ВФ при прохождении через достаточно тонкий микрообъект может быть описано в проекционном приближении путем умножения на трансмиссионную функцию

$$T(x) = \exp(ik[n - 1]t(x)), \quad (3)$$

где n — комплексный показатель преломления СИ в материале микрообъекта, $t(x)$ — толщина микрообъекта вдоль оси z .

На источниках СИ излучают отдельные электроны в поворотном магните или ондуляторе. Каждый электрон излучает сферическую волну в собственной системе координат, но из-за релятивистских эффектов пучок излучения имеет небольшую угловую расходимость при распространении вдоль оси z . Отдельные электроны излучают спонтанно в разное время и потому некогерентно. Это определяет

специфическую форму учета поперечного размера источника w_s . Необходимо когерентно вычислять интенсивность излучения на детекторе от каждой точки и затем суммировать интенсивности от всех точек. Для точечного источника СИ с координатой x_s , расположенного на расстоянии z_s до исследуемого микрообъекта, ВФ на детекторе, расположенном на расстоянии z_d после микрообъекта, в соответствии с (2), (3) описывается выражением

$$\psi_d(x, x_s) = P(x, z_d) * T(x) P(x - x_s, z_s). \quad (4)$$

Расстояние z_s обычно составляет десятки метров, поэтому падающую на исследуемый образец ВФ приближенно можно считать плоской волной, если размер источника w_s достаточно мал. В этом случае

$$\psi_d(x) = P(x, z_d) * T(x). \quad (5)$$

Из теории следует, что распределение интенсивности $I_d(x) = |\psi_d(x)|^2$ зависит от трех факторов: длины волны излучения λ , размера микрообъекта D и расстояния z_d , на котором регистрируется изображение. Данная зависимость выражается через диаметр первой зоны Френеля $D_f = 2(\lambda z)^{1/2}$. Ближнее поле дифракции соответствует условию $D \gg D_f$, при котором возникает контраст интенсивности на краях микрообъекта.

В микроскопии фазового контраста [3, 7] используют ближнее поле для непосредственного наблюдения границ исследуемых объектов. Однако при переходе к изучению объектов микронного размера возникает проблема, связанная с тем, что размер изображения в ближнем поле приблизительно равен размеру микрообъекта. Разрешения современных двумерных детекторов (~ 0.5 мкм) недостаточно для регистрации изображений такого размера. Кроме того, расстояние, на котором реализуется условие ближнего поля, для микрообъектов может быть менее миллиметра, что также затрудняет проведение экспериментов.

Указанные проблемы могут быть преодолены с помощью нанофокусирующей рентгеновской оптики, используемой для формирования перед исследуемым образцом вторичного источника СИ, что обеспечивает геометрическое увеличение регистрируемого изображения. Это можно показать, преобразовав (4) к следующему виду:

$$\begin{aligned} \psi_d(x, x_s) P^{-1}(x - x_s, z_t) = \\ = P(x_e + x_s z_d/z_t, z_e) * T(x_e), \end{aligned} \quad (6)$$

где $z_t = z_s + z_d$, $x_e = x/M$, $z_e = z_d/M$, $M = z_t/z_s$. Параметр M является фактором геометрического увеличения размеров на детекторе по сравнению с размерами на объекте. Пропагатор Френеля в левой части (6) не влияет на характер профиля интенсивности и только масштабирует интенсивность изображения в соответствии с законом сохранения

энергии. Правая часть (6) для $x_s = 0$ эквивалентна (5), но для другого масштаба x_e и уменьшенного расстояния до детектора z_e . Смещение точечного источника СИ перпендикулярно оптической оси приводит к смещению изображения как целого на величину $-x_s z_d / z_s$. Таким образом, расположив точечный источник СИ достаточно близко к исследуемому микрообъекту, можно добиться сильного увеличения размера изображения фазового контраста при сохранении условия ближнего поля для эффективного расстояния z_e .

В [4] была теоретически рассмотрена схема, в которой вторичный источник СИ формируется с использованием планарной НСПЛ (рис. 1а). Планарные НСПЛ, изготавливаемые с использованием технологии глубокого анизотропного травления кремния [5, 6], являются одним из наиболее перспективных инструментов нанофокусировки СИ. Разработанные технологии глубокого анизотропного травления кремния позволяют с высокой точностью создавать НСПЛ с апертурой 50 мкм и менее (рис. 1б, 1в). Преломляющая поверхность таких НСПЛ представляет собой параболический цилиндр, что обеспечивает линейную фокусировку когерентного пучка до поперечного размера менее 50 нм [8]. НСПЛ состоят из большого числа отдельных элементов, которые характеризуются следующим набором параметров: апертура A , радиус кривизны преломляющей поверхности R , минимальная толщина d , длина элемента вдоль оптической оси $p = d + A^2/4R$. Отметим, что относительно длинные НСПЛ, фокусное расстояние которых сравнимо с их длиной, не могут рассматриваться в проекционном приближении, поэтому для расчета сфокусированного пучка необходимо использовать другие подходы. Теория фокусировки СИ с помощью НСПЛ была разработана в [9–13]. В теории рассматриваются как сильно поглощающие НСПЛ [9–11], для которых можно пренебречь влиянием апертуры элементов, так и слабо поглощающие [12, 13], для которых конечная апертура влияет на результат фокусировки. Для точного расчета волновой функции после НСПЛ для указанных случаев можно использовать, например, универсальную программу XRWP [14], предназначенную для проведения расчетов в области когерентной рентгеновской оптики. Кроме того, существует онлайн-программа [15], позволяющая рассчитывать параметры сфокусированного пучка [11].

Из теории сильно поглощающих НСПЛ следует, что волновая функция излучения после НСПЛ представляет собой гауссов пучок, характеризующийся угловой расходимостью $\Delta\theta$ и полушириной в фокусе w_f . Данные параметры связаны следующим соотношением:

$$w_f = (2\ln 2/\pi)(\lambda/\Delta\theta) = 0.441(\lambda/\Delta\theta). \quad (7)$$

Известно, что для гауссового пучка на расстоянии от фокуса $z \gg z_R$, где $z_R = (\pi/2\ln 2)(w_f/\lambda) = 2.27(w_f/\lambda)$ – длина Рэлея, поперечная зависимость фазы ВФ является параболической, т.е. соответствует излучению для точечного источника в параксиальном приближении. Таким образом, гауссов пучок после НСПЛ может быть аналогично точечному источнику использован для увеличения изображения с той разницей, что интенсивность такого пучка имеет конечную угловую расходимость. Угловую расходимость пучка необходимо учитывать для обеспечения полного освещения микрообъекта или его исследуемой области. Например, для энергии излучения $E = 18$ кэВ и размера пучка в фокусе $w_f = 50$ нм угловая расходимость составляет $\Delta\theta = 606$ мкрад. Длина Рэлея в этом случае $z_R = 82$ мкм. На расстоянии $z = 100 z_R$ от фокуса НСПЛ полуширина пучка СИ будет составлять 5 мкм, что достаточно для освещения объектов микронного размера.

Отметим также, что фокусировка пучка СИ с помощью НСПЛ до нанометрового размера может быть реализована только при использовании когерентного излучения. Для протяженного источника СИ пучок в фокусе НСПЛ представляет собой уменьшенное изображение источника, размер которого больше размера фокуса для когерентного излучения. Размер изображения источника СИ может быть определен в рамках теории фокусировки с помощью НСПЛ, в том числе с использованием

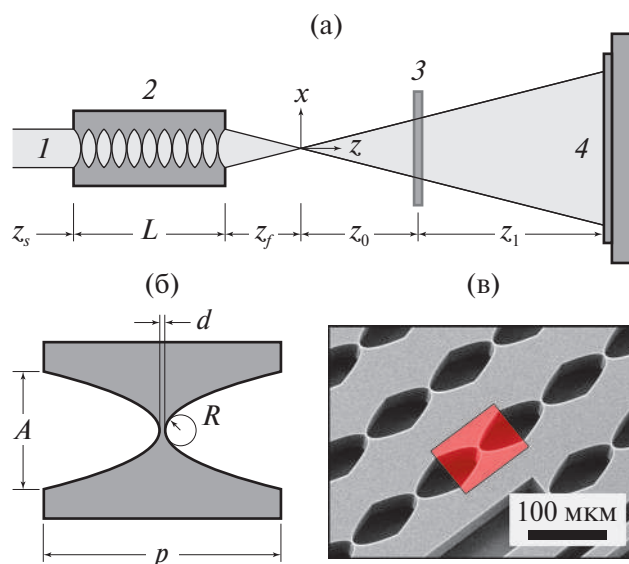


Рис. 1. Схема фазово-контрастной микроскопии с использованием планарной НСПЛ (1 – монохроматизированный пучок СИ, 2 – НСПЛ, 3 – микрообъект, 4 – детектор) (а); схематичное изображение элемента НСПЛ (б); изображение растровой электронной микроскопии планарных НСПЛ на поверхности кремния (рамкой выделен элемент НСПЛ) (в).

онлайн-программы [15]. Таким образом, разрешение схемы фазового контраста с использованием вторичного источника определяется некогерентным размером пучка в фокусе НСПЛ.

ДЕТАЛИ ЭКСПЕРИМЕНТА

Экспериментальное исследование метода рентгеновской фазово-контрастной микроскопии с использованием НСПЛ (рис. 1а) проведено на станции РКФМ (Рентгеновская кристаллография и физическое материаловедение) источника “КИСИ-Курчатов”. Фотография экспериментальной схемы представлена на рис. 2а. Источником СИ на станции РКФМ является поворотный магнит, расположенный на расстоянии $z_s = 15$ м от образца. Размер источника СИ, формируемого поворотным магнитом, достаточно точно аппроксимируется двумерной функцией Гаусса с полушириной $\sim 100 \times 1000$ мкм² в вертикальном и горизонтальном направлениях соответственно. Угловая расходимость пучка СИ приблизительно равна 100×1000 мкрад² в соответствующих плоскостях. Более подробное техническое описание станции можно найти в [16].

Для монохроматизации пучка СИ использовали двухкристальный монохроматор Si(111), угловое положение которого было настроено на энергию фотонов $E = 18$ кэВ. Монохроматор обеспечивал относительное спектральное разрешение $\Delta E/E \sim 10^{-4}$. С целью подавления высших гармоник с энергиями, кратными энергии основной гармоники E , второй кристалл монохроматора был приблизительно на 10 мкрад отстроен от точного брэгговского положения. При такой настройке интенсивность излучения основной гармоники составляла $\sim 80\%$ от максимального значения.

Для фокусировки пучка СИ с целью формирования вторичного источника использовали интегральный кремниевый чип с одномерно фокусирующими НСПЛ различной длины (с различным числом элементов) и следующими параметрами элементов (рис. 1б): $A = 50$ мкм, $R = 6.25$ мкм, $d = 2$ мкм, $p = 102$ мкм. Фокусировку осуществляли в вертикальной плоскости (плоскость (x, z)). Чип был закреплен на пятикружном гониометре для пространственного и углового позиционирования НСПЛ при настройке оптической схемы. Оценку параметров сфокусированного пучка проводили с помощью онлайн-программы [15]. В эксперименте использовали НСПЛ длиной $L = 1.35$ см (132 элемента), для которой выполнялось условие сильного поглощения, т.е. сфокусированный пучок СИ можно было считать гауссовым с высокой точностью. Для указанных параметров эксперимента и элементов НСПЛ теоретические значения фокусного расстояния и размера пучка в фокусе составляли $z_f = 1.11$ см и $w_f = 50$ нм, что обеспечивало относительно высокую угловую расходимость пучка после фокуса $\Delta\theta = 606$ мкрад.

В качестве модельного образца использовали линейную ФЗП из кремния (рис. 2б) [17]. Используемая ФЗП изготовлена на мембране из монокристаллического кремния суммарной толщиной $H_p = 12$ мкм и имеет следующие параметры: апертура $A_p = 387$ мкм, разность толщины четных (прозрачных) и нечетных (непрозрачных) зон $h_p = 5$ мкм, ширина крайней зоны $d_p = 0.4$ мкм, число зон $N_p = 242$. ФЗП в специальной рамке-держателе была закреплена на пьезоподвижках (SmarAct), обеспечивающих позиционирование с нанометровой точностью, и расположена таким образом, чтобы направление линейных зон было

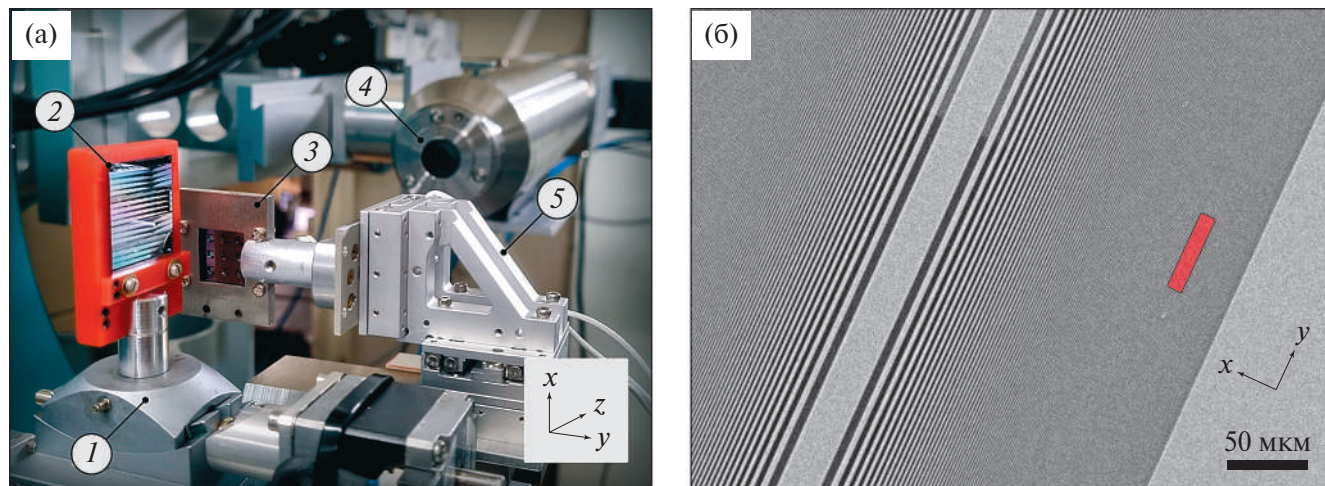


Рис. 2. Фотография элементов экспериментальной схемы (1 – пятикружный гониометр, 2 – кремниевый чип с НСПЛ, 3 – рамка-держатель с ФЗП, 4 – двумерный детектор, 5 – пьезоподвижки) (а); изображение растровой электронной микроскопии линейной ФЗП из кремния (рамкой выделена область освещения пучком СИ) (б).

перпендикулярно плоскости фокусировки, а оптическая ось z проходила через прозрачную зону с номером $l = 162$. Ширина зон ФЗП в данной области составляет ~ 0.49 мкм. Расстояние от фокуса НСПЛ до ФЗП было установлено равным $z_0 = 0.75$ см, что обеспечивало освещение расходящимся пучком СИ около 10 соседних зон в пределах полуширины пучка $w_0 = 4.55$ мкм. На рис. 2б область освещения ФЗП пучком СИ выделена рамкой.

Регистрацию изображений распределения интенсивности осуществляли с помощью двумерного рентгеновского sCMOS-детектора XSight Micron (Rigaku) с разрешением ~ 0.5 мкм. Детектор был установлен на расстоянии $z_1 = 19.6$ см от образца. Таким образом, суммарная длина экспериментальной схемы от конца НСПЛ до позиции детектора составляла менее 22 см при значении фактора увеличения $M = 27$. С учетом увеличения размеров на детекторе по сравнению с образцом эффективное разрешение детектора в вертикальном направлении составляло ~ 20 нм. В эксперименте сначала регистрировали изображения прямого пучка СИ после фокуса НСПЛ (без образца) с целью оценки точности настройки схемы фокусировки. После этого проводили настройку пространственного положения ФЗП после фокуса НСПЛ и регистрировали увеличенные изображения фазового контраста.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Увеличенные изображения прямого пучка СИ после НСПЛ без образца (слева) и с образцом (ФЗП, справа) представлены на рис. 3. Для одномерно фокусирующих НСПЛ увеличение изображений реализуется только в вертикальном направлении. По этой причине масштаб по осям x и y на представленных изображениях различается в

10 раз. В теории при распространении излучения от точечного источника вдоль оптической оси z через объекты, толщина которых постоянна вдоль оси y , распределение интенсивности также не зависит от y . Наблюдаемый в эксперименте плавный спад интенсивности вдоль оси y на краях изображений объясняется конечной апертурой НСПЛ вдоль y и относительно большим размером источника СИ в горизонтальной плоскости. С другой стороны, вдоль оси x пучок после НСПЛ (рис. 3а) имеет гауссову форму, что соответствует теории фокусировки с использованием сильно поглощающих НСПЛ.

Из сравнения изображений на рис. 3 видно, что введение в пучок ФЗП приводит к возникновению достаточно сильного контраста в распределении интенсивности (рис. 3б). Возникновение контраста обусловлено разностью фаз волновой функции СИ после ФЗП в областях, соответствующих зонам различной толщины (прозрачные и непрозрачные зоны). Известно, что в ближнем поле для однородных объектов контраст наблюдается в первую очередь на их границах, т.е. в областях изменения толщины. Таким образом, на изображении структуры ФЗП в ближнем поле для каждой зоны должны наблюдаться по два пика и провала интенсивности, соответствующих границам зоны с резко изменяющейся толщиной. Однако экспериментальные данные были получены для эффективного расстояния $z_e = 0.73$ см, на котором для ширины зоны 0.49 мкм условие ближнего поля уже выполняется не строго. В результате контраст на границах зон размывается, и наблюдаемые в эксперименте пики и провалы интенсивности соответствуют прозрачным и непрозрачным зонам ФЗП соответственно. Данный эффект был рассмотрен в [4] при моделировании фазового контраста фотонного кристалла. Тем не менее даже в этом случае период структуры может

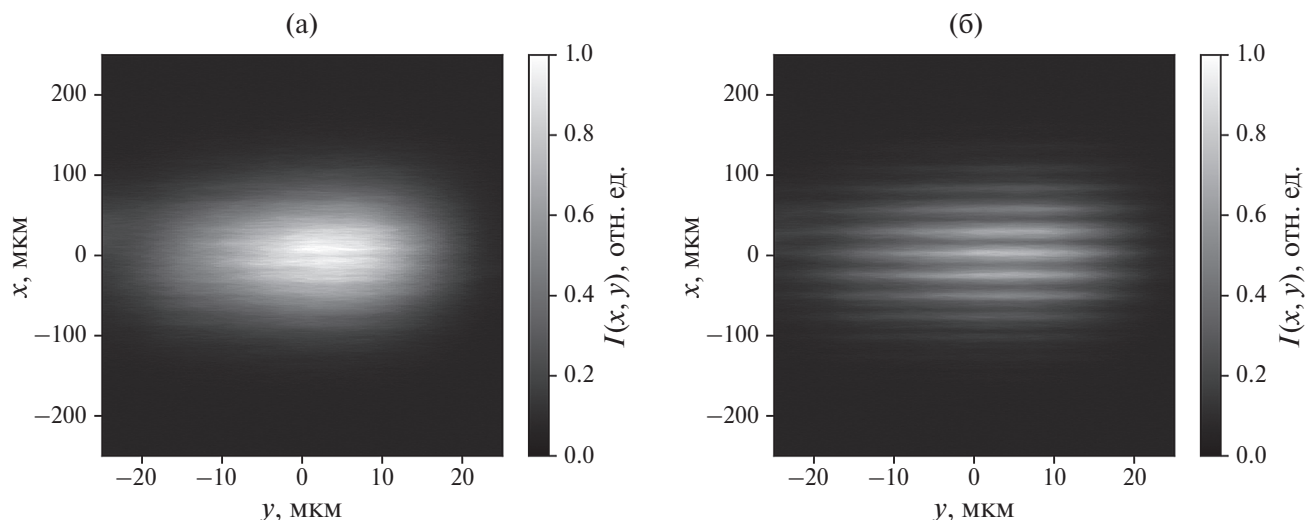


Рис. 3. Экспериментальные изображения: а — пучка СИ после НСПЛ, б — фазового контраста ФЗП.

быть экспериментально определен с высокой точностью. Так, расстояние между центральными пиками на увеличенном изображении ФЗП равно 26.5 ± 0.5 мкм. Разделив данное значение на фактор увеличения $M = 27$, получим 0.98 ± 0.02 мкм, что в пределах погрешности совпадает с периодом зон ФЗП в области освещения пучком СИ. Таким образом, предложенная схема фазово-контрастной микроскопии позволяет без сложной математической обработки определять период структуры микрообъектов с субмикронным пространственным разрешением.

Более подробный анализ экспериментальных данных представлен на рис. 4 для центральной области изображений рис. 3. Здесь показаны соответствующие экспериментальные кривые распределения интенсивности (круглые маркеры) в сравнении с результатами моделирования и аппроксимации методом наименьших квадратов (МНК) [18]. Для аппроксимации интенсивности пучка СИ после НСПЛ (рис. 4а) использовали функцию Гаусса в соответствии с теорией фокусировки с помощью НСПЛ. Теоретическая кривая, полученная методом подгонки с применением МНК, показана сплошной линией. Видно, что данные эксперимента хорошо описываются такой моделью, за исключением артефактов около пикового значения.

Наличие подобных артефактов может быть связано как с неоднородностью пучка СИ перед НСПЛ, так и с незначительным отклонением топологии преломляющей поверхности элементов НСПЛ от параболической формы. Полуширина модельной кривой составляет 123.5 ± 0.4 мкм, что в пределах погрешности совпадает с теоретическим расчетом для точечного источника 123.4 мкм.

Известно, что на большом расстоянии от фокуса НСПЛ влияние конечного размера источника СИ мало [8]. Совпадение экспериментальных и расчетных данных свидетельствует о высокой точности настройки оптической схемы и возможности применения теоретического расчета фокусировки с помощью НСПЛ для анализа данных фазового контраста ФЗП.

Для анализа экспериментальной кривой фазового контраста ФЗП (рис. 4б) проведен теоретический расчет распределения интенсивности на позиции детектора с использованием параметров эксперимента и параметров ФЗП для точечного источника. Такая кривая показана на рис. 4б прерывистой линией. Видно, что контраст на теоретической кривой более детальный по сравнению с экспериментальными данными, так как является полностью когерентным. В условиях реального эксперимента наблюдается размытие когерентной картины фазового контраста, обусловленное конечным размером источника СИ, а также другими факторами, включая вибрацию элементов оптической схемы.

Как показывает практика, эффекты, приводящие к усреднению интенсивности, могут быть учтены при моделировании путем свертки результата расчета для точечного источника с инструментальной функцией в виде функции Гаусса. Такая процедура справедлива для совокупности случайных факторов, описываемых нормальным распределением, ввиду ассоциативности операции свертки. При моделировании полуширина инструментальной функции является варьируемым параметром в процессе минимизации расхождения расчетной и экспериментальной кривых с

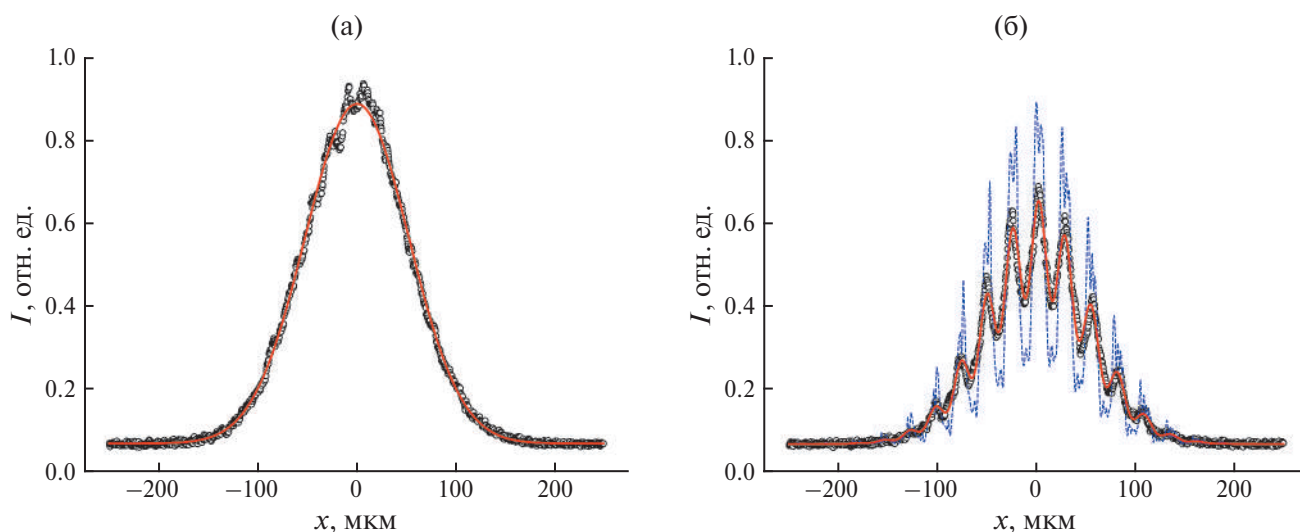


Рис. 4. Экспериментальные кривые распределения интенсивности (круглые маркеры) в сравнении с результатами моделирования: а – пучка СИ после НСПЛ, б – фазового контраста ФЗП. Сплошные линии – результаты моделирования с использованием МНК, прерывистая – расчет для точечного источника СИ.

применением МНК. Сглаженная расчетная кривая после минимизации показана на рис. 4б сплошной линией. Значение полуширины инструментальной функции для представленной кривой составляет $w_i = 14.4 \pm 0.5$ мкм. Видно, что после усреднения модельный профиль интенсивности достаточно точно описывает данные эксперимента, что подтверждает обоснованность использованной процедуры сглаживания.

Полученное значение w_i определяет пространственное разрешение увеличенного изображения фазового контраста на позиции детектора. С учетом геометрического увеличения эффективное разрешение определяется как $w_e = w_i/M = 530 \pm 20$ нм. Параметр w_e может быть отождествлен с увеличенным из-за инструментальной функции размером вторичного источника в фокусе НСПЛ. Физический смысл данного параметра заключается в том, что полуширина пучка в фокусе НСПЛ $w_f = 50$ нм для точечного источника увеличивается за счет конечного размера источника СИ и смещения положения фокуса относительно образца перпендикулярно оптической оси из-за вибраций.

Расчет полуширины пучка в фокусе с учетом вертикального размера источника СИ (100 мкм) дает значение 132 нм, что больше значения для точечного источника, однако более чем в 4 раза меньше значения w_e , полученного из эксперимента. Таким образом, можно предположить, что в проведенном эксперименте наибольший вклад в ухудшение пространственного разрешения вносят именно вибрации элементов экспериментальной схемы. Исключив данный фактор, теоретически можно с использованием предложенной схемы добиться разрешения ~ 100 нм. Еще лучшего разрешения можно достичь при использовании когерентного пучка СИ на источниках СИ третьего и четвертого поколения.

Интересно сравнить полученные результаты с данными работы [19] по измерению размера пучка СИ в фокусе НСПЛ. В этой работе измерения также были проведены на станции РКФМ “КИСИ-Курчатов” при схожих параметрах эксперимента: энергия излучения $E = 18.6$ кэВ, НСПЛ длиной $L = 1.1$ см (104 элемента). Теоретическая полуширина пучка в фокусе для таких параметров с учетом размера источника СИ составляла 166 нм. Полуширина пучка в фокусе, определенная методом ножевого сканирования, составила 460 ± 70 нм. Увеличение экспериментального значения по сравнению с теоретической оценкой было также объяснено наличием вибраций элементов оптической схемы. Измеренный в [19] размер пучка в фокусе в пределах погрешности совпадает со значением w_e , полученным в настоящей работе. Таким образом, предложенная в настоящей работе схема может быть использована не только для исследования структуры микрообъектов, но

и для оценки увеличенного из-за инструментальной функции размера пучка в фокусе НСПЛ при использовании модельных объектов с известной структурой. По сравнению с методом ножевого сканирования такая схема является более простой, поскольку не требует проведения большого числа сканирований пучка в окрестности фокуса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На станции РКФМ “КИСИ-Курчатов” впервые экспериментально реализована новая схема фазово-контрастной микроскопии на основе НСПЛ из кремния, используемой для формирования вторичного источника СИ. На примере визуализации структуры крайних зон ФЗП продемонстрировано субмикронное пространственное разрешение. Экспериментально измеренный период зон ФЗП составил 0.98 ± 0.02 мкм, что соответствует реальному периоду в области освещения ФЗП пучком СИ. Сравнение модельных кривых фазового контраста с экспериментальными данными показало, что основной причиной ухудшения пространственного разрешения на станции РКФМ “КИСИ-Курчатов” является вибрация элементов оптической схемы, а не частичная пространственная когерентность пучка СИ. При исключении данного фактора и использовании когерентного пучка СИ предложенная в настоящей работе схема теоретически позволяет визуализировать структуру микрообъектов с разрешением менее 100 нм. Также данная схема может быть использована для измерения размера пучка в фокусе НСПЛ, увеличенного по сравнению с теоретическим значением из-за влияния инструментальной функции.

Работа проведена в рамках выполнения государственного задания НИЦ “Курчатовский институт” в части проведения экспериментов и Соглашения с Минобрнауки РФ от 28 июня 2024 г. № 075-15-2024-637 в части обработки и анализа результатов. Работа В.А. Юнкина по созданию кремниевых преломляющих линз частично поддержана в рамках госзадания № 075-00296-24-01.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ковальчук М.В., Благов А.Е., Нарайкин О.С. и др. // Кристаллография. 2022. Т. 67. № 5. С. 726. <https://doi.org/10.31857/S0023476122050071>
2. Просеков П.А., Носик В.Л., Благов А.Е. // Кристаллография. 2021. Т. 66. С. 843. <https://doi.org/10.31857/S002347612106028X>
3. Snigirev A., Snigireva I., Kohn V. et al. // Rev. Sci. Instrum. 1995. V. 66 (12). P. 5486. <https://doi.org/10.1063/1.1146073>
4. Кон В.Г. // Кристаллография. 2022. Т. 67. № 2. С. 892. <https://doi.org/10.31857/S0023476122060133>

5. Yunkin V., Grigoriev M.V., Kuznetsov S. et al. // Proc. SPIE. 2004. V. 5539. P. 226.
<https://doi.org/10.1117/12.563253>
6. Snigirev A., Snigireva I., Kohn V. et al. // Phys. Rev. Lett. 2009. V. 103. P. 064801.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.103.064801>
7. Аргунова Т.С., Кон В.Г. // Успехи физ. наук. 2019. Т. 189. № 6. С. 643.
<https://doi.org/10.3367/UFNr.2018.06.038371>
8. Фоломешкин М.С., Кон В.Г., Серегин А.Ю. и др. // Кристаллография. 2023. Т. 68. № 1. С. 5.
<https://doi.org/10.31857/S0023476123010071>
9. Кон В.Г. // Письма в ЖЭТФ. 2002. Т. 76. С. 701.
10. Кон В.Г. // ЖЭТФ. 2003. Т. 124. С. 224.
11. Kohn V.G. // J. Synchrotron Radiat. 2018. V. 25. P. 1634.
<https://doi.org/10.1107/S1600577518012675>
12. Kohn V.G., Folomeshkin M.S. // J. Synchrotron Radiat. 2021. V. 28. P. 419.
<https://doi.org/10.1107/S1600577520016495>
13. Kohn V.G. // J. Synchrotron Radiat. 2022. V. 29. P. 615.
<https://doi.org/10.1107/S1600577522001345>
14. Кон В.Г. 2024. <https://xray-optics.ucoz.ru/XR/xrwp.htm>
15. Кон В.Г. 2024. <https://kohnvict.ucoz.ru/jsp/1-crlpar.htm>
16. Кон В.Г., Просеков П.А., Серегин А.Ю. и др. // Кристаллография. 2019. Т. 64. № 1. С. 29.
<https://doi.org/10.1134/S0023476119010144>
17. Snigireva I., Snigirev A., Kohn V. // Phys. Status Solidi. A. 2007. V. 204 (8). P. 2817.
<https://doi.org/10.1002/pssa.200675702>
18. Press W., Teukolsky S., Vetterling W. et al. Numerical Recipes, The Art of Scientific Computing. Cambridge: Cambridge University Press, 2007. 1256 p.
19. Sorokovikov M.N., Zverev D.A., Barannikov A.A. et al. // Nanobiotechnology Reports. 2023. V. 1. S. 1. P. S210.
<https://doi.org/10.1134/S2635167623601183>

EXPERIMENTAL STUDY OF THE METHOD OF X-RAY PHASE-CONTRAST MICROSCOPY USING A NANOFOCUSING LENS AT KISI-KURCHATOV SYNCHROTRON SOURCE

**M. S. Folomeshkin^{a,*}, V. G. Kohn^a, A. Yu. Seregin^a, Yu. A. Volkovsky^a, P. A. Prosekov^a,
V. A. Yunkin^b, A. A. Snigirev^c, Yu. V. Pisarevsky^a, A. E. Blagov^a, M. V. Kovalchuk^a**

^aNational Research Centre "Kurchatov Institute", 123182, Moscow, Russia

^bInstitute of Microelectronics Technology and High-Purity Materials RAS, 142432, Chernogolovka, Russia

^cImmanuel Kant Baltic Federal University, 236016, Kaliningrad, Russia

*e-mail: folmaxim@gmail.com

Abstract. The results of an experimental study at the KISI-Kurchatov synchrotron source of a new phase-contrast imaging scheme for micro-objects using a nanofocusing compound refractive lens are presented. Visualization with submicron spatial resolution of a Fresnel zone plate, with the width of outer zones less than 0.5 μm , has been demonstrated. It was found that in the conducted experiments the main contribution to the instrumental function, which limits spatial resolution, is due to the vibrations of the optical scheme elements. The possibility of using the proposed scheme to determine the beam transverse size at the focus of the compound refractive lens, considering the instrumental function, is shown.

УДК 548.4

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ДЕФЕКТОВ, ИНИЦИИРУЮЩИХ УСТАЛОСТНЫЕ РАЗРУШЕНИЯ В ГРАНУЛИРОВАННОМ СПЛАВЕ ЭП741НП

© 2024 г. И. С. Павлов¹, М. А. Артамонов², В. В. Артемов¹,
А. С. Кумсков¹, Е. Ю. Марчуков², А. Л. Васильев^{1,3,*}

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

²Опытно-конструкторское бюро им. А. Люльки, Филиал ПАО “ОДК-УМПО”, Москва, Россия

³Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет),
Долгопрудный, Россия

*E-mail: a.vasiliev56@gmail.com

Поступила в редакцию 18.09.2024 г.

После доработки 18.09.2024 г.

Принята к публикации 23.09.2024 г.

Методами просвечивающей электронной микроскопии, энергодисперсионного рентгеновского микроанализа и электронной дифракции исследованы разрушенные в процессе усталостных испытаний образцы, изготовленные из сплава ЭП741НП. Подробно исследован композиционный и фазовый состав дефектов, обнаруженных на границах усталостных трещин. Показано, что такие дефекты имеют морфологию преимущественно вытянутых плоских “ковров”, содержащих NiO, $\text{STi}_x\text{Nb}_{1-x}$, аморфный AlO_x , HfO_2 , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, Al_2MgO_4 , Co_7Mo_6 , Co_3O_4 , S_4Ti_3 , NbO_2 , TiO_2 , а также аморфные области, содержащие C, O, Ca, S, Na и Cl. Сделаны предположения об источнике и моменте формирования исследованных дефектов.

DOI: 10.31857/S0023476124060027, EDN: YILVYE

ВВЕДЕНИЕ

Эксплуатация газотурбинных двигателей и установок в авиации и энергетике происходит в экстремальных условиях — при высоких температурах, механических напряжениях, воздействии агрессивных продуктов сгорания топлива, в окисляющей рабочей среде. Перечисленные факторы выставляют высокие требования к используемым в их конструкции материалам [1–4]. В частности, для изготовления дисков компрессора высокого давления и турбин авиационных двигателей используют жаропрочные никелевые сплавы, в том числе полученные из порошков (гранул), способные выдерживать рабочие температуры до 750°C [5].

Одним из основных методов получения гранул суперсплавов в России, применяемых для заготовок дисков, является метод плазменной плавки и центробежного распыления быстровращающейся литой заготовки (метод PREP, plasma rotate electrode process) [6]. На первом этапе металл вакуумной индукционной выплавки разливают в кокили (стальные трубы). Полученную заготовку подвергают резке, обточке, шлифованию и используют для

последующего распыления на гранулы, которое происходит в атмосфере смеси инертных газов (гелий, аргон). Следующий этап — рассеивание гранул через тканые металлические сита с размером ячейки 140 мкм (или менее) с использованием виброгрохотов. При этом удаляются не только крупные частицы, но и частицы, имеющие нефункциональную форму (игольчатые, слипшиеся и т.д.). Основную часть неметаллических (керамических) включений удаляют методом электростатической сепарации. На последнем этапе полученные порошки компактируют в стальных капсулах и подвергают термообработке [7].

В результате в материале, представляющем собой неупорядоченную $\gamma\text{-Ni}$ -матрицу, формируются геометрически плотно упакованные включения γ' (Ni_3Al), упрочняющие сплав, причем включения γ' когерентны с матрицей, благодаря чему сплав сохраняет пластичность [8, 9]. К фазам, ухудшающим механические свойства, относят топологически плотноупакованные включения (σ , μ , Laves). Легирование и режимы термической обработки подбирают так, чтобы снизить вероятность их выделения [10].

В [7, 11] было показано, что на практике на разных этапах формирования материала в него могут попадать различные экзогенные загрязнения — керамические (продукты разрушения тигля и окисления шихтовых материалов) или органические (уплотняющая резина и волокна тканей, используемых для очистки камеры). Такие загрязнения или продукты их взаимодействия с основным материалом формируют преципитаты, сопоставимые по размеру с аустенитным зерном матрицы сплава, что ухудшает конечные механические свойства.

Для сдерживания формирования карбидов хрома на границах зерен в сплав добавляют до 0.4% гафния, который должен связывать углерод, освобождаясь при распаде карбидов, и формировать мелкодисперсные беспорядочно расположенные частицы HfC [12]. Помимо этого, в процессе выплавки гафний активно связывает кислород, всплывая на поверхность расплавленного металла в составе шлаков. Кристаллизуясь, оксид гафния образует моноклинный HfO_2 , который наблюдался ранее в сплаве ЭП741НП [11]. Эти оксиды могут формировать крупные кластеры (достигающие 100 мкм), среди которых также обнаруживаются аморфные углеродсодержащие соединения [11]. Предполагается, что данные кластеры негативно влияют на механические свойства материала и приводят к преждевременному формированию усталостных разрушений. Снижение концентрации дефектов в материале должно приводить к более позднему зарождению усталостных трещин и повышению усталостной долговечности, что позволит увеличить ресурс деталей, изготовленных из гранулируемого сплава. Определение структуры и природы таких дефектов позволит определить комплекс мер по снижению вероятности формирования подобных дефектов в материале, что увеличит ресурс, а значит, повысит эффективность и обеспечит рентабельность в эксплуатации газотурбинных двигателей и установок.

Для исследования структуры и состава обсуждаемых дефектов целесообразно использовать современные методы с высокой локальностью. Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), в том числе ПЭМ высокого разрешения (ВР ПЭМ) и микроанализ, в комбинации со сканирующей электронной микроскопией (СЭМ) и фокусированным ионным пучком (ФИП) широко используется для исследования морфологии, состава, структуры и дефектности широкого класса объектов размерами от десятков микрометров до единиц нанометров [13–15].

В настоящей работе методами СЭМ и ПЭМ в сочетании с энергодисперсионным рентгеновским микроанализом (ЭРМ) исследованы разрушенные в процессе усталостных испытаний образцы из сплава ЭП741НП. Основное внимание было

направлено на гафнийсодержащие кластеры, расположенные в очагах разрушения.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследован гранулируемый жаропрочный никелевый сплав ЭП741НП, применяемый для производства заготовок дисков авиационных газотурбинных двигателей, разрушенных после испытаний на малоцикловую усталость. Гранулы сплава фракции 50–140 мкм получены методом PREP из литых шлифованных прутков, произведенных в процессе двойной переплавки (вакуумная индукционная с последующей вакуумной дуговой). Заготовка диска получена методом горячего изостатического прессования с последующей термической обработкой по серийной технологии. Химический состав сплава был определен ранее (табл. 1) и соответствовал стандарту [11, 16, 17].

Поиск гафнийсодержащих очагов осуществляли в растровом электронно-ионном микроскопе (РЭИМ) Scios (ThermoFisher Scientific, США). Подготовку образцов для микроструктурного и фазового анализа методами просвечивающей/растровой электронной микроскопии (П/РЭМ) проводили с помощью ФИП в том же РЭИМ стандартным методом “lift-out”. Исследования методами ПЭМ, П/РЭМ и ЭРМ были проведены в просвечивающем/растровом электронном микроскопе Osiris (Thermo Fisher Scientific, США),

Таблица 1. Содержание элементов сплава ЭП741НП (%)

Ni	Основа
C	0.02–0.06
Cr	8.0–10.0
Mo	3.5–4.2
W	4.8–5.9
Al	4.85–5.25
Ti	1.6–2.0
Co	15.0–16.5
Nb	2.4–2.8
Hf	0.1–0.4
B	≤0.015
Ce	<0.01
Zr	<0.015
Mg	<0.05
Si	<0.5
Mn	<0.5
S	<0.009
P	<0.015
Fe	<0.5

оборудованном высокоугловым кольцевым темнопольным детектором (Fischione, США) и рентгеновским энергодисперсионным спектрометром Super X (ChemiSTEM, Bruker, США), при ускоряющем напряжении 200 кВ.

Анализ проводили на основании результатов исследования 10 образцов, разрушенных в процессе усталостных испытаний. Образцы для ПЭМ/ПРЭМ/ЭРМ (ламели) были вырезаны перпендикулярно плоскости излома.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1а, 1б представлены светлопольные ПЭМ-изображения ламелей, вырезанных перпендикулярно плоскостям усталостных трещин, по которым образец был разрушен на две части во время испытаний на малоцикловую усталость. Граница этой трещины обозначена белыми стрелками. Для защиты образца в процессе подготовки ламелей на их поверхность напыляли слой платины, который также наблюдается на изображениях (рис. 1а, 1б). Сплав представляет собой неупорядоченный твердый раствор γ -Ni (пр. гр. $Fm\bar{3}m$), заполненный преципитатами, упорядоченными по типу $L1_2$ интерметаллидной γ' -фазы (Ni_3Al , пр. гр. $Pm\bar{3}m$), которые отмечены на рис. 1а пунктирными линиями. Электронограмма, показанная на рис. 1в, является комбинацией электронных дифракций γ - и γ' -фаз, наблюдаемых вдоль кристаллического направления $[001]$. Помимо γ' -преципитатов в матрице встречаются одиночные включения карбидов титана/ниобия ($CTi_xNb_{1-x} - Fm\bar{3}m$),

один из которых отмечен серой стрелкой на рис. 1б. Электронограмма от такого карбида показана на рис. 1г. Кроме того, отмечено присутствие карбидов на основе вольфрама и гафния. Такие карбиды попадают в расплав на ранних этапах кристаллизации металла. Из-за высокой температуры плавления, которая варьируется в пределах от 3000 до 3500°C в зависимости от соотношения x [18], их кристаллическая структура и морфология не изменяются на протяжении всех этапов формирования сплава и его обработки.

Все образцы, исследованные в работе, выбрали вблизи очагов зарождения усталостных трещин, заполненных гафнийсодержащими дефектами. Сами дефекты имеют различное распределение в матрице сплава. На рис. 1а, к примеру, серыми стрелками обозначен дефект, формирующий кластер из кристаллических и аморфных фаз, образованных легирующими элементами и загрязнениями, внесенными в материал в процессе получения сплава. На рис. 1б, в свою очередь, такой дефект проходит вдоль границы между никелевым сплавом и технологическим (сформированном при подготовке образца) слоем платины, образуя “ковёр” — плоское формирование из преципитатов и загрязнений. Анализ серии образцов показал, что распределение в виде “ковров” встречается значительно чаще, чем распределение в виде кластеров.

Карты распределения элементов, построенные методом ЭРМ вблизи дефекта, представлены на рис. 2. Карты позволяют выявить различия γ - и γ' -фаз: неупорядоченная фаза γ содержит меньше

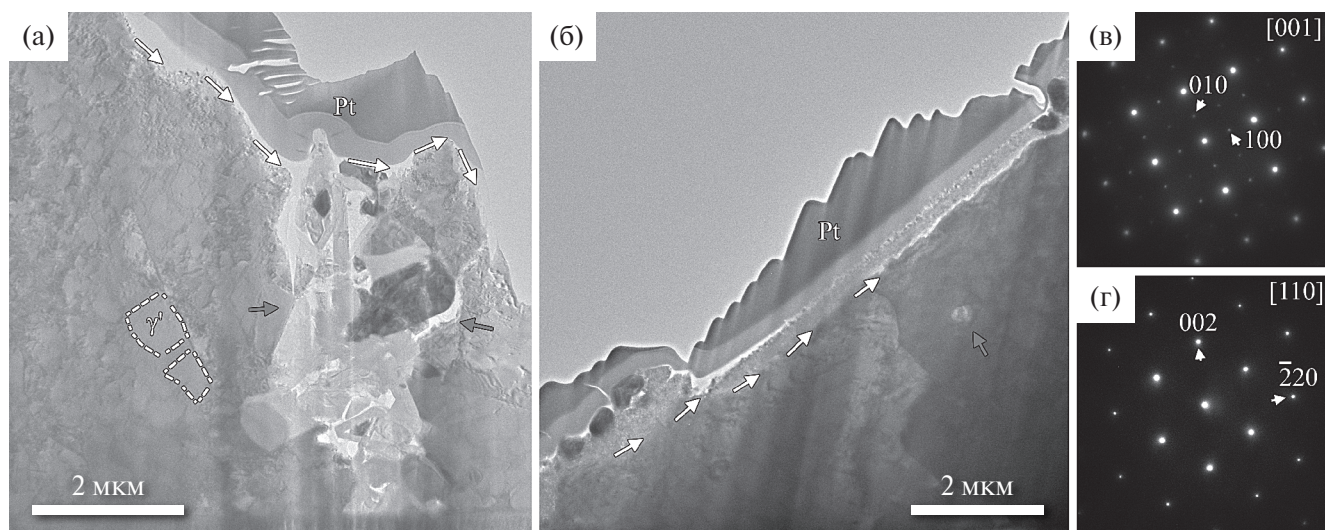


Рис. 1. Светлопольные ПЭМ-изображения никелевого сплава ЭП741НП и электронограммы от областей образца (а, б), границы излома обозначены белыми стрелками, а — пунктирными линиями обозначен пример γ' -фазы, серыми стрелками — кластер, состоящий из кристаллических и аморфных выделений, б — серой стрелкой указан преципитат CTi_xNb_{1-x} . Электронограмма, полученная от γ - и γ' -фаз (в), электронограмма, полученная от CTi_xNb_{1-x} (г).

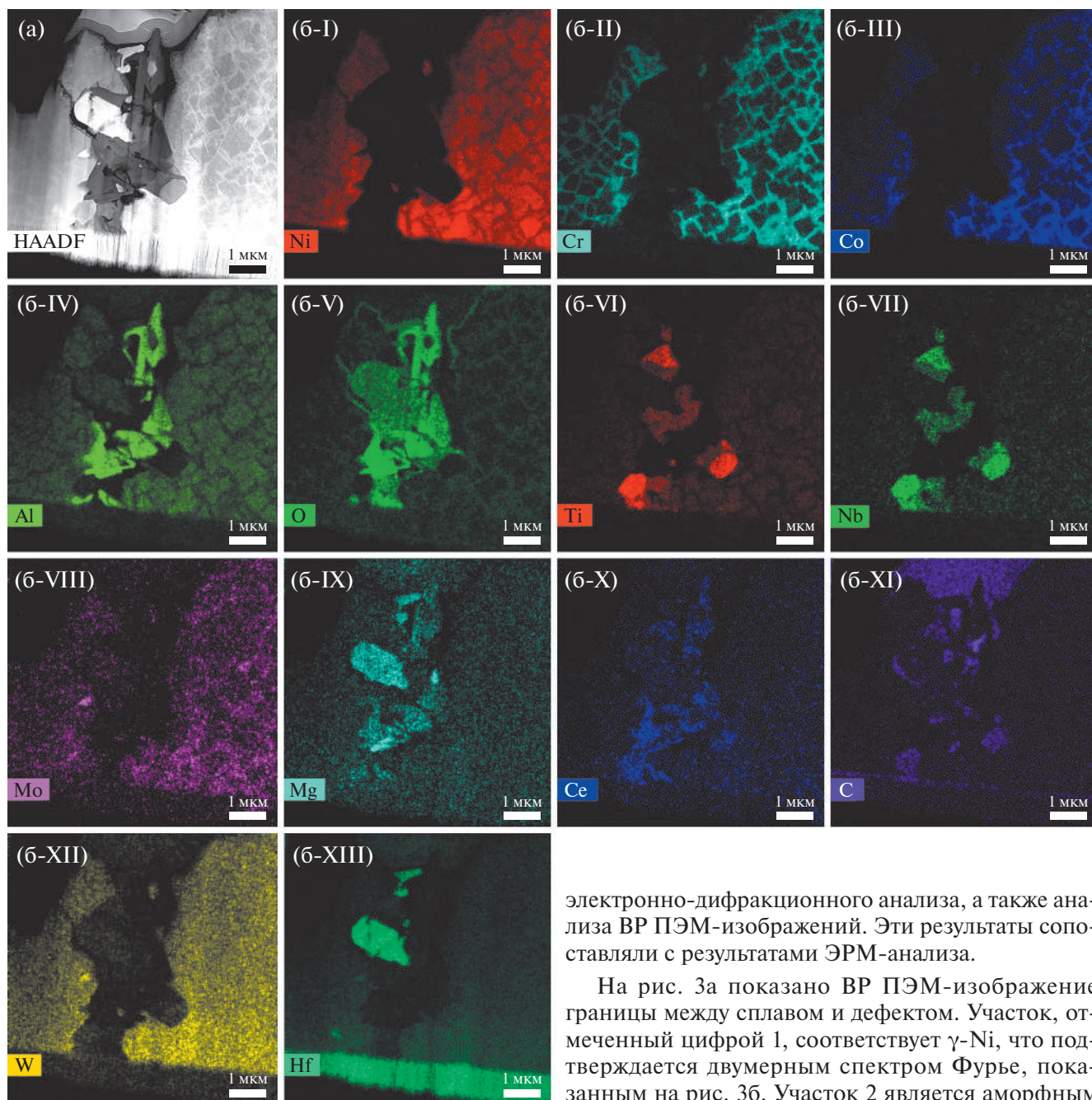


Рис. 2. Темнопольное ПРЭМ-изображение дефекта (а), карты распределения элементов, построенные методом ЭРМ (б-I–б-XIII).

алюминия, но больше растворенных тугоплавких элементов — Cr, Co и Mo. Элементное картирование выявило высокое содержание кислорода в частицах дефекта, содержащих Hf, Al, Mg, а также частицы с повышенным содержанием Nb, Ti, Mo и других элементов, входящих в состав сплава.

Идентификацию наблюдаемых в областях дефектов фаз осуществляли с помощью

электронно-дифракционного анализа, а также анализа ВР ПЭМ-изображений. Эти результаты сопоставляли с результатами ЭРМ-анализа.

На рис. 3а показано ВР ПЭМ-изображение границы между сплавом и дефектом. Участок, отмеченный цифрой 1, соответствует γ -Ni, что подтверждается двумерным спектром Фурье, показанным на рис. 3б. Участок 2 является аморфным (спектр Фурье, рис. 3в) и согласно результатам количественного ЭРМ-анализа преимущественно состоит из кислорода и алюминия в соотношении, близком к 4/1 (O — 67.44 ат. %/Al — 17.29 ат. %). В [19] показано, что аморфный оксид алюминия обладает упорядочением ближнего порядка, а именно формирует тетраэдры AlO_4 . Состав, измеренный с помощью ЭРМ, близок к стехиометрии таких тетраэдров.

Спектр Фурье от участка 3 согласуется с оксидом никеля (NiO , пр. гр. — $R\bar{3}m$) (рис. 3г). Анализ серии образцов показал, что кристаллический оксид никеля и аморфный — алюминия встречаются

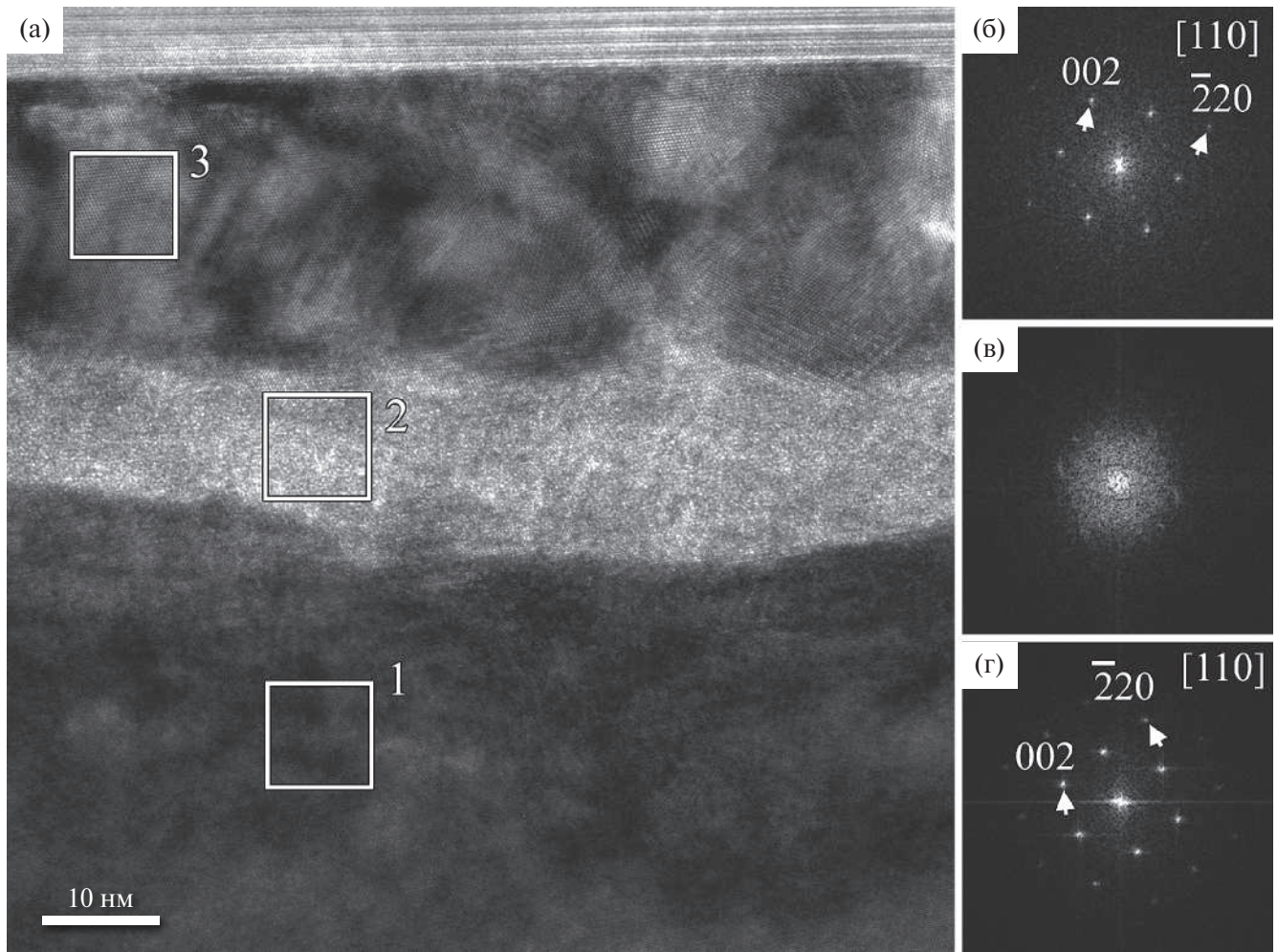


Рис. 3. ВР ПЭМ-изображение границы между кластером и никелевым сплавом (а). Двумерные спектры Фурье участков, отмеченных цифрами 1 (б), 2 (в), 3 (г).

преимущественно в форме пластин на границах с кластером.

Частица, содержащая главным образом кислород и гафний, представлена на темнопольном ПРЭМ-изображении (рис. 4а). Электронограммы, полученные от таких частиц, полностью отвечают моноклинной кристаллической структуре HfO_2 (пр. гр. $P12_1/c$). Электронограмма одной из таких частиц показана на рис. 4б вдоль кристаллического направления $[100]$. Частицы HfO_2 в основном характеризуются округлой (эллипсоидальной) морфологией, причем в объеме часто встречаются включения $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (пр. гр. $R\bar{3}c$) (отмечены стрелками на рис. 4а), что также подтверждается электронно-дифракционными исследованиями (рис. 4в).

Кроме $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в кластерах встречается $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (гексагональная сингония, пр. гр. $P6_3/mmc$, параметры элементарной ячейки $a = 0.56$, $c = 2.26$ нм). Одна из таких частиц представлена на рис. 5а (область 1), а соответствующий спектр Фурье на

рис. 5б. $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, как правило, содержит натрий ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$) [20] или водород ($3\text{H}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$) [21]. Эти элементы могут входить в состав связующего для керамической оснастки при выплавке. В некоторых работах в $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ был обнаружен Mg ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{MgO} \cdot 15\text{Al}_2\text{O}_3$), однако параметр c элементарной ячейки значительно отличается от обнаруженного в настоящем исследовании (3.39 и 3.18 нм) [22, 23]. Количественный ЭРМ-анализ зарегистрированной $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ -фазы приведен в табл. 2. Отметим, что Na не был обнаружен, но присутствует в небольшой концентрации Се, который, вероятно, и стабилизирует $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Все наблюдаемые включения $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ обладают пластинчатой морфологией. Магний и церий используют на заключительных этапах выплавки сплава для раскисления и десульфурации, однако из-за высокого сродства к кислороду указанных металлов возможно их окисление, что и установлено в данной работе.

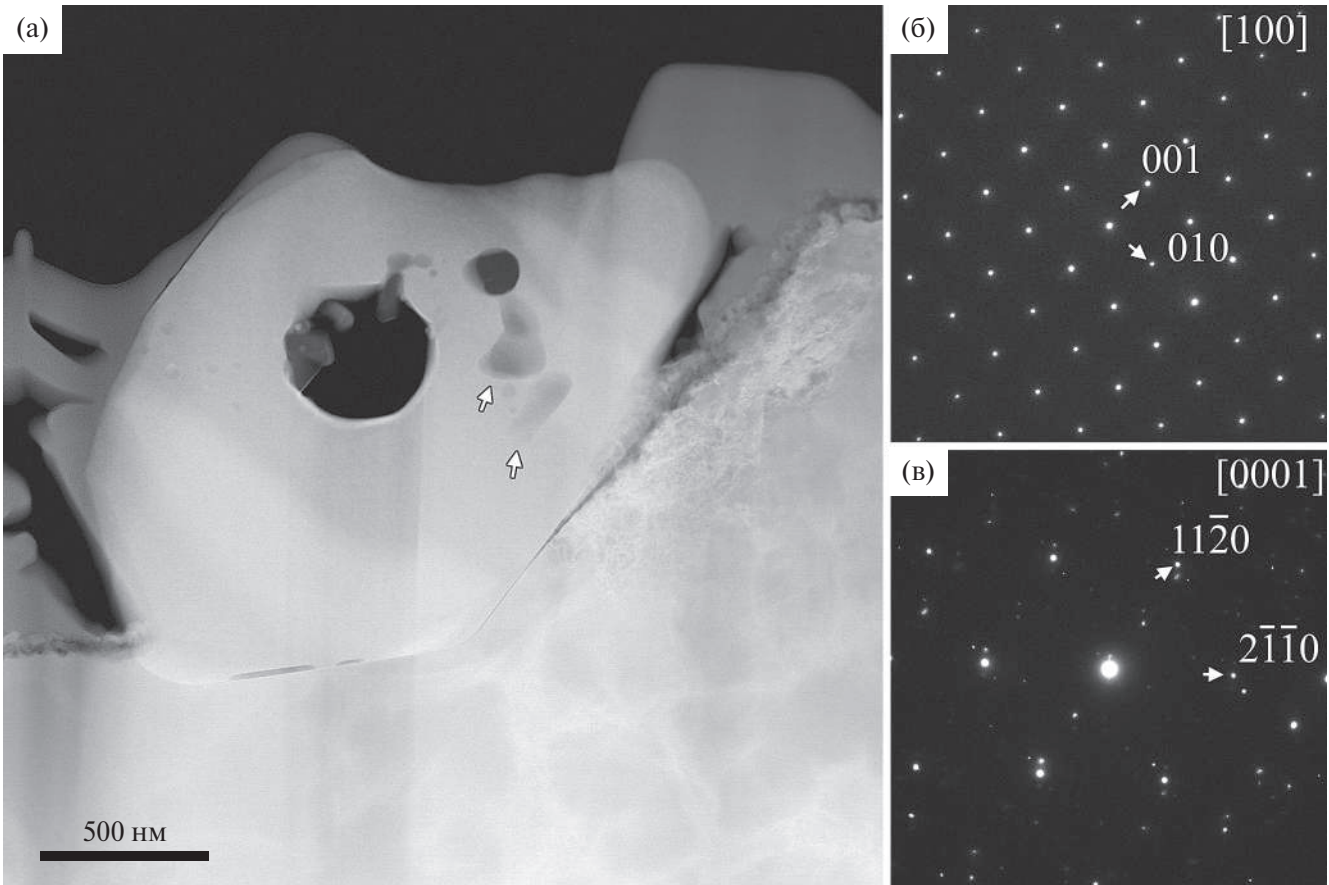


Рис. 4. Темнопольное ПРЭМ-изображение частицы HfO_2 с включениями Al_2O_3 , показанными стрелками (а); соответствующие электронограммы: б – HfO_2 , в – $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Таблица 2. Количественный ЭРМ-анализ наблюдаемого $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$

Элемент	ат. %
O	62
Al	32
Ce	2–3
Mg	3

Помимо перечисленных алюминийсодержащих фаз Al встречается в составе шпинели – Al_2MgO_4 (пр. гр. – $F\bar{3}m$) (область 2 на рис. 5а, соответствующий спектр Фурье – рис. 5в). Шпинель, встречающийся в образце, представляет собой включения с кристаллической огранкой.

На рис. 6а представлено ВР ПЭМ-изображение интерметаллида Co_7Mo_6 ($R\bar{3}m$), электронограмма которого приведена на вставке. Такое включение может рассматриваться как зародыш топологически плотноупакованной σ -фазы. Подобные частицы встречаются в дефектах в форме ограненных

кристаллов. ВР ПЭМ-изображение частицы Co_3O_4 ($Fd\bar{3}m$) и соответствующий спектр Фурье показаны на рис. 6б. Частицы оксида кобальта характеризуются эллипсоидальной морфологией.

Согласно ЭРМ-картам распределения элементов, представленным на рис. 7б–I–7б–V, в дефектах в составе оксидов или сульфидов встречается Ti . Как оксиды, так и сульфиды характеризуются пластинчатой морфологией. Электронограмма, полученная от сульфида титана, полностью отвечает дифракции от S_4Ti_3 (пр. гр. $P6_3/mmc$), наблюдаемой вдоль кристаллического направления $[2\bar{1}\bar{1}0]$ (рис. 7в). Оксид ниобия и оксид титана представлены в виде нанокристаллических конгломератов NbO_2 ($I4_1/a$) и TiO_2 ($P4_2/mnm$) (рис. 7г, 7д), образующих частицы в форме эллипсоидов или вытянутых пластин, параллельных изломам усталостных трещин.

Отметим, что карбиды $\text{CTi}_x\text{Nb}_{1-x}$ встречаются не только в виде одиночных включений в матрице, они могут присутствовать и в кластерах в форме ограненных кристаллитов размером ~ 5 мкм.

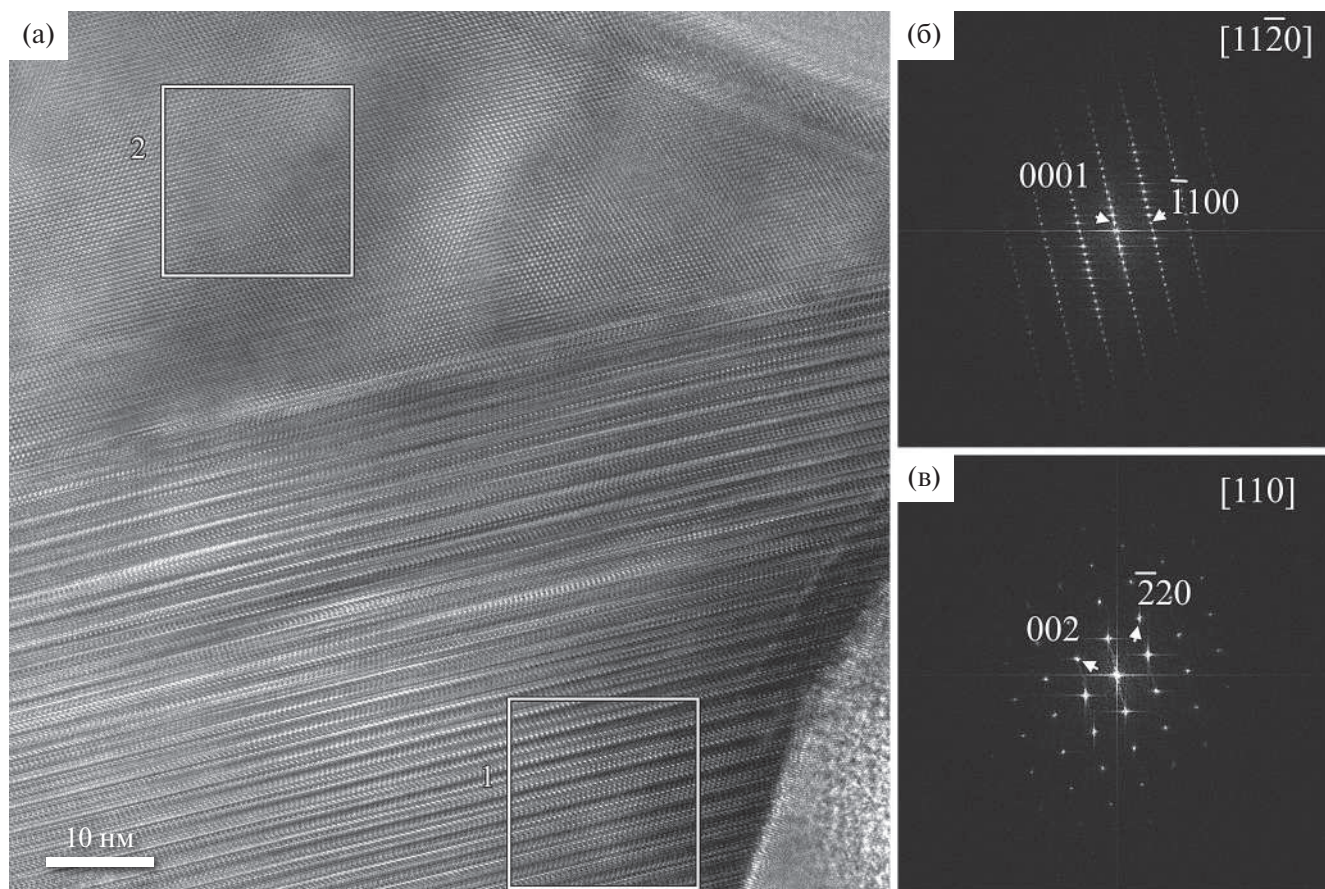


Рис. 5. ВР ПЭМ-изображения β -оксида алюминия (область 1) и шпинели (область 2) (а); соответствующие им спектры Фурье (б, в).

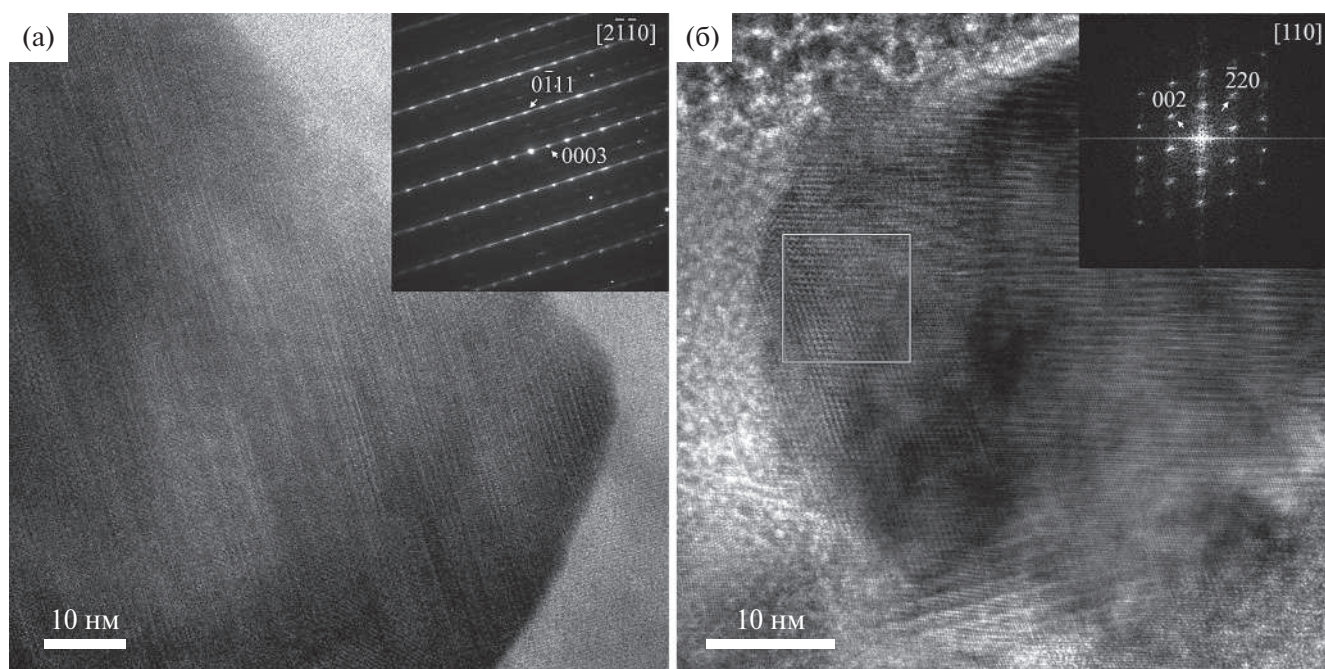


Рис. 6. ВР ПЭМ-изображения Co₇Mo₆ (а) и Co₃O₄ (б). На вставках – соответствующие электронограмма и спектр Фурье.

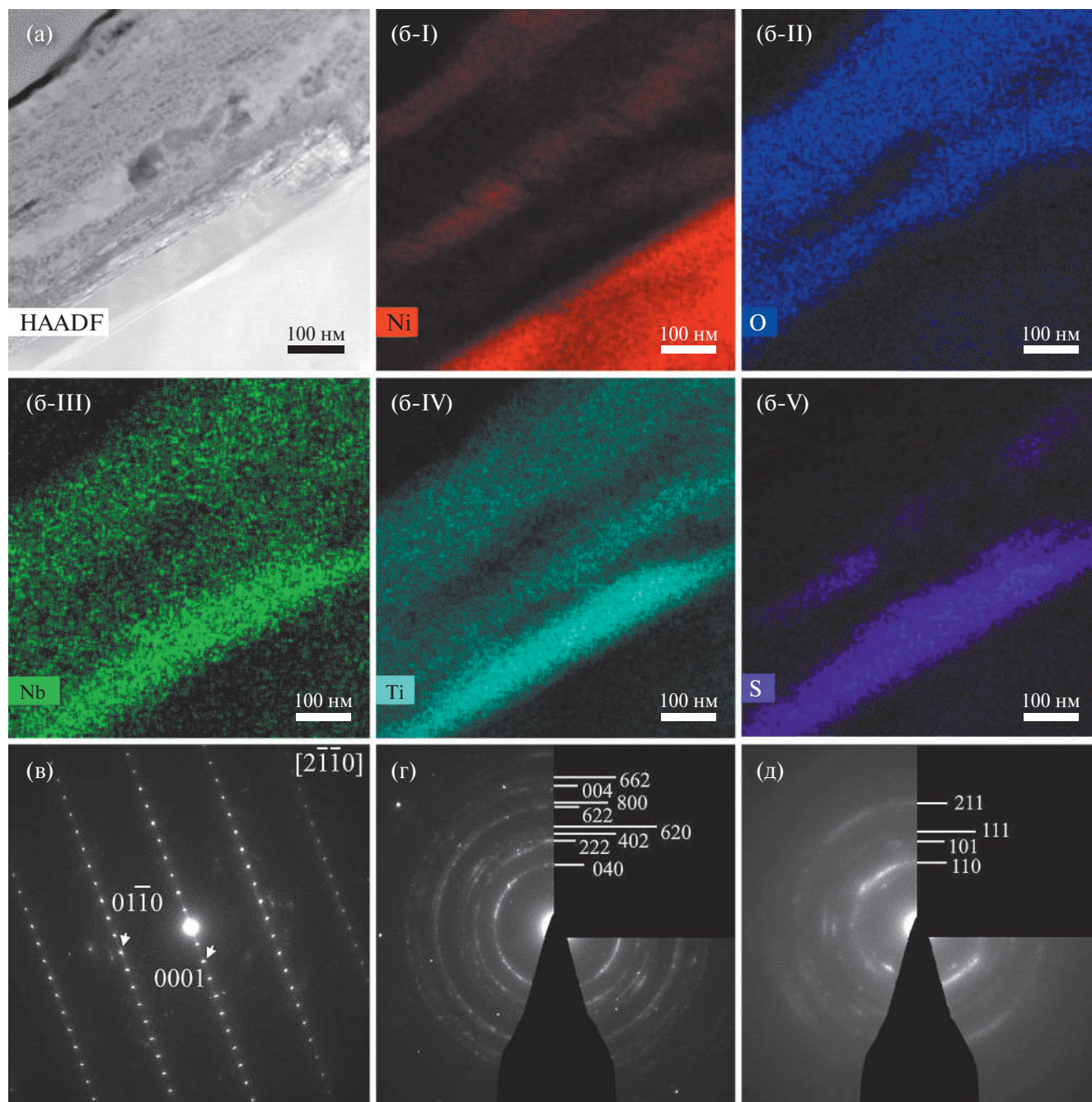


Рис. 7. Темнопольное ПРЭМ-изображение (а) и карты распределения элементов, построенные методом ЭРМ (б-I–б-V). Электронограммы, соответствующие S_4Ti_3 (б), NbO_2 (г) и TiO_2 (д).

Помимо кристаллических фаз в кластерах встречаются аморфные области, состоящие преимущественно из углерода и кислорода и включающие в свой состав серу, натрий и хлор (рис. 8).

Все обнаруженные фазы, их размеры, формы и температуры плавления приведены в табл. 3. Как видно из таблицы, все наблюдаемые кристаллические фазы являются оксидами. Ранее предполагалось, что источником кислорода могут быть органические загрязнения, вносимые в материал на

различных технологических этапах [11], которые распадаются при высоких температурах, а высвободившийся кислород окисляет окружающую матрицу. Однако в таком случае морфология дефектов была бы близка к морфологии органических частиц. Так как дефекты формируют преимущественно плоские вытянутые покрытия — “ковры”, сложно представить, что такая морфология могла бы образоваться при распаде органических частиц. Единственным технологическим этапом,

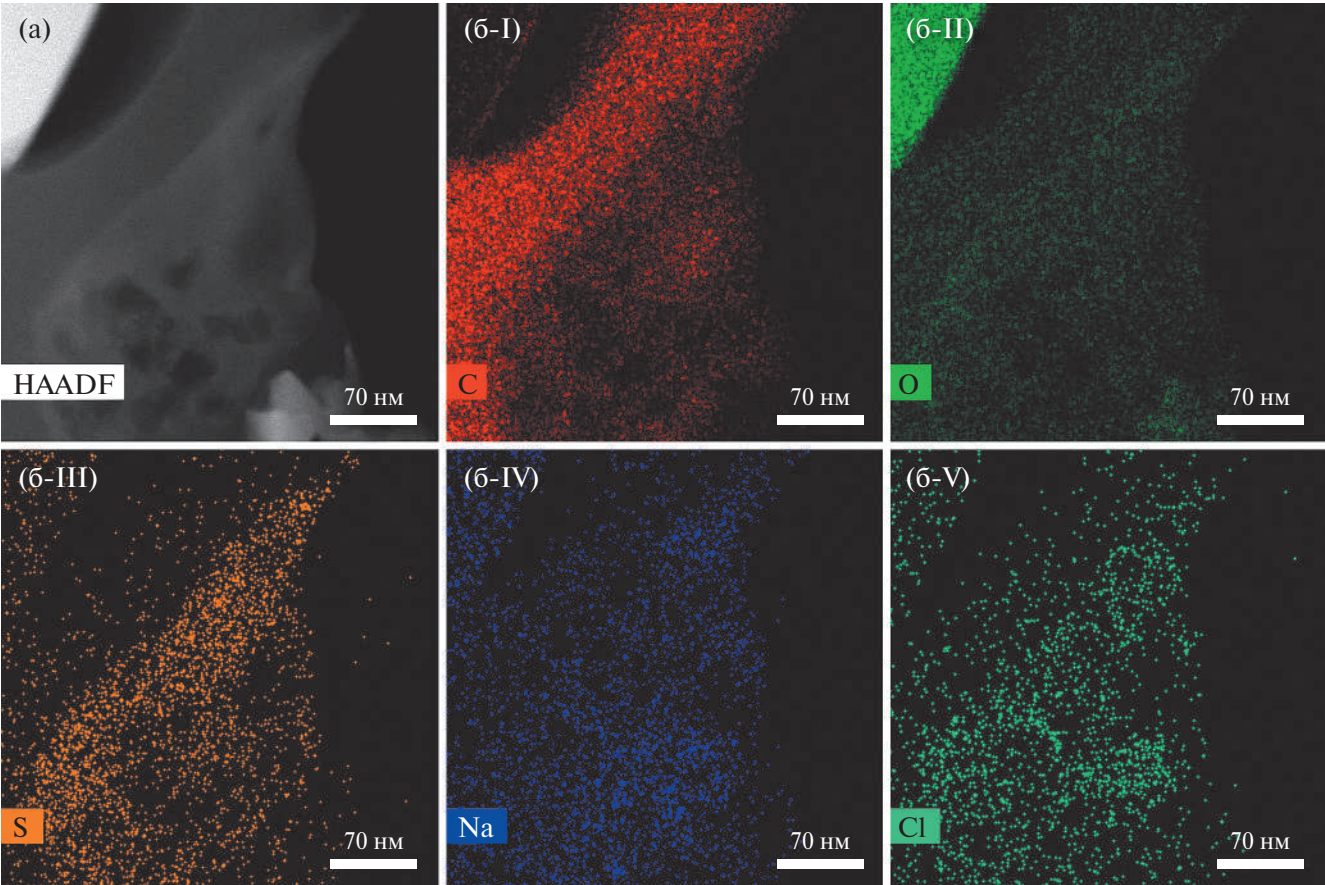


Рис. 8. Темнопольное ПРЭМ-изображение (а) и карты распределения элементов, построенные методом ЭРМ (б-I–б-V).

Таблица 3. Сводная таблица по фазам, обнаруженным в дефектах сплава ЭП741НП

Наблюдаемые фазы	Средний размер <i>x</i> , нм	Средний размер <i>y</i> , нм	Форма	<i>T</i> _{пл} , °С
NiO (<i>R</i> $\bar{3}m$)	1500	300	Пластины	2000 [24, 25]
CTi _{<i>x</i>} Nb _{1-<i>x</i>} (<i>Fm</i> $\bar{3}m$)	750	700	Ограниченные частицы	3000–3500 [18]
Аморфный AlO _{<i>x</i>}	1500	30	Пластины	
HfO ₂ (<i>P</i> 12 ₁ / <i>c</i>)	1500	2000	Эллипс	2800 [26]
Al ₂ O ₃ (<i>R</i> $\bar{3}c$)	250	250	Эллипс	2300 [27]
β-Al ₂ O ₃ (<i>P</i> 6 ₃ / <i>mmc</i>)	1000	300	Пластины	
Al ₂ MgO ₄ (<i>Fd</i> $\bar{3}m$)	1100	100	Ограниченные частицы	2000 [28]
Co ₇ Mo ₆ (<i>R</i> $\bar{3}m$)	600	550	Ограниченные частицы	1500 [29]
Co ₃ O ₄ (<i>Fd</i> $\bar{3}m$)	100	100	Эллипс	1560 [30]
S ₄ Ti ₃ (<i>P</i> 6 ₃ / <i>mmc</i>)	1000	100	Пластины	1800 [31]
NbO ₂ (<i>I</i> 4 ₁ / <i>a</i>)	900	1800	Эллипс или пластины	1830 [32]
TiO ₂ (<i>P</i> 4 ₂ / <i>mnm</i>)	900	1800	Эллипс или пластины	1865 [33]
Аморфные загрязнения, состоящие из C, O, Ca, S, Na, Cl, Mg, Co, Se	700	400	Эллипс	

осуществляемым в атмосфере кислорода, является выплавка. Все остальные этапы осуществляются в атмосфере инертных газов (гелий, аргон). Кислород, находящийся в объеме разогретого до 1500°C расплава, взаимодействует с металлами, образуя оксиды, которые всплывают на поверхность в составе шлаков. Шлаки образуют покрытие на поверхности расплава с близкой к наблюдаемой в работе морфологией дефектов (ковры). Использование для распыления гранул недостаточно очищенного от шлаков расплава могло бы привести к формированию в гранулах, а в дальнейшем и в суперсплаве дефектов, близких к тем, что наблюдаем. Все наблюдаемые кристаллические фазы сохраняют стабильность минимум до 1500°C (табл. 3). Ни на одном из последующих этапов формирования и обработки сплавов такие высокие температуры не используются, а значит, дефекты, образованные на этапе выплавки, должны сохранить свое исходное состояние до финального этапа получения суперсплава.

ВЫВОДЫ

Дефекты в гранулируемом никелевом сплаве ЭП741НП — основной ограничивающий фактор при определении ресурса деталей, изготовленных из этого материала. Считается, что в основном дефектами являются керамические частицы (обломки оснастки для выплавки), попадающие в материал. Однако при исследовании дефектов часто наблюдаются скопления гафнийсодержащих частиц, от которых происходит зарождение усталостных трещин. Глубокое структурное исследование дефектов такого типа было проведено впервые. Методами ПЭМ, ПРЭМ, ЭРМ и электронной дифракции подробно исследован композиционный и фазовый состав дефектов, обнаруженных на границах усталостных трещин. Показано, что такие дефекты имеют морфологию преимущественно вытянутых плоских “ковров”, содержащих NiO (пр. гр. $R\bar{3}m$), STi_xNb_{1-x} (пр. гр. $Fm\bar{3}m$), аморфный AlO_x , HfO_2 (пр. гр. $P12_1/c$), $\alpha-Al_2O_3$ (пр. гр. $R\bar{3}c$), $\beta-Al_2O_3$ (пр. гр. $P6_3/mmc$), Al_2MgO_4 (пр. гр. $Fd\bar{3}m$), Co_7Mo_6 (пр. гр. $R\bar{3}m$), Co_3O_4 (пр. гр. $Fd\bar{3}m$), S_4Ti_3 (пр. гр. $P6_3/mmc$), NbO_2 (пр. гр. $I4_1/a$), TiO_2 (пр. гр. $P4_2/mnm$), а также аморфные области, содержащие C, O, Ca, S, Na и Cl.

По-видимому, оксидные загрязнения формируются на этапе выплавки материала вследствие недостаточной очистки от шлаков. Образующиеся дефекты с плоской и вытянутой морфологией являются как концентратором напряжения, так и барьером для скопления дислокаций и ведут к инициированию усталостных трещин.

Полученные результаты могут быть использованы для устранения источников загрязнения, улучшения усталостных характеристик сплава и продления срока эксплуатации изготавливаемых из него деталей.

В части подготовки образцов и проведения их исследований методами электронной микроскопии работа проведена в рамках выполнения государственного задания НИЦ “Курчатовский институт”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Williams J.C., Starke E.A. // *Acta Mater.* 2003. V. 51. P. 5775.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2003.08.023>
2. Caron P., Khan T. // *Aerosp. Sci. Technol.* 1999. V. 3. P. 513.
[https://doi.org/10.1016/S1270-9638\(99\)00108-X](https://doi.org/10.1016/S1270-9638(99)00108-X)
3. Sato A., Chiu Y.-L., Reed R.C. // *Acta Mater.* 2011. V. 59. P. 225.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2010.09.027>
4. Xia W. et al. // *J. Mater. Sci. Technol.* 2020. V. 44. P. 76.
<https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.01.026>
5. Gayda J., Gabb T.P., Kantzos P.T. // *Superalloys.* 2004. P. 323.
6. Волков А.М. et al. // *Технология металлов.* 2019. № 1. С. 2.
<https://doi.org/10.31044/1684-2499-2019-1-0-2-8>
7. Гарибов Г.С., Кошелев В.Я., Шорошев Ю.Г. и др. // *Заготовительные производства в машиностроении.* 2010. № 1. С. 45.
8. Belan J. // *Mater. Today Proc.* 2016. V. 3. P. 936.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2016.03.024>
9. Ida S. et al. // *Metals (Basel).* 2022. V. 12. P. 1817.
<https://doi.org/10.3390/met1211817>
10. Zhao S. et al. // *Mater. Sci. Eng. A.* 2003. V. 355. P. 96.
[https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(03\)00051-0](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(03)00051-0)
11. Трунькин И.Н. и др. // *Кристаллография.* 2019. Т. 64. С. 539.
<https://doi.org/10.1134/S002347611904026X>
12. Симс Ч.Т., Норман С.С., Уильям С.Х. *Суперсплавы II. Жаропрочные материалы для аэрокосмических и промышленных энергоустановок.* Т. 1. М.: Металлургия, 1995. 384 с.
13. Pavlov I.S. et al. // *Scr. Mater.* 2023. V. 222. P. 115023.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2022.115023>
14. Myasoedov A.V. et al. // *J. Appl. Phys.* 2024. V. 135.
<https://doi.org/10.1063/5.0189133>
15. Ievlev V.M. et al. // *Inorg. Mater.* 2023. V. 59. P. 1295.
<https://doi.org/10.1134/S002016852312004X>
16. Кишкин С.Т., Качанов Е.Б., Булыгин И.П. *Авиационные материалы. Т. 3. Жаропрочные стали и сплавы. Сплавы на основе тугоплавких металлов.* М.: ВИАМ, 1989. 566 с.
17. ГОСТ Р 52802-2007 *Сплавы никелевые жаропрочные гранулируемые. Марки.*
18. Peng Y. et al. // *Calphad.* 2020. V. 70. P. 101769.
<https://doi.org/10.1016/j.calphad.2020.101769>
19. Gutiérrez G., Johansson B. // *Phys. Rev. B.* 2002. V. 65. P. 104202.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.104202>

20. *Beevers C.A., Ross M.A.S.* // *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.* 1937. V. 97. P. 59.
<https://doi.org/10.1524/zkri.1937.97.1.59>
21. *Kato K., Saalfeld H.* // *Acta Cryst. B.* 1977. V. 33. P. 1596.
<https://doi.org/10.1107/S0567740877006608>
22. *Bettman M., Peters C.R.* // *J. Phys. Chem.* 1969. V. 73. P. 1774.
<https://doi.org/10.1021/j100726a024>
23. *Bettman M., Terner L.L.* // *Inorg. Chem.* 1971. V. 10. P. 1442.
<https://doi.org/10.1021/ic50101a025>
24. *Sasaki S., Fujino K., Takéuchi Y.* // *Proc. Jpn Acad. Ser. B.* 1979. V. 55. P. 43.
<https://doi.org/10.2183/pjab.55.43>
25. *Prostakova V. et al.* // *Calphad.* 2012. V. 37. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.calphad.2011.12.009>
26. *Johnson B., Jones J.L.* *Ferroelectricity in Doped Hafnium Oxide: Materials, Properties and Devices.* Elsevier, 2019. 570 p.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102430-0.00002-4>
27. *R Taylor J. et al.* // *Calphad.* 1992. V. 16. P. 173.
[https://doi.org/10.1016/0364-5916\(92\)90005-I](https://doi.org/10.1016/0364-5916(92)90005-I)
28. *Alper A.M. et al.* // *J. Am. Ceram. Soc.* 1962. V. 45. P. 263.
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1962.tb11141.x>
29. *Davydov A., Kattner U.R.* // *J. Phase Equilibria.* 1999. V. 20. P. 5.
<https://doi.org/10.1361/105497199770335893>
30. *Chen M., Hallstedt B., Gauckler L.J.* // *J. Phase Equilibria.* 2003. V. 24. P. 212.
<https://doi.org/10.1361/105497103770330514>
31. *Murray J.L.* // *Bull. Alloy Phase Diagrams.* 1986. V. 7. P. 156.
<https://doi.org/10.1007/BF02881555>
32. *Pérez R.J., Massih A.R.* // *J. Nucl. Mater.* 2007. V. 360. P. 242.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2006.10.008>
33. *Okamoto H.* // *J. Phase Equilibria Diffus.* 2011. V. 32. P. 473.
<https://doi.org/10.1007/s11669-011-9935-5>

PECULIARITIES OF FORMATION OF DEFECTS INITIATING FATIGUE FAULTS IN GRANULAR ALLOY EP741NP

**I. S. Pavlov^a, M. A. Artamonov^b, V. V. Artemov^a,
A. S. Kumskov^a, E. Yu. Marchukov^b, A. L. Vasiliev^{a,c,*}**

^a*Shubnikov Institute of Crystallography of Kurchatov Complex of Crystallography
and Photonics of NRC National Research Centre "Kurchatov Institute", Moscow, Russia*

^b*Lyulka Design Bureau, Moscow, Russia*

^c*Moscow Institute of Physics and Technology (National Research University)
Moscow region, Dolgoprudny, Russia*

^{*}*e-mail: a.vasiliev56@gmail.com*

Abstract. The samples of EP741NP alloy destroyed during fatigue testing were investigated by means of transmission electron microscopy, energy-dispersive X-ray microanalysis and electron diffraction. The composition and crystal structure of defects detected at the boundaries of fatigue cracks were studied in details. It was shown that such defects mainly have the morphology of elongated flat "carpets" containing NiO, CTi_xNb_{1-x}, amorphous AlO_x, HfO₂, Al₂O₃, β-Al₂O₃, Al₂MgO₄, Co₇Mo₆, Co₃O₄, S₄Ti₃, NbO₂, TiO₂, as well as amorphous regions containing C, O, Ca, S, Na and Cl. Assumptions were made about the source and of time formation of the studied defects.

УДК 548.55

ДЕФЕКТНАЯ СТРУКТУРА $\alpha\text{-Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ ($R = \text{Dy-Lu, Y}$) ПО ДАННЫМ РЕНТГЕНОВСКОЙ И ЭЛЕКТРОННОЙ ДИФРАКЦИИ. II. ДЕФЕКТНАЯ СТРУКТУРА НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛОВ $\alpha\text{-Na}_{0.4}\text{R}_{0.6}\text{F}_{2.2}$ ($R = \text{Ho-Lu, Y}$)

© 2024 г. Е. А. Сульянова^{1,*}, Б. П. Соболев¹, В. И. Николайчик², А. С. Авилов¹¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ “Курчатовский институт”, Москва, Россия²Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН, Черноголовка, Россия*E-mail: sulyanova.e@crys.ras.ru

Поступила в редакцию 24.06.2024 г.

После доработки 13.08.2024 г.

Принята к публикации 13.08.2024 г.

Методом рентгеноструктурного анализа при 293 и 85 К изучены кристаллы $\alpha\text{-Na}_{0.4}\text{R}_{0.6}\text{F}_{2.2}$ ($R = \text{Ho-Lu, Y}$). Для моделирования их дефектной структуры применена унифицированная кластерная модель наноструктурированных кристаллов со структурой типа флюорита, основанная на полиморфизме соединения KR_3F_{10} ($R = \text{Er, Yb}$). Матричная составляющая $\alpha\text{-Na}_{0.4}\text{R}_{0.6}\text{F}_{2.2}$ содержит Na^+ и R^{3+} в отношении 1 : 1. Часть анионов матрицы смещена из позиции 8c в позицию 32f (пр. гр. $Fm\bar{3}m$). Избыток R^{3+} образует с Na^+ октаэдро-кубические кластеры с ядрами в форме кубооктаэдров $\{\text{F}_{12}\}$, образованных межузельными анионами в позиции 48i. Кластерная составляющая $\alpha\text{-Na}_{0.4}\text{R}_{0.6}\text{F}_{2.2}$ образована октаэдро-кубическими кластерами i -типа. Метод дифракции электронов показал, что кластеры имеют форму пластинок толщиной ~5 нм со сверхструктурным упорядочением. Предложена их модель на основе структуры $\text{K}_{0.265}\text{Gd}_{0.735}\text{F}_{2.47}$. Впервые методом дифракции электронов получено экспериментальное подтверждение принадлежности $\alpha\text{-Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ к наноструктурированным кристаллам. При понижении температуры от 293 до 85 К тип кластерной составляющей дефектной структуры $\alpha\text{-Na}_{0.4}\text{R}_{0.6}\text{F}_{2.2}$ с $R = \text{Ho-Lu, Y}$ не меняется. При 293 К граница смены типа дефектной структуры в ряду $\alpha\text{-Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ расположена между $R = \text{Dy}$ ($Z = 66$) и Ho ($Z = 67$). При понижении температуры от 293 до 85 К положение границы не изменяется.

DOI: 10.31857/S0023476124060034, EDN: YIECYM

ВВЕДЕНИЕ

Работа продолжает начатое в [1] изучение дефектной структуры наноструктурированных кристаллов $\alpha\text{-Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ ($R = \text{Dy-Lu, Y}$) со структурой типа флюорита. В [1] методами рентгеноструктурного анализа (РСА) и дифракции электронов впервые изучена дефектная структура кристалла $\alpha\text{-Na}_{0.35}\text{Dy}_{0.65}\text{F}_{2.30}$. Унифицированная кластерная модель строения наноструктурированных кристаллов [2, 3] дополнена в [1] моделью матричной составляющей и применена для построения модели дефектной структуры $\alpha\text{-Na}_{0.35}\text{Dy}_{0.65}\text{F}_{2.30}$.

Наноструктурированные кристаллы $\alpha\text{-Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ являются продуктами высокотемпературных взаимодействий в системах NaF-RF_3 . Соединение NaRF_4 имеет две модификации. Высокотемпературная модификация принадлежит

к структурному типу флюорита, низкотемпературная – гагаринита (идеализированная формула NaCaYF_6) [4]. Преобразование ИК-излучения в ультрафиолетовое (или видимое) в кристаллах NaRF_4 , легированных двумя редкоземельными примесями ($R' + R''$) [5], позволяет использовать их в виде наночастиц типа “ядро–оболочка” для визуализации *in vivo* глубоких тканей, например, для флуоресцентной маркировки клеток карциномы [6]. И кубическая, и гексагональная модификации $\text{NaRF}_4(R' + R'')$ с разной эффективностью обеспечивают преобразование ИК-излучения в ультрафиолетовое (или видимое) [7–9].

Дефектная структура $\alpha\text{-Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ с $R = \text{Ho, Yb, Y}$ изучена ранее [10–15]. Установлено, что в кристаллах с $R = \text{Ho, Y}$ присутствуют межузельные анионы в позиции 48i и в позиции 32f

(“релаксировавшие” анионы, смещенные из позиции 8с). В кристалле с $R = \text{Yb}$ обнаружены межузельные анионы во второй позиции 32f, которые участвуют в образовании анионных группировок. Установлено, что тип дефектов в кристаллах с $R = \text{Y}$ не изменяется при изменении температуры T от 10 до 1033 К.

Цель настоящей работы — изучить дефектную структуру $\alpha\text{-Na}_{0.4}\text{R}_{0.6}\text{F}_{2.2}$ с $R = \text{Ho-Lu, Y}$ и ее зависимость от T . Для ее достижения решены следующие задачи. Методом РСА впервые изучена структура кристаллов $\alpha\text{-Na}_{0.4}\text{R}_{0.6}\text{F}_{2.2}$ с $R = \text{Er, Tm, Lu}$, и проведена ревизия структурных данных кристаллов с $R = \text{Ho, Y, Yb}$ при 293 и 85 К. Методом дифракции электронов изучена структура $\alpha\text{-Na}_{0.4}\text{Yb}_{0.6}\text{F}_{2.2}$, предложена кластерная модель строения наноструктурированных кристаллов $\alpha\text{-Na}_{0.4}\text{R}_{0.6}\text{F}_{2.2}$ на основе разработанной унифицированной модели [2, 3].

В двух работах настоящей серии публикаций получена зависимость от атомного номера Z и T дефектной структуры $\alpha\text{-Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ на участке ряда R от Dy до Lu, включая Y. Впервые установлена граница по Z смены типа дефектной структуры в ряду $\alpha\text{-Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Рост кристаллов. Кристаллы $\alpha\text{-Na}_{0.4}\text{R}_{0.6}\text{F}_{2.2}$ ($R = \text{Ho, Er, Tm, Yb, Y}$) получены [16] методом Бриджмена. Кристалл $\alpha\text{-Na}_{0.6}\text{Lu}_{0.4}\text{F}_{2.2}$ выращен в аналогичных условиях по международной программе поиска сцинтилляторов для Большого адронного коллайдера [17]. Внешний вид кристаллов представлен в [1].

Изучение структуры $\alpha\text{-Na}_{0.4}\text{R}_{0.6}\text{F}_{2.2}$ (Ho-Lu, Y) методом РСА. Образцы для исследований отобраны из конусных частей кристаллических бул и изучены методом РСА при 293 и 85 К на монокристалльном рентгеновском дифрактометре XtaLAB Synergy-DW (Rigaku, Япония) с вращающимся анодом (AgK_α -излучение) с детектором Rigaku HyPix Arc 150° и температурной приставкой Cobra Plus (Oxford Cryosystems). Дифракционные данные обработаны программой CrysAlisPro версии 171.42.72 (Agilent Technologies). Параметры дифракционных экспериментов приведены в табл. 1.

Уточнение структуры проведено в рамках пр. гр. $Fm\bar{3}m$ с использованием программы Jana2020 [18]. В экспериментальный массив интенсивностей введены поправки на поглощение для сферического образца, поляризацию, фактор Лоренца и изотропную экстинкцию в приближении Беккера—Коппенса [19] (I тип, угловое распределение Лоренца блоков мозаики). При уточнении ангармонических компонент тензора тепловых колебаний атомов использовано разложение температурного множителя в ряд Грама—Шарлье [20]. Уточнение структурных

параметров МНК проведено по усредненному мас-сиву данных по модулям структурных амплитуд $|F|$ с использованием атомных кривых рассеяния и поправок на аномальное рассеяние [20].

На рис. 1 и 2 показаны разностные карты Фурье электронной плотности кристаллов $\alpha\text{-Na}_{0.4}\text{R}_{0.6}\text{F}_{2.2}$ с $R = \text{Ho, Er, Tm}$ (рис. 1) и с $R = \text{Yb, Lu, Y}$ (рис. 2) при 293 и 85 К. Сплошными и пунктирными изолиниями на картах обозначены соответственно области с положительной и отрицательной электронной плотностью. Координаты указаны в долях элементарной ячейки. Остаточная электронная плотность получена вычитанием из структурных факторов вкладов катионов Na^+ и R^{3+} ($\text{Na}_{(4a)}$ и $\text{R}_{(4a)}$) в позиции 4a и матричных анионов $\text{F}_{(8c)}$, для которых уточнена заселенность занимаемой ими позиции 8с. Параметры атомных смещений уточнены в изотропном приближении. Изолинии проведены с шагом $0.2 \text{ \AA}^{-3}$. Карты Фурье, вычисленные по экспериментальным данным, полученным при 293 К (рис. 1a—1в, 2a—2в), не имеют качественных отличий от карт, рассчитанных по данным, полученным при 85 К (рис. 1г—1е, 2г—2е).

Остаточные максимумы электронной плотности в позиции 24е вблизи позиции, занимаемой катионами (4a), присутствуют во всех изученных в настоящей работе кристаллах. Они свидетельствуют о смещении части катионов вдоль оси 4 в позицию 24е. В окончательном варианте уточнения в позиции 4a располагаются все катионы $\text{Na}^+ - \text{Na}_{(4a)}$ и часть катионов $\text{R}^{3+} - \text{R}_{(4a)}$. Количества $\text{Na}_{(4a)}$ и $\text{R}_{(4a)}$ относятся как 1 : 1. В позиции 24е находится оставшаяся часть катионов $\text{R}^{3+} - \text{R}_{(24e)}$. Выбор типа катиона в позиции 24е пояснен в следующем разделе.

Параметры атомных смещений катионов в позиции 4a кристаллов с $R = \text{Ho, Er}$ и Tm при 293 и 85 К и кристаллов с $R = \text{Yb}$ и Lu при 85 К уточнены в ангармоническом приближении до четвертого порядка разложения в ряд Грама—Шарлье. Параметры атомных смещений катионов в позиции 4a кристаллов с $R = \text{Yb}$ и Lu при 293 К и кристалла с $R = \text{Y}$ при 293 и 85 К уточнены в изотропном приближении.

Максимумы электронной плотности, принадлежащие межузельным анионам, обозначены на картах рис. 1а, 2а как $\text{F}_{(48i)}$, $\text{F}_{(32j)1}$ и $\text{F}_{(32j)3}$. В нижнем индексе указаны занимаемая анионом позиция (в скобках) и порядковый номер согласно удаленности от матричного аниона, если таких позиций несколько.

Характер распределения электронной плотности вблизи матричного аниона $\text{F}_{(8c)}$ свидетельствует о динамических смещениях анионов матрицы. Учет ангармонизма тепловых колебаний анионов $\text{F}_{(8c)}$ до третьего порядка разложения привел к частичному устранению максимумов и полному устранению минимумов электронной плотности. Оставшаяся

Таблица 1. Экспериментальные данные, кристаллографические характеристики и результаты уточнения структур α - $\text{Na}_{0.4}\text{R}_{0.6}\text{F}_{2.2}$ ($R = \text{Ho-Lu, Y}$) при 293 и 85 К

<i>R</i>	Ho		Er		Tm	
CCDC	2277212	2277210	2277215	2277213	2277217	2277216
<i>T</i> , К	293	85	293	85	293	85
Сингония, пр. гр., <i>Z</i>	Кубическая, $Fm\bar{3}m$, 4					
<i>a</i> , Å	5.5118(1)	5.4933(1)	5.4921(1)	5.4728(1)	5.4718(1)	5.4531(1)
<i>V</i> , Å ³	167.45(1)	165.77(1)	165.66(1)	163.92(1)	163.83(1)	162.155(9)
<i>D_x</i> , г×см ^{−3}	5.948	6.0083	6.0683	6.1328	6.1768	6.2406
μ, мм ^{−м}	15.109	15.262	16.286	16.459	17.347	17.525
<i>T</i> _{min} , <i>T</i> _{max}	0.1279, 0.2237	0.1249, 0.2204	0.1011, 0.1980	0.0985, 0.1964	0.0804, 0.1785	0.0782, 0.1762
Форма образца, цвет	Сферическая, темно-желтый		Сферическая, розовый		Сферическая, светло-зеленый	
Диаметр образца, мм	0.20		0.21		0.22	
Длина волны; λ, Å	AgK _α ; 0.560873					
θ _{min} –θ _{max} , град	5.05–72.51	5.07–71.98	5.07–71.86	5.09–72.66	5.09–72.52	5.11–72.52
Число измеренных отражений/независимых, <i>R</i> _{int}	4769/214, 0.0331	4733/213, 0.0395	4760/213, 0.0449	4671/214, 0.0417	4650/215, 0.047	4601/208, 0.0497
Метод уточнения, весовая схема	МНК по <i>F</i> , <i>w</i> = 1/(σ ² (<i>F</i>) + 0.000064× <i>F</i> ²)					
Число уточняемых параметров/ограничений	15 / 1					
<i>R</i> / <i>wR</i> , %	1.04/1.28	1.01/1.27	1.13/1.42	0.95/1.23	1.11/1.33	0.94/1.25
Δρ _{min} / Δρ _{max} , э·Å ^{−3}	−0.38/0.42	−0.43/0.42	−0.52/0.43	−0.48/0.27	−0.40/0.29	−0.40/0.35
<i>S</i>	0.97	1.04	1.09	0.99	1.00	1.01

<i>R</i>	Yb		Lu		Y	
CCDC	2277219	2277218	2277222	2277220	2277214	2277211
<i>T</i> , К	293	85	293	85	293	85
Сингония, пр. гр., <i>Z</i>	Кубическая, $Fm\bar{3}m$, 4					
<i>a</i> , Å	5.4590(1)	5.4402(1)	5.4452(1)	5.4275(1)	5.5066(1)	5.4882(1)
<i>V</i> , Å ³	162.68(1)	161.01(1)	161.45(1)	159.88(1)	166.975(9)	165.31(1)
<i>D_x</i> , г×см ^{−3}	6.321	6.3867	6.4168	6.4798	4.1504	4.1923
μ, мм ^{−м}	18.502	18.694	19.683	19.877	11.414	11.53
<i>T</i> _{min} , <i>T</i> _{max}	0.0775, 0.1749	0.0754, 0.1724	0.0753, 0.1732	0.0593, 0.155	0.2022, 0.2874	0.1989, 0.2853
Форма образца, цвет	Сферическая, бесцветный					
Диаметр образца, мм	0.21		0.22		0.20	
Длина волны; λ, Å	AgK _α ; 0.560873					
θ _{min} –θ _{max} , град	5.1–72.15	5.12–71.9	5.11–72.65	5.13–72.31	5.06–71.49	5.08–72.15
Число измеренных отражений/независимых, <i>R</i> _{int}	4658/210, 0.0562	4593/205, 0.0608	4558/208, 0.0507	4543/206, 0.0607	4502/212, 0.0313	4690/213, 0.0274
Метод уточнения, весовая схема	МНК по <i>F</i> , <i>w</i> = 1/(σ ² (<i>F</i>) + 0.000064 <i>F</i> ²)					
Число уточняемых параметров/ограничений	15/1	17/1	14/1	16/1	13/1	13/1
<i>R</i> / <i>wR</i> , %	1.04/1.28	1.01/1.38	1.11/1.39	1.18/1.43	1.71/2.03	1.43/1.54
Δρ _{min} / Δρ _{max} , э·Å ^{−3}	−0.38/0.42	−0.49/0.35	−0.32/0.43	−0.39/0.41	−0.41/0.44	−0.31/0.29
<i>S</i>	0.97	1.07	1.11	1.16	1.33	1.16

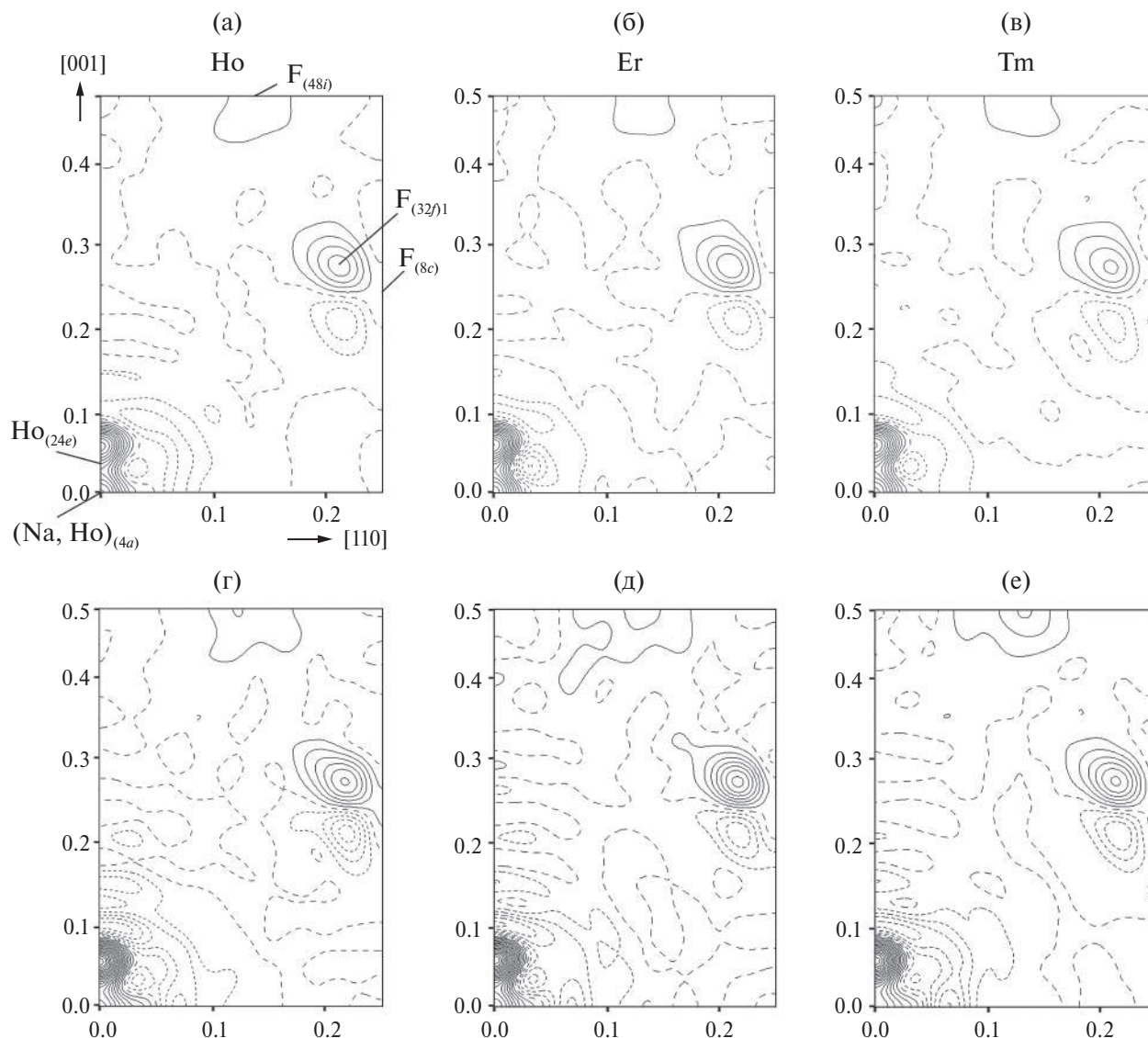


Рис. 1. Разностные карты Фурье электронной плотности $\alpha\text{-Na}_{0.4}\text{R}_{0.6}\text{F}_{2.2}$ с $\text{R} = \text{Ho}$ (а, г), Er (б, д), Tm (в, е) в плоскости (110) при 293 (а–в) и 85 К (г–е).

после учета ангармонизма тепловых колебаний аниона $\text{F}_{(8c)}$ электронная плотность в позиции $32f$ принадлежит смещенным (релаксировавшим) анионам матрицы, обозначенным $\text{F}_{(32f)1}$. Координаты, заселенности позиций и эквивалентные параметры атомных смещений $\alpha\text{-Na}_{0.4}\text{R}_{0.6}\text{F}_{2.2}$ ($\text{R} = \text{Ho-Lu, Y}$) при 293 и 85 К представлены в табл. 2.

Изучение структуры $\alpha\text{-Na}_{0.4}\text{Yb}_{0.6}\text{F}_{2.2}$ методом дифракции электронов. Образцы для исследований методом дифракции электронов изготавливали размалыванием в агатовой ступке с последующим приготовлением суспензии в гексане C_6H_{14} с помощью ультразвукового диспергирования. Суспензию, содержащую частицы размером 1–5 мкм, осаждали на тонкие углеродные пленки на поддерживающих бериллиевых сетках. Дифракционное исследование проводили в электронном

микроскопе JEM-2000FX (JEOL), оборудованном системой элементного энергодисперсионного анализа INCA (Oxford Instruments). Ускоряющее напряжение составляло 150 кВ. Картины дифракции электронов получены с области размером ~0.5 мкм.

На рис. 3 показаны картины дифракции электронов образца $\alpha\text{-Na}_{0.4}\text{Yb}_{0.6}\text{F}_{2.2}$ в различных зонах. Вдоль осей $\langle 100 \rangle$ и $\langle 110 \rangle$ визуализируются сверхструктурные относительно флюоритовой решетки отражения. Они имеют слабую интенсивность и размытую, вытянутую форму. Их наличие указывает на присутствие в структуре образца $\alpha\text{-Na}_{0.4}\text{Yb}_{0.6}\text{F}_{2.2}$ областей с упорядоченной фазой в матричной фазе типа флюорита.

На рис. 3а сверхструктурные отражения вытянуты вдоль осей $\langle 100 \rangle$, что указывает на

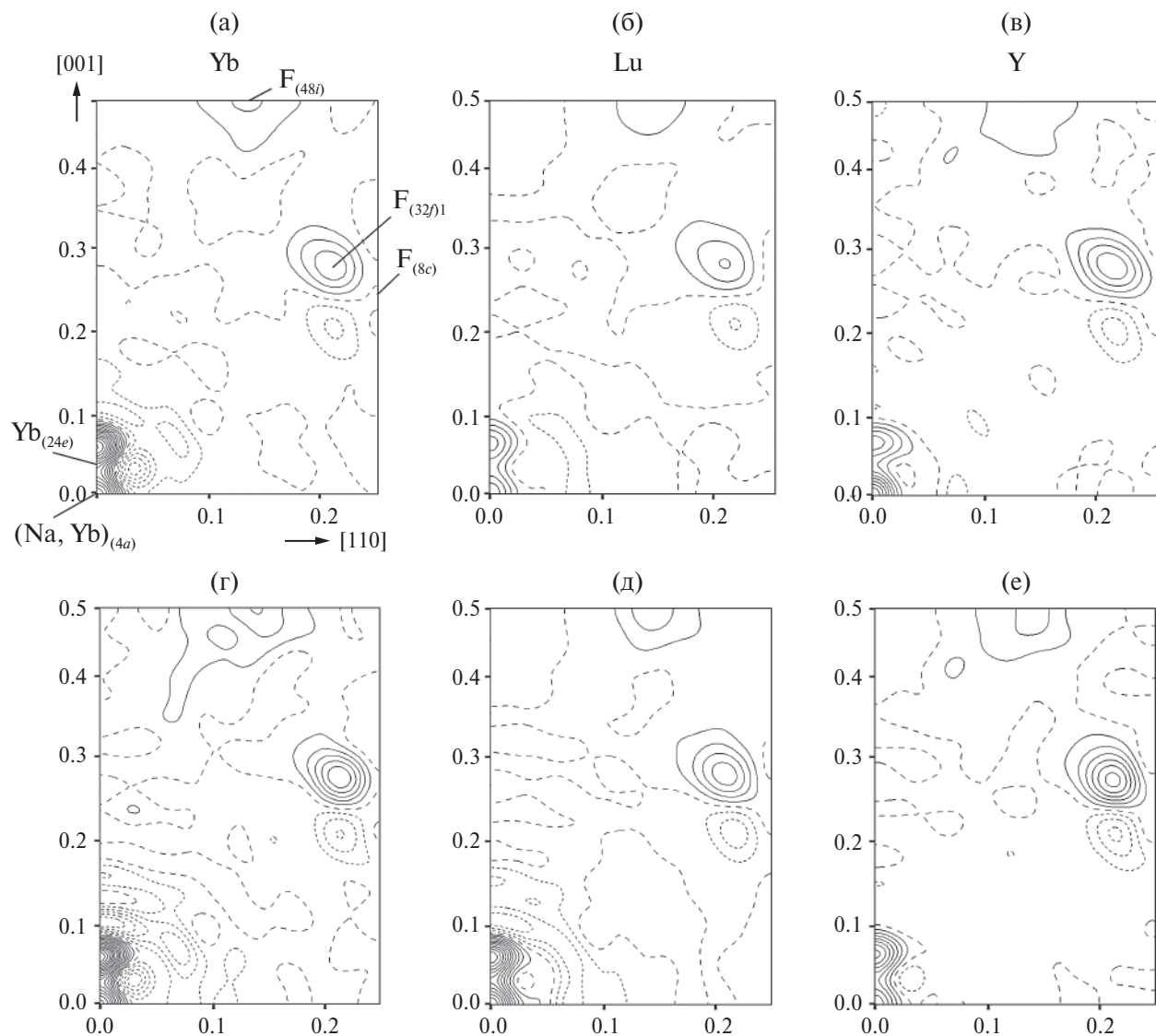


Рис. 2. Разностные карты Фурье электронной плотности $\alpha\text{-Na}_{0.4}\text{R}_{0.6}\text{F}_{2.2}$ с $R = \text{Yb}$ (а, г), Lu (б, д), Y (в, е) в плоскости (110) при 293 (а–в) и 85 К (г–е).

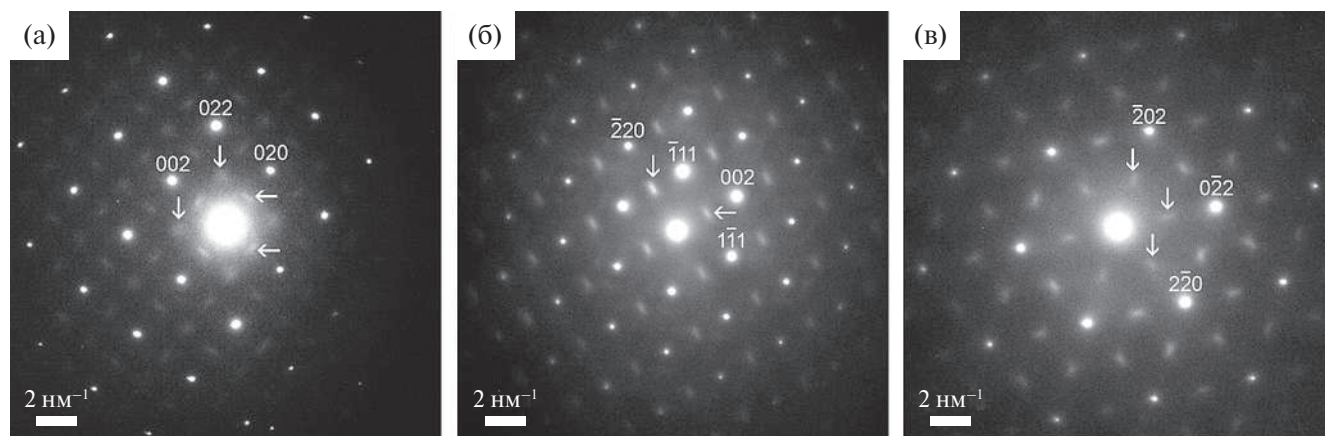


Рис. 3. Картины электронной дифракции образца $\alpha\text{-Na}_{0.4}\text{Yb}_{0.6}\text{F}_{2.2}$, зоны: а – [100], б – [110], в – [111]. Горизонтальными и вертикальными стрелками указаны сверхструктурные относительно флюоритовой ячейки отражения вдоль направлений $\langle 100 \rangle$ и $\langle 110 \rangle$ соответственно.

Таблица 2. Координаты атомов, заселенности позиций (q) и эквивалентные параметры атомных смещений (U_{eq}) в структуре α -Na_{0.4}R_{0.6}F_{2.2} при 293 и 85 К

	T, K	Атом	Позиция	q	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}, \text{\AA}^2$
Ho	293	Na _(4a)	4a	0.400	0	0	0	0.0126(1)
		Ho _(4a)		0.400				
		Ho _(24e)	24e	0.033	0.0380(9)	0	0	0.0095(5)
		F _(8c)	8c	0.641(5)	0.25	0.25	0.25	0.0298(8)
		F _{(32f)1}	32f	0.052(3)	0.295(3)	0.295(3)	0.295(3)	0.022(3)
		F _(48i)	48i	0.042(2)	0.138(3)	0.138(3)	0.5	0.032(3)
	85	Na _(4a)	4a	0.400	0	0	0	0.0095(1)
		Ho _(4a)		0.400				
		Ho _(24e)	24e	0.033	0.0367(7)	0	0	0.0053(3)
		F _(8c)	8c	0.643(5)	0.25	0.25	0.25	0.0240(8)
		F _{(32f)1}	32f	0.050(3)	0.289(3)	0.289(3)	0.289(3)	0.016(2)
		F _(48i)	48i	0.043(3)	0.140(4)	0.140(4)	0.5	0.034(4)
Er	293	Na _(4a)	4a	0.400	0	0	0	0.0116(3)
		Er _(4a)		0.400				
		Er _(24e)	24e	0.033	0.039(1)	0	0	0.0094(6)
		F _(8c)	8c	0.613(7)	0.25	0.25	0.25	0.029(1)
		F _{(32f)1}	32f	0.057(2)	0.292(3)	0.292(3)	0.292(3)	0.020(3)
		F _(48i)	48i	0.043(3)	0.138(4)	0.138(4)	0.5	0.035(6)
	85	Na _(4a)	4a	0.400	0	0	0	0.0088(1)
		Er _(4a)		0.400				
		Er _(24e)	24e	0.033	0.0366(7)	0	0	0.0060(4)
		F _(8c)	8c	0.639(6)	0.25	0.25	0.25	0.0238(2)
		F _{(32f)1}	32f	0.045(4)	0.287(1)	0.287(1)	0.287(1)	0.012(1)
		F _(48i)	48i	0.047(3)	0.138(3)	0.138(3)	0.5	0.031(3)
Tm	293	Na _(4a)	4a	0.400	0	0	0	0.0127(1)
		Tm _(4a)		0.400				
		Tm _(24e)	24e	0.033	0.0393(9)	0	0	0.0087(5)
		F _(8c)	8c	0.607(7)	0.25	0.25	0.25	0.0308(8)
		F _{(32f)1}	32f	0.059(2)	0.294(4)	0.294(4)	0.294(4)	0.025(3)
		F _(48i)	48i	0.043(3)	0.134(3)	0.134(3)	0.5	0.031(3)
	85	Na _(4a)	4a	0.400	0	0	0	0.0106(3)
		Tm _(4a)		0.400				
		Tm _(24e)	24e	0.033	0.045(2)	0	0	0.0056(3)
		F _(8c)	8c	0.625(5)	0.25	0.25	0.25	0.0255(8)
		F _{(32f)1}	32f	0.046(3)	0.292(3)	0.292(3)	0.292(3)	0.016(2)
		F _(48i)	48i	0.048(3)	0.138(2)	0.138(2)	0.5	0.025(2)
Yb	293	Na _(4a)	4a	0.400	0	0	0	0.01338(4)
		Yb _(4a)		0.400				
		Yb _(24e)	24e	0.033	0.0365(3)	0	0	0.0128(2)
		F _(8c)	8c	0.586(4)	0.25	0.25	0.25	0.034(3)
		F _{(32f)1}	32f	0.063(3)	0.289(5)	0.289(5)	0.289(5)	0.029(7)
		F _(48i)	48i	0.044(3)	0.132(3)	0.132(3)	0.5	0.028(3)
	85	Na _(4a)	4a	0.400	0	0	0	0.0118(3)
		Yb _(4a)		0.400				
		Yb _(24e)	24e	0.033	0.0357(8)	0	0	0.053(3)
		F _(8c)	8c	0.601(3)	0.25	0.25	0.25	0.029(2)
		F _{(32f)1}	32f	0.051(3)	0.283(5)	0.283(5)	0.283(5)	0.016(2)
		F _(48i)	48i	0.049(3)	0.141(3)	0.141(3)	0.5	0.027(3)

Окончание таблицы 2.

	<i>T</i> , К	Атом	Позиция	<i>q</i>	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>U</i> _{eq} , Å ²
Lu	293	Na _(4a)	4 <i>a</i>	0.400	0	0	0	0.0159(3)
		Lu _(4a)		0.400				
		Lu _(24e)	24 <i>e</i>	0.033	0.0486(6)	0	0	0.0161(5)
		F _(8c)	8 <i>c</i>	0.529(8)	0.25	0.25	0.25	0.0319(7)
		F _{(32f)1}	32 <i>f</i>	0.078(3)	0.296(3)	0.296(3)	0.296(3)	0.033(3)
		F _(48i)	48 <i>i</i>	0.043(4)	0.147(2)	0.147(2)	0.5	0.028(3)
	85	Na _(4a)	4 <i>a</i>	0.400	0	0	0	0.0149(3)
		Lu _(4a)		0.400				
		Lu _(24e)	24 <i>e</i>	0.033	0.0397(5)	0	0	0.0081(2)
		F _(8c)	8 <i>c</i>	0.570(5)	0.25	0.25	0.25	0.0282(8)
		F _{(32f)1}	32 <i>f</i>	0.058(3)	0.296(3)	0.296(3)	0.296(3)	0.021(2)
		F _(48i)	48 <i>i</i>	0.050(3)	0.147(2)	0.147(2)	0.5	0.027(2)
Y	293	Na _(4a)	4 <i>a</i>	0.400	0	0	0	0.01283(7)
		Y _(4a)		0.400				
		Y _(24e)	24 <i>e</i>	0.033	0.0359(8)	0	0	0.0165(8)
		F _(8c)	8 <i>c</i>	0.625(5)	0.25	0.25	0.25	0.0310(7)
		F _{(32f)1}	32 <i>f</i>	0.056(3)	0.293(3)	0.293(3)	0.293(3)	0.019(3)
		F _(48i)	48 <i>i</i>	0.042(2)	0.136(2)	0.136(2)	0.5	0.030(2)
	85	Na _(4a)	4 <i>a</i>	0.400	0	0	0	0.00904(5)
		Y _(4a)		0.400				
		Y _(24e)	24 <i>e</i>	0.033	0.0351(5)	0	0	0.0098(4)
		F _(8c)	8 <i>c</i>	0.644(5)	0.25	0.25	0.25	0.0254(7)
		F _{(32f)1}	32 <i>f</i>	0.046(3)	0.292(2)	0.292(2)	0.292(2)	0.013(2)
		F _(48i)	48 <i>i</i>	0.045(3)	0.134(2)	0.134(2)	0.5	0.029(3)

пластинчатую форму областей упорядоченной фазы, ограниченную плоскостями типа (100) и имеющую толщину ~5 нм. Толщина определена по степени вытянутости отражений.

Сверхструктурные отражения вдоль осей <110> (рис. 3а) не вытянуты и могут быть следствием двойной дифракции во взаимно-перпендикулярных направлениях <100>. В других дифракционных зонах (рис. 3б, 3в) сверхструктурные отражения вытянуты вдоль осей <110>. Выделение при упорядочении одного направления [100] из трех эквивалентных <100> кубической структуры указывает на пониженную симметрию упорядоченной фазы в сравнении с матрицей, имеющей структуру типа флюорита.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В первой части настоящей серии [1] с позиции образования наноструктурированных кристаллов *M*_{1-*x*}*R*_{*x*}*F*_{2+*x*} особого типа (с когерентными катионными подрешетками матричной и кластерной наноразмерных составляющих) [21] рассмотрена дефектная структура кристалла α-Na_{0.35}Dy_{0.65}F_{2.30}. Примесь группируется в матрице [22], что разделяет дефектную структуру кристалла на кластерную и матричную составляющие.

Опишем изменение дефектной структуры кристаллов α-Na_{0.5-*x*}*R*_{0.5+*x*}*F*_{2+2*x*} на участке ряда *R* от Dy до Lu, а также *R* = Y. Для описания дефектной структуры применена унифицированная кластерная модель [2] строения наноструктурированных кристаллов, дополненная в [1] структурой их матричной составляющей.

Разделение дефектной структуры на кластерную и матричную составляющие основано на количестве катионов *R*³⁺ (*q_R*) и количестве анионов. Кластерные области обогащены катионами *R*³⁺ (*q_R/q_M* > 1). Количество анионов в них превышает стехиометрическое значение восемь атомов на элементарную ячейку. Межузельные анионы кластерных областей обеспечивают локальную компенсацию избыточного заряда, вносимого избытком катионов *R*³⁺. Матричные области имеют стехиометрический состав *MRF*₄. Матричная часть структуры содержит одинаковое количество межузельных анионов и анионных вакансий. В кластерных областях количество межузельных анионов не равно количеству вакансий в анионном мотиве.

Модель кластерной составляющей дефектной структуры кристаллов α-*M*_{0.5-*x*}*R*_{0.5+*x*}*F*_{2+2*x*}. Модельное представление дефектной структуры α-*M*_{0.5-*x*}*R*_{0.5+*x*}*F*_{2+2*x*} показано на рис. 4. Структура

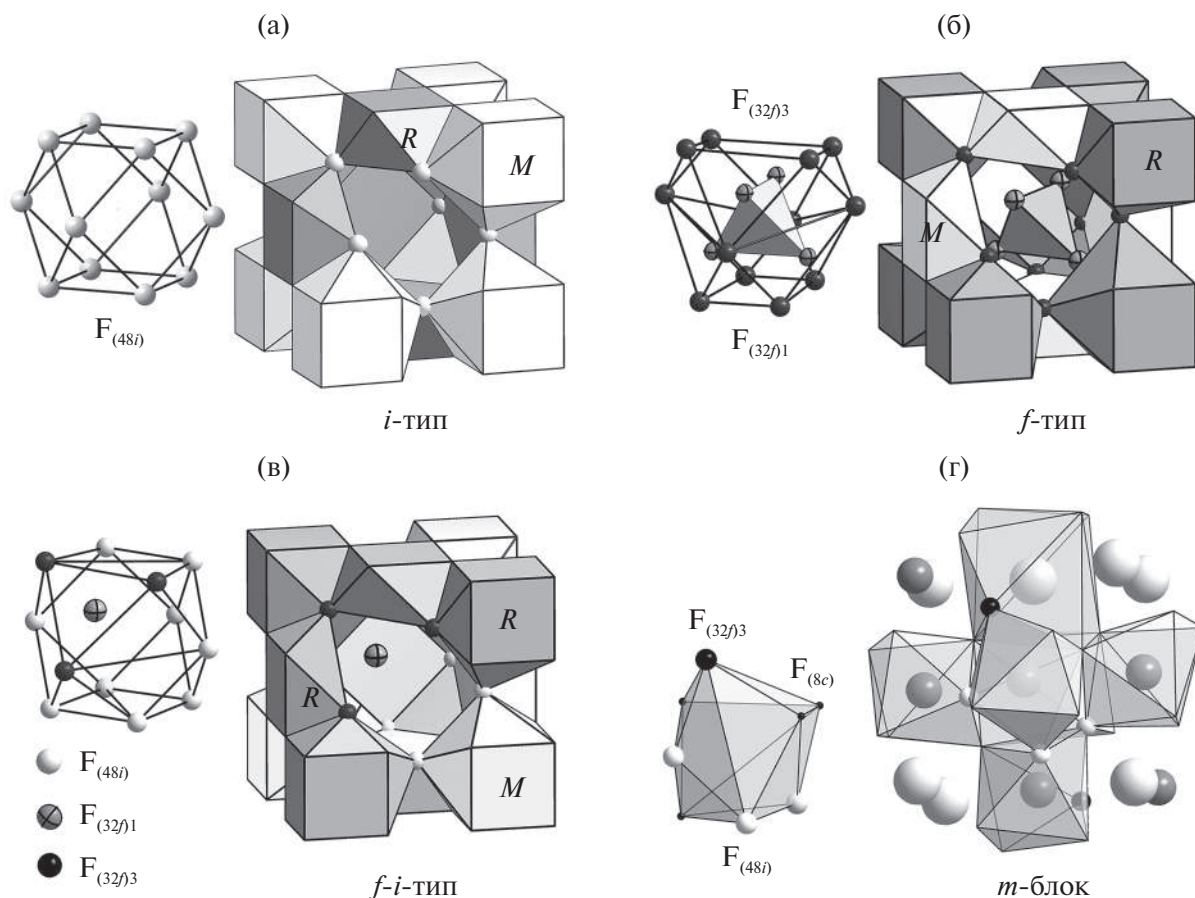


Рис. 4. Октаэдро-кубические кластеры *i*- (а), *f*- (б) и *f-i*-типов (в), а также матричный элемент (*m*-блок) в структуре наноструктурированных кристаллов (г).

кластерных областей строится на основе октаэдро-кубического кластера. Конфигурации кластеров описывает унифицированная модель [2]. Кластеры имеют форму куба (рис. 4а–4в), в центрах граней и в вершинах которого расположены катионы разного сорта, имеющие разные координационные числа.

Межузельные анионы обозначены на рис. 4 светлыми ($\text{F}_{(48i)}$), темными ($\text{F}_{(32f)3}$) и заштрихованными ($\text{F}_{(32f)1}$) шарами. Ядро кластера – кубооктаэдрическая анионная группировка $\{\text{F}_{12}\}$, образованная межузельными анионами $\text{F}_{(48i)}$ и $\text{F}_{(32f)3}$. Анионы $\text{F}_{(48i)}$ образуют правильные кубооктаэдры $\{\text{F}_{(48i)}\}_{12}$, на основе которых построены кластеры *i*-типа (рис. 4а). Анионы $\text{F}_{(32f)3}$ образуют искаженные кубооктаэдры $\{\text{F}_{(32f)3}\}_{12}$, составляющие основу кластера *f*-типа (рис. 4б). Внутри искаженного кубооктаэдра могут располагаться до четырех смещенных из позиций 8с матричных (релаксировавших) анионов $\text{F}_{(32f)1}$ (рис. 4б). Расположение анионов внутри правильного кубооктаэдра в кластере рассмотрим в следующем разделе.

Промежуточным между *f*- и *i*-типами дефектной структуры является гибридный *f-i*-тип (рис. 4в) [3].

В соединениях $\beta\text{-KR}_3\text{F}_{10}$ он является структурной единицей [23, 24] и содержит в себе все типы межузельных анионов, встречающиеся в наноструктурированных кристаллах $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ и $\alpha\text{-M}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ со структурой флюорита.

Тип структуры кластерных областей наноструктурированных кристаллов отличен от флюорита. Дальний порядок в расположении кластеров отсутствует, поэтому такие кристаллы сохраняют кубическую симметрию. Катионы распределяются по позициям в октаэдро-кубическом кластере согласно их размерам. Большие по размеру катионы располагаются в вершинах элементарной ячейки, поскольку при таком расположении объем их координационного полиэдра наибольший.

Меньшие по размеру катионы располагаются в центрах граней элементарной ячейки в полиэдрах меньшего объема. В кластере *f-i*-типа в центрах граней элементарной ячейки могут располагаться как катионы R^{3+} , так и $\text{M}^+(\text{M}^{2+})$. При достижении некоторого критического соотношения размеров катионов разного сорта $\text{M}^{2+}(\text{Na}^+)$ и R^{3+} в кристалле происходит смена типа кластера. Это соотношение определено для рядов $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2-x}$ по данным РСА

[25]. Катионы в кристаллах с критическим соотношением размеров занимают в кластере любые позиции.

Матричная часть $\alpha\text{-}M_{0.5-x}R_{0.5+x}F_{2+2x}$ имеет состав MRF_4 . Структура матричного участка (m -блока) с объемом, равным объему кластера, показана на рис. 4г. Катионный мотив матрицы содержит равное количество катионов R^{3+} и M^+ . Анионный мотив матрицы содержит вакансии, количество которых равно количеству межузельных анионов.

Конфигурация матричного m -блока реализована в производной от флюорита структуре KRF_4 ($R = Y, Ho, Er, Tm, Yb$) [26, 27]. Октаэдрическая часть m -блока содержит четыре катиона R^{3+} и два катиона M^+ , а кубическая часть — два катиона R^{3+} и шесть катионов M^+ . Анионное ядро m -блока состоит из восьми анионов: четырех анионов $F_{(8c)}$, трех анионов $F_{(48i)}$ и одного аниона $F_{(32f)3}$ (рис. 4г). Октаэдро-кубический кластер и m -блок различаются конфигурацией анионного ядра.

Применим унифицированную модель строения наноструктурированных кристаллов [2, 3] для описания зависимости дефектной структуры $\alpha\text{-}Na_{0.5-x}R_{0.5+x}F_{2+2x}$ ($R = Dy-Lu, Y$) от атомного номера Z катионов R^{3+} .

Зависимость дефектной структуры $\alpha\text{-}Na_{0.5-x}R_{0.5+x}F_{2+2x}$ с $R = Dy-Lu, Y$ от атомного номера Z по данным PCA. Дефектная структура $\alpha\text{-}Na_{0.5-x}R_{0.5+x}F_{2+2x}$ изучена в [14, 15] (кристаллы с $R = Ho, Yb, Y$) и [10–13] (кристаллы $\alpha\text{-}Na_{0.5-x}Y_{0.5+x}F_{2+2x}$). Составы изученных ранее кристаллов $\alpha\text{-}Na_{0.5-x}R_{0.5+x}F_{2+2x}$ и данные проведенных для них дифракционных экспериментов представлены в табл. 3. В ней также приведены аналогичные данные для кристалла $\alpha\text{-}Na_{0.4}Yb_{0.6}F_{2.2}$, изученного в настоящей работе.

Наиболее полно изучена структура кристаллов $\alpha\text{-}Na_{0.5-x}Y_{0.5+x}F_{2+2x}$. Для них исследована

концентрационная ($x = 0.01\text{--}0.14$ [10]) и температурная ($T = 293$ и 1033 К [10], $T = 10\text{--}293$ К [14]) зависимости дефектной структуры. Дифракционный эксперимент проведен с использованием рентгеновского излучения для кристаллов с $x = 0.01, 0.02$ [10], $x = 0.11$ [14] и нейтронов для кристаллов с $x = 0.04, 0.09, 0.14$ [10], $x = 0.11$ [14]. Установлено, что в условиях экспериментов [10, 14] в интервале концентраций $x = 0.01\text{--}0.14$ и температур $10\text{--}1033$ К качественных изменений дефектной структуры $\alpha\text{-}Na_{0.5-x}Y_{0.5+x}F_{2+2x}$ не происходит. В этих кристаллах присутствуют межузельные анионы $F_{(32f)1}$ и $F_{(48i)}$. Такие же типы межузельных анионов обнаружены в кристалле с $R = Ho$ [15]. В кристалле с $R = Yb$ [15] наряду с анионами $F_{(32f)1}$ и $F_{(48i)}$ обнаружены анионы $F_{(32f)3}$.

Для обнаружения тонких деталей структуры, каковыми являются смещения ионов из занимаемых ими позиций, необходимо достичь в эксперименте максимального пространственного разрешения.

В исследованиях [10–15] уточнение дефектной структуры $\alpha\text{-}Na_{0.5-x}R_{0.5+x}F_{2+2x}$ проводили по экспериментальным данным, содержащим от 28 до 137 независимых отражений, что соответствует разрешению от 0.67 до 0.34 Å (табл. 3). Наилучшее разрешение (0.34 Å) достигнуто в [14] при исследовании кристалла $\alpha\text{-}Na_{0.59}Y_{0.61}F_{2.21}$. Экспериментальный массив данных для этого образца получен времяпролетным методом рассеяния нейтронов [14]. Это единственный из всех изученных ранее кристаллов $\alpha\text{-}Na_{0.5-x}R_{0.5+x}F_{2+2x}$, в котором, несмотря на отсутствие в экспериментальном массиве данных шести отражений с малыми углами рассеяния (они не были измерены), обнаружены признаки расщепления позиции катионов. Уточнить модель с расщепленной позицией $4a$ не удалось. Параметры атомных смещений катионов в $\alpha\text{-}Na_{0.59}Y_{0.61}F_{2.21}$

Таблица 3. Данные дифракционных экспериментов изученных ранее кристаллов $\alpha\text{-}Na_{0.5-x}R_{0.5+x}F_{2+2x}$ с $R = Ho, Yb, Y$

<i>R</i>	Ho		Y					Yb	
№	1	2	3	4	5	6	7	8	9
<i>x</i>	0.105	0.01	0.02	0.04, 0.09, 0.14	0.09	0.11		0.054	0.10
<i>T</i> , K	293				1033	10–293	293	293	
Источник	[15]	[10–13]				[14]		[15]	Наст. работа
Тип анионов	$F_{(32f)1}, F_{(48i)}$							$F_{(32f)1}, F_{(48i)}, F_{(32f)3}$	$F_{(32f)1}, F_{(48i)}$
Тип кластера	<i>i</i>							<i>i+f</i>	<i>i</i>
Излучение	Нейтроны	AgK_{α}		Нейтроны			AgK_{α}	Нейтроны	AgK_{α}
λ , Å	1.167	0.560873		0.59		0.5–5	0.560873	1.167	0.560873
$\sin \theta/\lambda$, Å ^{−1}	0.80	1.00	1.06	1.07	0.81	1.45	1.10	0.75	1.70
Независимые отражения	34	55	61	66	35	137	74	28	212
Разрешение, Å	0.63	0.50	0.47	0.47	0.59	0.34	0.45	0.67	0.29

уточнены в ангармоническом приближении до шестого порядка разложения в ряд Грама–Шарлье. Тенденция к смещению катионов (сорт катиона не определен) в этом кристалле вдоль оси 4 определена на основании формы функции плотности вероятности их смещения из положения равновесия (из позиции 4a).

Использование в настоящей работе современного экспериментального оборудования позволило получить для кристаллов $\alpha\text{-Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ ($R = \text{Dy-Lu, Y}$) набор дифракционных данных с разрешением 0.29 Å. В результате не только зафиксированы смещения катионов R^{3+} в позициях 24e и 32f (пр. гр. $Fm\bar{3}m$), но и впервые уточнены их заселенности.

В кристаллах $\alpha\text{-Na}_{0.4}\text{R}_{0.6}\text{F}_{2.2}$ с $R = \text{Ho-Lu, Y}$ при 293 К обнаружены анионные вакансии в позиции 8c и межузельные анионы в позициях 32f ($F_{(32f)1}$) и 48i ($F_{(48i)}$). Кристаллы $\alpha\text{-Na}_{0.4}\text{R}_{0.6}\text{F}_{2.2}$ относятся к наноструктурированным кристаллам. Их дефектная структура состоит из матричной и кластерной составляющих.

Модель строения кластерной составляющей кристаллов $\alpha\text{-Na}_{0.4}\text{R}_{0.6}\text{F}_{2.2}$ ($R = \text{Ho-Lu, Y}$), построенная согласно унифицированной модели [2] на основе данных РСА для упорядоченных фаз KR_3F_{10} и $\text{K}_{0.265}\text{Gd}_{0.735}\text{F}_{2.47}$ с производной от флюорита структурой, показана на рис. 5. Согласно модели кластерная часть кристаллов $\alpha\text{-Na}_{0.4}\text{R}_{0.6}\text{F}_{2.2}$ содержит октаэдро-кубические кластеры *i*-типа. Катионы R^{3+} в октаэдрической части кластера смещены в позицию 24e в направлении от его центра. Координационные полиэдры этих катионов показаны на рис. 5 темным цветом.

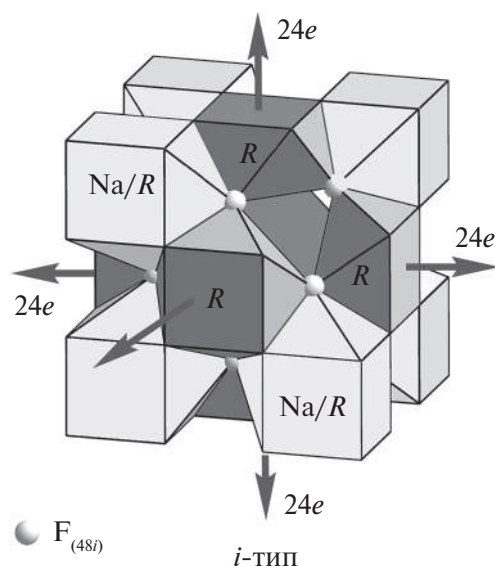


Рис. 5. Модель октаэдро-кубического кластера *i*-типа дефектной структуры $\alpha\text{-Na}_{0.4}\text{R}_{0.6}\text{F}_{2.2}$ ($R = \text{Ho-Lu, Y}$).

Условия роста изученных в настоящей работе кристаллов аналогичны условиям роста кристаллов в [14, 15]. Кристаллы $\alpha\text{-Na}_{0.395}\text{Ho}_{0.605}\text{F}_{2.21}$ [15] и $\alpha\text{-Na}_{0.4}\text{R}_{0.6}\text{F}_{2.2}$ (настоящая работа) имеют одинаковую дефектную структуру с кластерами *i*-типа. Тип дефектной структуры изученного в настоящей работе кристалла $\alpha\text{-Na}_{0.4}\text{Yb}_{0.6}\text{F}_{2.2}$ (*i*-тип) отличается от структуры кристалла $\alpha\text{-Na}_{0.39}\text{Yb}_{0.554}\text{F}_{2.108}$ (*f-i*- + *i*-тип + анионы в позиции 4b) [15]. Полагаем, что причина различия структур заключается в малом размере экспериментального массива данных (28 независимых отражений), полученного для $\alpha\text{-Na}_{0.39}\text{Yb}_{0.554}\text{F}_{2.108}$ [15]. Низкое разрешение эксперимента не позволило точно определить тип межузельных анионов и смещения катионов из позиции 4a.

Зависимости от Z количеств (q) межузельных анионов в $\alpha\text{-Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ с $R = \text{Dy-Lu, Y}$ при 293 К показаны на рис. 6 сплошными квадратами ($F_{(48i)}$) и треугольниками ($F_{(32f)1}$). Количество (q) анионов $F_{(48i)}$ во всех кристаллах одинаково в пределах точности определения. Количество анионов $F_{(32f)1}$ на участке ряда R от Dy до Lu зависит от Z в соответствии с уравнением

$$q(Z) = 547Z^3 - 7Z^2 + 0.04Z - 12504. \quad (1)$$

Количество анионов $F_{(32f)1}$ увеличивается примерно в 1.5 раза на участке ряда от Dy ($Z = 66$) до Ho ($Z = 67$) и от Yb ($Z = 70$) до Lu ($Z = 71$) (рис. 6).

Значения структурных параметров кристалла $\alpha\text{-Na}_{0.4}\text{Y}_{0.6}\text{F}_{2.2}$ находятся между значениями соответствующих структурных параметров кристаллов с $R = \text{Ho}$ и Er . На основе структурных параметров YF_3 установлено, что трифторид иттрия располагается в ряду трифторидов лантаноидов между HoF_3 и ErF_3 с $Z = 67.42$ для Y [28]. Это относит YF_3 к четвертой морфотропной группе D диморфных RF_3 с $R = \text{Er-Lu}$. Значение $Z = 67.42$ для “псевдо YF_3 ” (результат лантаноидного сжатия Ln^{3+}) использовано для значений структурных параметров кристалла $\alpha\text{-Na}_{0.4}\text{Y}_{0.6}\text{F}_{2.2}$ на рис. 6.

В унифицированной модели [2, 3] не предусмотрено размещения межузельных анионов в кубооктаэдрическом ядре $\{F_{12}\}$ кластера *i*-типа. Однако такое расположение анионов встречается в упорядоченных фазах с производной от флюорита структурой. Ядро $\{F_{12}\}$ октаэдро-кубического кластера *i*-типа в структуре $\text{K}_{0.265}\text{Gd}_{0.735}\text{F}_{2.47}$ [29] содержит один межузельный анион. На рис. 7а показан фрагмент Gd_6F_{37} и анионное ядро $\{F_{12}\}$. Внутри кубооктаэдра из анионов $F_{(48i)}$ в структуре $\text{M}_4\text{R}_3\text{F}_{17}$ (рис. 8) [30–32] расположены два аниона.

Позиции, занимаемые этими анионами, не соответствуют позициям межузельных анионов в структуре наноструктурированного кристалла. Вхождение анионов внутрь анионного кубооктаэдра $\{F_{12}\}$ в структурах упорядоченных фаз

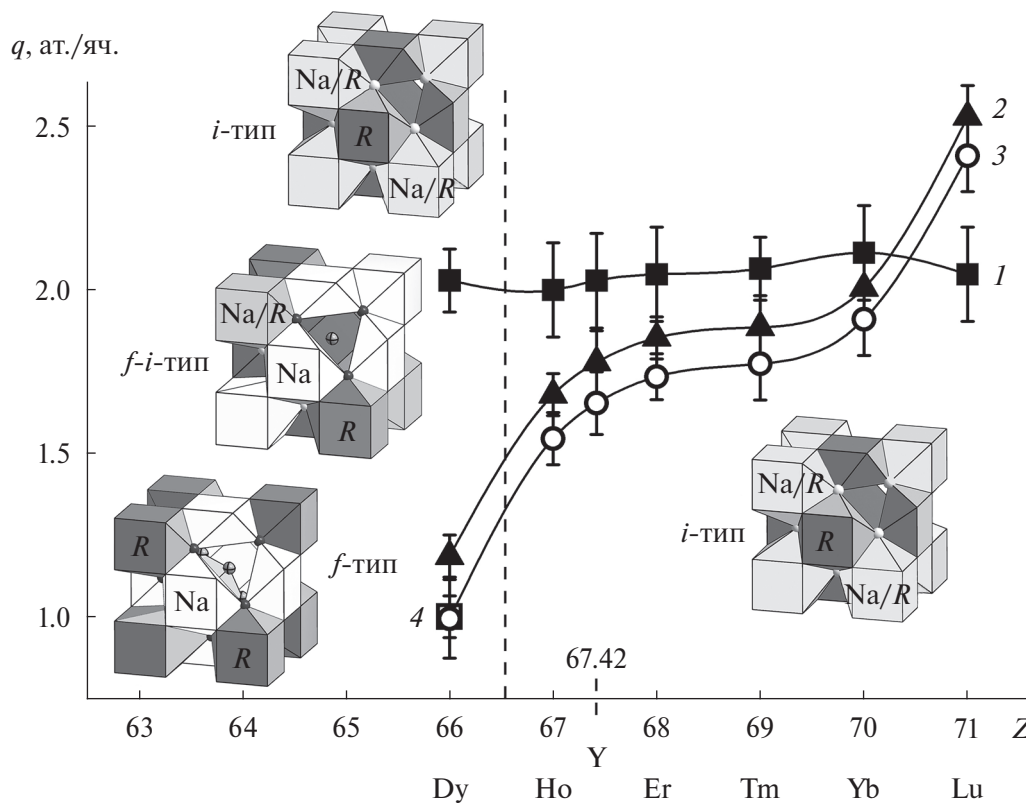


Рис. 6. Зависимость от Z количества анионов $F_{(48i)}$ (1), анионов $F_{(32j)1}$ (2), анионных вакансий mV (3) и анионов $F_{(32j)3}$ (4) в матричной составляющей кристаллов $\alpha\text{-Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ с $R = \text{Dy} - \text{Lu}$, Y при 293 K.

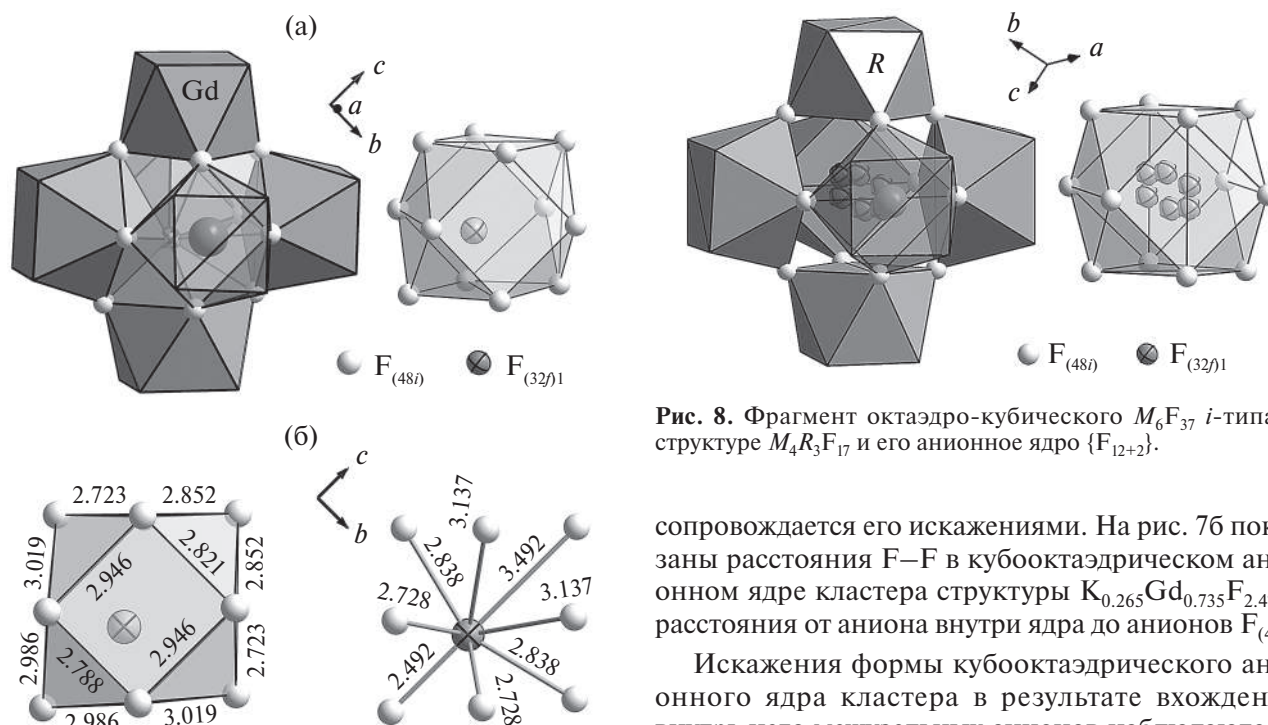


Рис. 7. Октаэдро-кубический кластер Gd_6F_{37} i -типа в структуре $\text{K}_{0.265}\text{Gd}_{0.735}\text{F}_{2.47}$: а – фрагмент и анионное ядро $\{\text{F}_{12+1}\}$, б – расстояния F–F в анионном ядре.

Рис. 8. Фрагмент октаэдро-кубического M_6F_{37} i -типа в структуре $\text{M}_4\text{R}_3\text{F}_{17}$ и его анионное ядро $\{\text{F}_{12+2}\}$.

сопровождается его искажениями. На рис. 7б показаны расстояния F–F в кубооктаэдрическом анионном ядре кластера структуры $\text{K}_{0.265}\text{Gd}_{0.735}\text{F}_{2.47}$ и расстояния от аниона внутри ядра до анионов $F_{(48i)}$.

Искажения формы кубооктаэдрического анионного ядра кластера в результате вхождения внутрь него межузельных анионов наблюдаются в структуре $\text{Sr}_{1-x}\text{Lu}_x\text{F}_{2+x}$ [33]. Однако низкое разрешение дифракционного эксперимента не позволило надежно определить заселенности позиций,

занимаемых межузельными анионами в этом кристалле. Анализ возможных вариантов вхождения анионов фтора внутрь группировок различной конфигурации, образованных анионами фтора в структуре наноструктурированного кристалла, будет предметом следующих исследований.

В октаэдро-кубическом кластере i -типа без анионов внутри ядра $\{\text{F}_{12}\}$ отношение числа анионов к числу вакансий (V) в позиции $8c$ $q(\text{F}_{(48i)})/V = 1.5$. В $\alpha\text{-Na}_{0.4}\text{R}_{0.6}\text{F}_{2.2}$ с $R = \text{Ho-Lu, Y}$ $q(\text{F}_{(48i)})/V = 0.65$. Это означает, что вакансии также присутствуют в матричной части кристалла. Матричная составляющая кристаллов $\alpha\text{-Na}_{0.4}\text{R}_{0.6}\text{F}_{2.2}$ имеет структуру типа флюорита. Она содержит катионы Na^+ и R^{3+} в отношении 1 : 1. Количество анионных вакансий в позиции $8c$ в матричной части кристаллов (mV) рассчитано по формуле

$${}^mV = 8 - q(\text{F}_{(8c)}) - q(\text{F}_{(48i)})/1.5, \quad (2)$$

где $q(\text{F}_{(48i)})/1.5$ – количество анионных вакансий в позиции $8c$ внутри ядра кластера. Зависимость mV от Z показана на рис. 6 открытыми окружностями. Количество анионных вакансий в матричной части равно количеству релаксировавших анионов $\text{F}_{(32)1}$ в пределах точности определения. Это означает, что все релаксировавшие анионы в кристаллах $\alpha\text{-Na}_{0.4}\text{R}_{0.6}\text{F}_{2.2}$ с $R = \text{Ho-Lu, Y}$ при 293 К

располагаются в матричной части. Внутри ядер октаэдро-кубического кластера в этих кристаллах анионы отсутствуют.

Граница изменения типа дефектной структуры в ряду наноструктурированных кристаллов $\alpha\text{-Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ с $x = 0.1$ ($R = \text{Ho-Lu, Y}$) и $x = 0.15$ ($R = \text{Dy}$) расположена при 293 К в диапазоне Z между 66 (Dy) и 67 (Ho). На данном участке ряда R кластеры f - i - и f -типов переходят в кластеры i -типа. Изменяется конфигурация анионного ядра кластера. Оно приобретает правильную форму, и межузельные анионы $\text{F}_{(32)1}$ в нем исчезают.

Концентрация R в кристалле с $R = \text{Dy}$ превышает концентрацию R в кристаллах с $R = \text{Ho-Lu, Y}$ на 5 ат. %. Из структурных данных известно, что увеличение концентрации R приводит к смене типа октаэдро-кубического кластера в наноструктурированных кристаллах с i на f - i и f [2]. Для уточнения положения границы смены типа кластерной структуры в изоконцентрационном ряду $\alpha\text{-Na}_{0.4}\text{R}_{0.6}\text{F}_{2.2}$ необходимо изучить структуру кристалла $\alpha\text{-Na}_{0.4}\text{Dy}_{0.6}\text{F}_{2.2}$.

Зависимость дефектной структуры $\alpha\text{-Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ с $R = \text{Dy-Lu, Y}$ от температуры. Зависимости от Z количеств межузельных анионов в $\alpha\text{-Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ с $R = \text{Dy-Lu, Y}$ при 85 К показаны на рис. 9 сплошными квадратами для

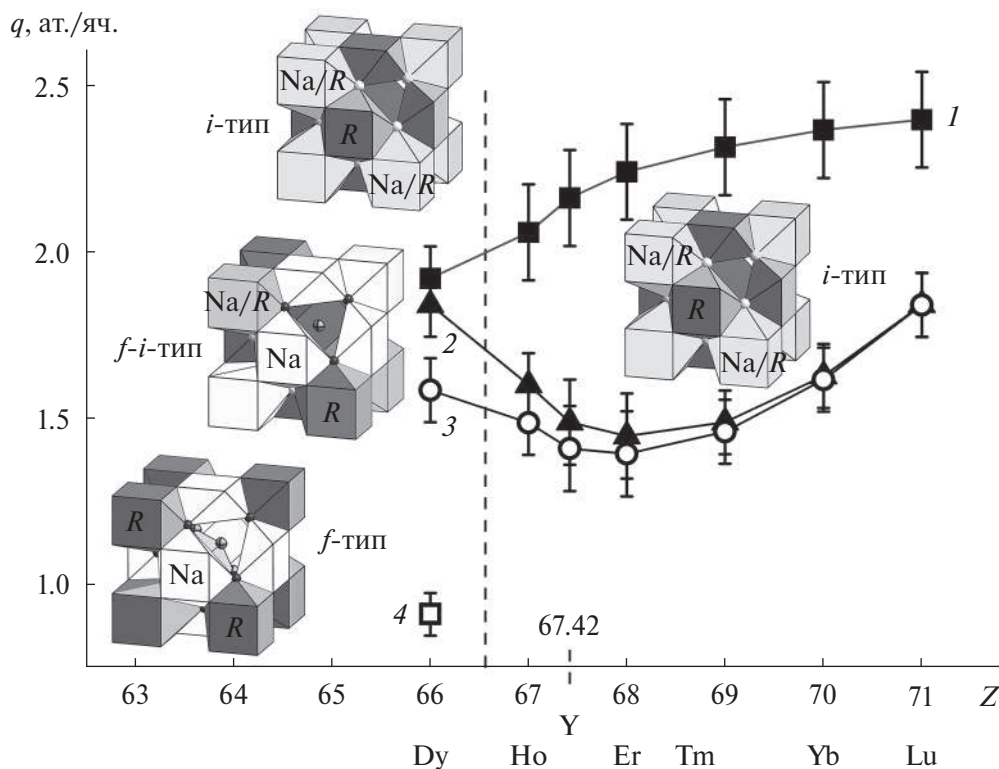


Рис. 9. Зависимость от Z количества анионов $\text{F}_{(48i)}$ (1), анионов $\text{F}_{(32)1}$ (2), анионных вакансий mV (3) и анионов $\text{F}_{(32)3}$ (4) в матричной составляющей кристаллов $\alpha\text{-Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ с $R = \text{Dy-Lu, Y}$ при 85 К.

$q(F_{(48)})$ и треугольниками для $q(F_{(32)})$. Тип дефектной структуры при понижении T кристаллов от 293 до 85 К не изменяется. Изменяются только количественные соотношения между дефектами.

Количество анионов $F_{(48)}$ в исследуемых кристаллах при 85 К увеличивается примерно на 25% с ростом Z от 66 (Dy) до 71 (Lu). Зависимость от Z количества релаксировавших анионов в матричной части кристаллов имеет минимум при $Z = 68$ (Er). Количества $q(F_{(32)})$ в кристаллах с $R = \text{Dy}$ и Lu при 85 К одинаковы в пределах точности определения. Понижение T от 293 до 85 К в условиях настоящего эксперимента приводит к уменьшению примерно в 1.5 раза количества релаксировавших $F_{(32)}$ в матричной составляющей кристалла с Lu и увеличению примерно в 2 раза их количества в матрице кристалла с Dy . Повторный эксперимент при 293 К после нагрева образцов от 85 до 293 К для установления обратимости структурных изменений не проводился.

Применение метода PCA с разрешением до 0.29 Å для ревизии структурных данных для кристаллов $\alpha\text{-Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ с $R = \text{Ho}, \text{Yb}, \text{Y}$ и изучение впервые структуры кристаллов с $R = \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$ позволили выявить смещение катионов R^{3+} в позицию 24e во всех изученных в настоящей работе кристаллах и уточнить модель структуры с учетом этого смещения.

Кластерная составляющая дефектной структуры $\alpha\text{-Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ с $R = \text{Ho-Lu}, \text{Y}$ построена на основе октаэдро-кубического кластера i -типа (рис. 5). Матричная составляющая этих кристаллов представляет собой искаженную структуру типа флюорита. При понижении T от 293 до 85 К тип кластерной составляющей дефектной структуры не изменяется. При понижении T от 293 до 85 К положение границы смены типа дефектной структуры в ряду наноструктурированных кристаллов $\alpha\text{-Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ между $Z = 66$ (Dy) и 67 (Ho) не изменяется.

Дефектная структура $\alpha\text{-Na}_{0.4}\text{Yb}_{0.6}\text{F}_{2.2}$ по данным дифракции электронов. Присутствие в кристалле $\alpha\text{-Na}_{0.4}\text{Yb}_{0.6}\text{F}_{2.2}$ наноразмерных включений упорядоченной фазы, установленное методом дифракции электронов, подтверждает его принадлежность к наноструктурированным кристаллам [21]. Включения имеют форму пластин толщиной ~5 нм, т.е. примерно девять элементарных ячеек флюорита с параметром ~5.55 Å, отвечающим составу $\text{Na}_{0.375}\text{Dy}_{0.625}\text{F}_{3.25}$ [34].

Набор дифракционных данных для кристалла $\alpha\text{-Na}_{0.4}\text{Yb}_{0.6}\text{F}_{2.2}$ индицируется в тетрагональной сингонии с параметрами решетки $a = 7.821(8)$, $c = 11.03(5)$ Å, аналогичными в пределах точности определения параметрам упорядоченной фазы кристалла $\alpha\text{-Na}_{0.35}\text{Dy}_{0.65}\text{F}_{2.30}$. За основу структурной

модели микровключений упорядоченной фазы в $\alpha\text{-Na}_{0.4}\text{Yb}_{0.6}\text{F}_{2.2}$, так же как и в $\alpha\text{-Na}_{0.35}\text{Dy}_{0.65}\text{F}_{2.30}$, взяты структурные данные $\text{K}_{0.265}\text{Gd}_{0.735}\text{F}_{2.47}$ [29]. Структура $\text{K}_{0.265}\text{Gd}_{0.735}\text{F}_{2.47}$ имеет ромбически искаженную решетку CaF_2 с параметрами $a_r \approx 0.5\sqrt{10}a$, $b_r \approx 2a$, $c_r \approx 4\sqrt{10}a$. Модель структуры микровключений упорядоченной фазы в $\alpha\text{-Na}_{0.4}\text{Yb}_{0.6}\text{F}_{2.2}$ с удвоенным параметром решетки c состоит из чередующихся вдоль направления [001] трех кластерных составляющих и одного матричного слоя катионов [1].

Дифракционная картина кристалла $\alpha\text{-Na}_{0.4}\text{Yb}_{0.6}\text{F}_{2.2}$ отличается от дифракционной картины кристалла $\alpha\text{-Na}_{0.35}\text{Dy}_{0.65}\text{F}_{2.30}$ отсутствием диффузного рассеяния. Предполагаем, что основу структуры пластинчатых выделений упорядоченной фазы в кристаллах $\alpha\text{-Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ с $R = \text{Dy}$ и Yb составляют октаэдро-кубические кластеры i -типа. Кластерные участки структуры в кристалле $\alpha\text{-Na}_{0.35}\text{Dy}_{0.65}\text{F}_{2.30}$, состоящие из кластеров f - и f - i -типов, имеют малые размеры ~5.55 Å. Это соответствует одной элементарной ячейке кристалла со структурой типа флюорита, имеющего состав $\text{Na}_{0.375}\text{Dy}_{0.625}\text{F}_{3.25}$ [34].

Новый класс наноструктурированных кристаллов и принадлежность к нему $\alpha\text{-Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ и $M_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$. Для наноструктурированных материалов была предложена классификация [35], в которой выделены нанопористые структуры, наночастицы, нанотрубки, нановолокна, нанодисперсные среды (коллоиды), наноструктурированные поверхности и пленки. Эта классификация является морфологической. Она практически не изменилась до настоящего времени.

В работах указаны формы нанокристаллов и нанокластеров. Это сочетание реализуется в сильно нестехиометрических кристаллах с дефектной (кластерной) структурой флюорита, известных с начала прошлого столетия [36, 37]. Их дефектное строение интенсивно исследуется с 1969 г. [38–40] по настоящее время [2, 3].

Кристаллы $M_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ отнесены к новому классу наноструктурированных материалов в 2003 г. [21]. Они принадлежат к неизвестному ранее типу наноструктурированных материалов, имеют внешний вид монокристаллов и взаимодействуют как монокристаллы с рентгеновским излучением. В кристалле выделяют две составляющие: матричную (неискаженного флюорита) и кластерную — концентрирующую ионы R^{3+} и дефекты анионного мотива. Матричная и кластерная составляющие различаются когерентностью катионных подрешеток.

В настоящей работе методом дифракции электронов впервые показана принадлежность кристаллов $\alpha\text{-Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ к наноструктурированным материалам. Кристаллы $M_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ со структурой типа флюорита и изотипные им $\alpha\text{-Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$

относятся к одному классу наноструктурированных материалов. Их главным отличием, играющим важную роль в областях практического применения, является внешний вид — они выглядят как монокристаллы, поэтому в [2, 3] предложено называть наноструктурированные материалы $\alpha\text{-Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ и $M_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ наноструктурированными кристаллами. Для презентации формы таких наноматериалов необходима отдельная публикация.

ВЫВОДЫ

Унифицированная кластерная модель дефектной структуры наноструктурированных кристаллов [2, 3] на основе полиморфизма упорядоченных фаз KR_3F_{10} ($R = \text{Er, Yb}$) впервые применена для ревизии дефектной структуры $\alpha\text{-Na}_{0.4}\text{R}_{0.6}\text{F}_{2.2}$ с $R = \text{Ho, Y, Yb}$ и ее изучения в случае $R = \text{Er, Tm, Lu}$ при 293 и 85 К.

Установлено, что матричная составляющая кристаллов $\alpha\text{-Na}_{0.4}\text{R}_{0.6}\text{F}_{2.2}$ с $R = \text{Ho-Lu, Y}$ представляет собой искаженную структуру типа флюорита, которая содержит катионы Na^+ и R^{3+} в соотношении 1 : 1. Избыточные катионы R^{3+} образуют с катионами Na^+ октаэдро-кубические кластеры. Ядра кластеров представляют собой искаженные кубооктаэдры $\{\text{F}_{12}\}$, составленные из межузельных анионов в позиции $48i$.

Предложена модель дефектной структуры кристаллов $\alpha\text{-Na}_{0.4}\text{R}_{0.6}\text{F}_{2.2}$ с $R = \text{Ho-Lu, Y}$ на основе структурных данных упорядоченных фаз KR_3F_{10} и $\text{K}_{0.265}\text{Gd}_{0.735}\text{F}_{2.47}$ с производной от флюорита структурой, согласно которой их кластерная составляющая содержит кластеры i -типа. Все релаксировавшие анионы $\text{F}_{(32)1}$ располагаются в матричной составляющей.

Впервые применение метода PCA с разрешением 0.29 Å для исследования кристаллов $\alpha\text{-Na}_{0.4}\text{R}_{0.6}\text{F}_{2.2}$ ($R = \text{Ho-Lu, Y}$) позволило установить в них смещение катионов R^{3+} в позицию $24e$ и уточнить модель структуры с учетом этого смещения.

При понижении T от 293 до 85 К тип кластерной составляющей дефектной структуры $\alpha\text{-Na}_{0.4}\text{R}_{0.6}\text{F}_{2.2}$ с $R = \text{Ho-Lu, Y}$ не изменяется. Количество релаксировавших анионов $\text{F}_{(32)1}$ в матричной части кристалла с $R = \text{Lu}$ уменьшается примерно в 1.5 раза.

Методом дифракции электронов изучена структура $\alpha\text{-Na}_{0.4}\text{Yb}_{0.6}\text{F}_{2.2}$. Его кластерная составляющая, как и в кристалле $\alpha\text{-Na}_{0.35}\text{Dy}_{0.65}\text{F}_{2.30}$, имеет форму пластинчатых выделений толщиной ~5 нм со сверхструктурным упорядочением. Предполагаем, что в основе структуры этих выделений в кристаллах $\alpha\text{-Na}_{0.35}\text{Dy}_{0.65}\text{F}_{2.30}$ и $\alpha\text{-Na}_{0.4}\text{Yb}_{0.6}\text{F}_{2.2}$ лежат октаэдро-кубические кластеры i -типа, а

их структурная модель является производной от структуры $\text{K}_{0.265}\text{Gd}_{0.735}\text{F}_{2.47}$.

В настоящей серии работ методом дифракции электронов впервые показана принадлежность $\alpha\text{-Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ к наноструктурированным кристаллам — разновидности наноструктурированных материалов с когерентными подрешетками матричной и кластерной составляющих.

При 293 К граница смены типа дефектной структуры в ряду $\alpha\text{-Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ с $x = 0.1$ ($R = \text{Ho-Lu, Y}$) и $x = 0.15$ ($R = \text{Dy}$) расположена между $Z = 66$ (Dy) и 67 (Ho). При понижении T от 293 до 85 К положение границы не изменяется. Для уточнения положения границы смены типа кластерной структуры в изоконцентрационном ряду $\alpha\text{-Na}_{0.4}\text{R}_{0.6}\text{F}_{2.2}$ необходимо изучить структуру кристалла $\alpha\text{-Na}_{0.4}\text{Dy}_{0.6}\text{F}_{2.2}$.

Структурные данные для $\alpha\text{-Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ ($R = \text{Ho-Lu, Y}$) при 293 и 85 К депонированы в банк структурных данных Кембриджского кристаллографического центра. Номера CCDC представлены в табл. 1.

Работа выполнена в рамках госзадания НИЦ “Курчатовский институт” в части роста кристаллов и изучения структуры методом рентгеновской дифракции и дифракции электронов с использованием оборудования центра коллективного пользования “Структурная диагностика материалов”, а также в рамках госзадания № 075-00296-24-01 ИПТМ РАН с использованием оборудования центра коллективного пользования ИПТМ РАН в части изучения структуры методом дифракции электронов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сульянова Е.А., Соболев Б.П., Николайчик В.И. и др. // Кристаллография. 2024. Т. 69. № 5. С. 772. <https://doi.org/10.31857/S0023476124050036>
2. Sulyanova E.A., Sobolev B.P. // CrystEngComm. 2022. V. 24. P. 3762. <https://doi.org/10.1039/D2CE00280A>
3. Sulyanova E.A., Sobolev B.P. // J. Phys. Chem. C. 2024. V. 128. № 10. P. 4200. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.3c08137>
4. Соболев Б.П., Минеев Д.А., Пашутин В.П. // Докл. АН СССР. 1963. Т. 150. № 4. С. 791.
5. Liu Y., Lu Y., Yang X. et al. // Nature. 2017. V. 543. P. 229. <https://doi.org/10.1038/nature21366>
6. Oleksa V., Mackova H., Engstova H. et al. // Sci. Rep. 2021. V. 11. P. 21273. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-00845-y>
7. Chen G., Shen j., Ohulchansky T.Y. et al. // ACS Nano. 2012. V. 6. № 9. P. 8280. <https://doi.org/10.1021/nn100457j>

8. Tan M., del Rosal B., Zhang Y. et al. // *Nanoscale*. 2018. V. 10. P. 17771.
<https://doi.org/10.1039/C8NR02382D>
9. Quintanilla M., Hemmer E., Marques-Hueso J. et al. // *Nanoscale*. 2022. V. 14. P. 1492.
<https://doi.org/10.1039/d1nr06319g>
10. Pontonnier L., Patrat G., Aleonard S. et al. // *Solid State Ionics*. 1983. V. 9–10. № 1. P. 549.
[https://doi.org/10.1016/0167-2738\(83\)90293-X](https://doi.org/10.1016/0167-2738(83)90293-X)
11. Pontonnier L. Relations entre la Structure et les Propriétés de Conductivité Ionique des Solutions Solides à Structure Fluorine Excédentaire en Anions $\text{Na}_{0.5-x}\text{Y}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$. These. Grenoble, 1985. 196 p.
12. Pontonnier L., Aleonard S., Roux M.T. // *J. Solid State Chem.* 1987. V. 69. № 1. P. 10.
[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(87\)90003-X](https://doi.org/10.1016/0022-4596(87)90003-X)
13. Pontonnier L., Patrat G., Aleonard S. // *J. Solid State Chem.* 1990. V. 87. № 1. P. 124.
[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(90\)90073-7](https://doi.org/10.1016/0022-4596(90)90073-7)
14. Журова Е.А., Максимов Б.А., Халл С. и др. // *Кристаллография*. 1997. Т. 42. № 2. С. 277.
15. Otroshchenko L.P., Fykin L.E., Bystrova A.A. et al. // *Crystallography Reports*. 2000. V. 45. № 6. P. 926.
16. Кривандина Е.А., Быстрова А.А., Соболев Б.П. и др. // *Кристаллография*. 1992. Т. 37. № 6. С. 1523.
17. Sobolev B.P. Multicomponent Crystals Based on Heavy Metal Fluorides for Radiation Detectors. Barcelona: Institut d'Estudis Catalans, 1994. 265 p.
18. Petricek V., Palatinus L., Plášil J., Dusek M. // *Z. Kristallogr.* 2023. V. 238. № 7–8. P. 271.
<https://doi.org/10.1515/zkri-2023-0005>
19. Becker P.J., Coppens P. // *Acta Cryst. A*. 1974. V. 30. P. 129.
<https://doi.org/10.1107/S0567739474000337>
20. International Tables for Crystallography V.C. / Ed. Wilson A.J.C. Dordrecht; Boston; London: Kluwer Acad. Publ., 1992.
21. Соболев Б.П., Голубев А.М., Эрперо П. // *Кристаллография*. 2003. Т. 48. № 1. С. 148.
22. Казанский С.А. // *Письма в ЖЭТФ*. 1983. Т. 38. № 9. P. 430.
23. Aleonard S., Guitel J.C., Roux M. Th. // *J. Solid State Chem.* 1978. V. 24. P. 331.
[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(78\)90024-5](https://doi.org/10.1016/0022-4596(78)90024-5)
24. Aleonard S., Guitel J.C., Le Fur Y. et al. // *Acta Cryst. B*. 1976. V. 32. № 12. P. 3227.
<https://doi.org/10.1107/S0567740876010005>
25. Мурадян Л.А., Максимов Б.А., Симонов В.И. // *Координац. химия*. 1986. Т. 12. № 10. С. 1398.
26. Le Fur Y., Khaidukov N.M., Aleonard S. // *Acta Cryst. C*. 1992. V. 48. P. 978.
<https://doi.org/10.1107/S010827019101394X>
27. Grzechnik A., Khaidukov N., Friesec K. // *Dalton Trans.* 2013. V. 42. P. 441.
<https://doi.org/10.1039/C2DT31483E>
28. Sobolev B.P., Sulyanova E.A. // *Int. J. Mol. Sci.* 2023. V. 24. № 23. P. 17013.
<https://doi.org/10.3390/ijms242317013>
29. Le Fur Y., Aleonard S., Gorius M.F. et al. // *Z. Kristallogr.* 1988. V. 182. P. 281.
<https://doi.org/10.1524/zkri.1988.182.14.281>
30. Maksimov B.A., Solans Kh., Dudka A.P. et al. // *Crystallography Reports*. 1996. V. 41. P. 56.
31. Achary S.N., Patwe S.J., Tyagi A.K. // *Powder Diffr.* 2002. V. 17. № 3. P. 225.
<https://doi.org/10.1154/1.1477198>
32. Сутьянова Е.А., Молчанов В.Н., Верин И.А. и др. // *Кристаллография*. 2009. Т. 54. № 3. С. 554.
<https://doi.org/10.1134/S1063774509030249>
33. Сутьянова Е.А., Верин И.А., Соболев Б.П. // *Кристаллография*. 2012. Т. 57. № 1. С. 79.
<https://doi.org/10.1134/S1063774512010130>
34. Федоров П.П., Александров В.Б., Бондарева О.С. и др. // *Кристаллография*. 2001. Т. 46. № 2. С. 280.
35. Gleiter H. // *Acta Mater.* 2000. V. 48. P. 1.
[https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(99\)00285-2](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(99)00285-2)
36. Vogt T. // *Neues Jahrb. Mineral.* 1914. V. 2. № 1. P. 9.
37. Goldschmidt V.M., Barth T., Lunde G. et al. *Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente. Part VII. Die Gesetze der Chrysallochemie*; Jacob Dybwad, Kristiania: Oslo, 1926. V. 7. P. 1.
38. Александров В.Б., Гарашина Л.С. // *Докл. АН СССР*. 1969. Т. 189. № 2. С. 307.
39. Cheetham A.K., Fender B.E.F., Steele D. et al. // *Solid State Commun.* 1970. V. 8. № 3. P. 171.
[https://doi.org/10.1016/0038-1098\(70\)90073-6](https://doi.org/10.1016/0038-1098(70)90073-6)
40. Cheetham A.K., Fender B.E.F., Cooper M.J. // *J. Phys. C*. 1971. V. 4. № 18. P. 3107.
<https://doi.org/10.1088/0022-3719/4/18/016>

DEFECT CRYSTAL STRUCTURE OF $\alpha\text{-Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ ($R = \text{Dy-Lu, Y}$) ON X-RAY AND ELECTRON DIFFRACTION DATA.

II. DEFECT STRUCTURE OF THE $\alpha\text{-Na}_{0.4}\text{R}_{0.6}\text{F}_{2.2}$ ($R = \text{Ho-Lu, Y}$) NANOSTRUCTURED CRYSTALS

E. A. Sulyanova^{a,*}, B. P. Sobolev^a, V. I. Nikolaichik^b, A. S. Avilov^a

^a*Shubnikov Institute of Crystallography of Kurchatov Complex of Crystallography and Photonics of NRC "Kurchatov Institute", Moscow, Russia*

^b*Institute of Microelectronics Technology and High Purity Materials RAS, Moscow Region, Chernogolovka, 142432 Russia*

*e-mail: sulyanova.e@crys.ras.ru

Abstract. The $\alpha\text{-Na}_{0.4}\text{R}_{0.6}\text{F}_{2.2}$ crystals ($R = \text{Ho-Lu, Y}$) were studied by X-ray diffraction analysis at 293 and 85 K. A unified cluster model of nanostructured crystals with a fluorite-type structure based on the polymorphism of KR_3F_{10} ($R = \text{Er, Yb}$) was used to model their defect structure. The $\alpha\text{-Na}_{0.4}\text{R}_{0.6}\text{F}_{2.2}$ matrix component contained Na^+ and R^{3+} in a ratio of 1 : 1. Part of the matrix anions was shifted from 8c to 32f position (sp. gr. $Fm\bar{3}m$). Excess R^{3+} cations formed with Na^+ octa-cubic clusters with nuclei in the form of cuboctahedra $\{\text{F}_{12}\}$ formed by interstitial anions at the 48i position. The $\alpha\text{-Na}_{0.4}\text{R}_{0.6}\text{F}_{2.2}$ cluster component was formed by octa-cubic clusters of type i . The electron diffraction method showed that the clusters had the shape of plates about 5 nm thick with superstructural ordering. Their structural model based on the $\text{K}_{0.265}\text{Gd}_{0.735}\text{F}_{2.47}$ structure was proposed. For the first time, experimental confirmation of the affiliation of $\alpha\text{-Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ to nanostructured crystals was obtained by electron diffraction. When the temperature decreases from 293 to 85 K, the type of cluster component of the defect $\alpha\text{-Na}_{0.4}\text{R}_{0.6}\text{F}_{2.2}$ structure with $R = \text{Ho-Lu, and Y}$ was not change. At 293 K, the boundary of the type change of the defect structure in the $\alpha\text{-Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ series was located between $R = \text{Dy}$ (with the $Z = 66$ atomic number) and Ho (with $Z = 67$). When the temperature drops from 293 to 85 K, the position of the boundary was not change.

УДК 548.736.6

ДИССИММЕТРИЗАЦИЯ В МИНЕРАЛАХ ГРУППЫ ЭВДИАЛИТА. II. РОЛЬ $M2$ -ПОЗИЦИИ В УПОРЯДОЧЕННОЙ $R3$ -МОДЕЛИ СТРУКТУРЫ ВЫСОКОЦИРКОНИЕВОВОГО ЧЛЕНА ГРУППЫ ЭВДИАЛИТА

© 2024 г. Р. К. Расцветаева^{1,*}, С. М. Аксенов^{2,3}, В. М. Гридчина¹, Н. В. Чуканов⁴¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ “Курчатовский институт”, Москва, Россия²Лаборатория арктической минералогии и материаловедения,

ФИЦ Кольский научный центр РАН, Апатиты, Россия

³Геологический институт, ФИЦ Кольский научный центр РАН, Апатиты, Россия⁴ФИЦ Проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия

*E-mail: rast.crys@gmail.com

Поступила в редакцию 04.07.2024 г.

После доработки 05.08.2024 г.

Принята к публикации 05.08.2024 г.

Повторное исследование кристаллической структуры низкокальциевого и высокоциркониевого эвдиалита из Хибинского массива Кольского полуострова выявило новые особенности его строения, понижающие симметрию минерала. В рамках симметрии $R3$ установлено упорядочение атомов Са, Fe, Mn и Na в октаэдрах шестичленных колец, а также Zr и Na в $M2$ -позициях в центре квадратных пирамид с общим основанием, которое образуют ребра этих октаэдров. Параметры тригональной ячейки: $a = 14.222(3)$, $c = 30.165(5)$ Å, $V = 5283.9$ Å³. С учетом новых данных изученный низкокальциевый эвдиалит может быть отнесен к подтипу онейллита или раслакита, являясь высокоциркониевой разновидностью последнего. Исследование структуры этого минерала в рамках ромбоэдрической симметрии (пр. гр. $R3m$ и $R3$) и тригональной симметрии $R3$ показало, что понижение симметрии структурной модели низкокальциевых представителей группы эвдиалита позволяет выяснить характер упорядочения катионов, заселяющих ключевые позиции каркаса.

DOI: 10.31857/S0023476124060043, EDN: YNHXMPRE

ВВЕДЕНИЕ

Цирконосиликат эвдиалит — широко распространенный минерал апатитовых нефелиновых сиенитов с упрощенной формулой $\text{Na}_{15}\text{Ca}_6\text{Fe}^{2+}_3\text{Zr}_3[\text{Si}_2][\text{Si}_{24}\text{O}_{72}](\text{O}, \text{OH}, \text{H}_2\text{O})_3(\text{Cl}, \text{OH})_2$. Его структура содержит кремнекислородные кольца $[\text{Si}_3\text{O}_9]$ и $[\text{Si}_9\text{O}_{27}]$, объединенные Zr-центрированными октаэдрами и шестичленными кольцами из Са-центрированных октаэдров, а также соединяющими их Fe^{2+} -катионами, имеющими координацию плоского квадрата, в гетерополиэдрический микропористый квазикаркас $\{\text{Fe}^{2+}_3\text{Ca}_6\text{Zr}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]_2[\text{Si}_9\text{O}_{27}]_2\}^{24-}$, пустоты которого заполнены попеременно атомами Na с примесью других крупных катионов. В центры колец $[\text{Si}_9\text{O}_{27}]$ встраиваются дополнительные тетраэдры SiO_4 . На первых этапах исследования минералов группы эвдиалита сложилось представление о том, что каркас эвдиалита остается неизменным по своему составу при любых флуктуациях состава минерала в целом, и эмпирические формулы

рассчитывали на основе целочисленных значений коэффициентов для Zr и Са (три и шесть атомов на формулу соответственно). Однако, как оказалось, в ряде случаев образуются аналоги эвдиалита иной стехиометрии, как высоко- и низкокальциевые, так и высоко- и низкоциркониевые. Избыток Са замещает атомы Na в полостях каркаса, а при содержании Са меньше шести атомов недостающее его количество в шестичленных кольцах компенсируется рядом элементов (Fe, Mn, Na, Ce и другими) с образованием одной ($M1$) или двух ($M1.1$ и $M1.2$) позиций при упорядочении катионов. К настоящему времени такое упорядочение установлено в ряде минералов [1–7], и теперь их относят к членам группы онейллитового типа [8].

Аналогично позицию Zr в случае дефицита этого элемента могут дополнять Ti, Nb или Hf, а его избыток размещается в $M2$ -позиции, расположенной между октаэдрами соседних шестичленных колец. В исследованных ранее минералах группы

эвдиалита [9] $M2$ -позицию заселяли атомы Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} или Na , а для атомов Zr подобная позиция была установлена лишь в структурах воронковита [3], Mn – Ca -аналога эвдиалита [6] и низкокальциевого образца 2656 [7], где Zr содержался наряду с атомами Fe и Na в “подчиненном” количестве. Доминирование Zr в $M2$ -микрообласти зафиксировано лишь в кристаллической структуре гиперциркониевого сульфатного аналога эвдиалита [5], где он занимает расщепленные позиции с координацией квадрата и пятивершинника и расстояниями $Zr^{IV}-O = 2.03(1)-2.22(1)$ Å, $Zr^V-O = 2.099(8)-2.302(5)$ Å.

Особенностью химического состава, найденного А.П. Хомяковым в Хибинском массиве, образца эвдиалита с идеализированной формулой ($Z = 3$) $[Na, H_3O]_{15}[Ca_3Fe_3](Na, Zr)_3Zr_3(Al, Si)[Si_{25}O_{72}(OH)](OH)_2 \cdot 2H_2O$ является низкое содержание кальция и аномально высокое содержание циркония (более одного атома на формулу). Его структура была решена в рамках пр. гр. $R3m$ и уточнена до $R = 4.5\%$ с использованием ограниченного числа (2347) независимых отражений с $F > 4\sigma(F)$ [10]. Из опубликованного краткого сообщения следовало, что единая $M1$ -позиция в октаэдре шестичленного кольца содержит помимо Ca пять изоморфно замещающих его элементов $[Ca_{2.7}MnFeNa_{0.85}Ce_{0.33}Sr_{0.12}]$, а $M2$ -позиция расщеплена на две позиции с заселенностями $(Zr_{0.4}Fe_{0.1})^{VI}$ и $(Na_{0.29})^{VI}$, которые реализуются статистически по ячейкам. Однако позже было установлено, что в структуре этого минерала возможно упорядочение Ca и заменяющих его элементов с понижением симметрии до $R3$ [11]. В результате этого исследования, выполненного на основе того же эксперимента по 3124 отражениям с $F > 3\sigma(F)$, кристаллохимическая формула низкокальциевого и высокоциркониевого эвдиалита приобрела вид ($Z = 3$): $[Na_{12.15}(H_3O)_{2.1}Sr_{0.45}K_{0.3}][Fe_{1.3}Mn_{1.0}Na_{0.7}](Ca_{2.7}REE_{0.3})Zr_3[Si_{24}O_{72}][Zr_{0.66}^{IV}(Zr_{0.54}^V)(Na_{0.9}^V)(Na_{0.45}^V)[Al_{0.5}Si_{0.37}][Si_{0.5}Ti_{0.3}Nb_{0.2}OH_{2.68}(H_2O)_{1.1}O_{0.6}Cl_{0.5}H_2O]$, где квадратными скобками выделены составы ключевых позиций структуры, а римскими цифрами обозначены координационные числа катионов в позиции $M2$, REE – сумма нескольких редкоземельных элементов с преобладанием Ce . Таким образом, оказалось, что шестичленное кольцо из связанных ребрами октаэдров распадается на две тройки неэквивалентных по составу и размеру октаэдров, а единая $M2$ -позиция расщепляется на четыре позиции (выделены круглыми скобками) разного состава и различной координации, которые находятся на коротких расстояниях друг от друга и реализуются статистически.

Однако, несмотря на существенную детализацию упорядочения катионов, каркасообразующие позиции этого минерала со сложным составом трактовали как смешанные, и распределение

элементов в них было по-прежнему статистическим. Дальнейшее понижение симметрии кристаллической структуры того же образца, выполненное в настоящей работе, позволило выявить ряд дополнительных особенностей, в том числе высокую степень упорядочения по позициям ячейки.

ЭКСПЕРИМЕНТ И УТОЧНЕНИЕ СТРУКТУРЫ

Повторное исследование структуры высокоциркониевого образца из Хибинского массива выполняли с использованием того же набора дифракционных данных, что и ранее. Модель структуры в пр. гр. $P3$ получена с использованием процедуры “коррекции фаз” по комплексу программ AREN [12]. В качестве стартового набора взяты координаты 35 позиций каркаса этого же минерала в рамках симметрии $R3$. После нескольких итераций из исходного фрагмента был получен набор координат для 162 позиций с R -фактором 34%. Расстановка элементов по позициям в соответствии с данными химического состава и кристаллохимическими критериями и дальнейшее уточнение в изотропно-анизотропном приближении параметров атомных смещений снизили R -фактор до 4.6%. Несколько позиций, расщепленных и/или с низкой заселенностью, найдены из разностных карт Фурье электронной плотности. Ряд позиций уточняли с использованием смешанных кривых атомного рассеяния. Все расчеты выполнены с помощью комплекса кристаллографических программ AREN [12]. Основные характеристики кристалла и данные эксперимента приведены в табл. 1. Итоговые координаты атомов и характеристики

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

$a, c, \text{Å}$	14.222(3), 30.165(5)
$V, \text{Å}^3$	5283.9
Сингония, пр. гр., Z	Тригональная, $P3$, 3
Излучение; $\lambda, \text{Å}$	MoK_{α} ; 0.71073
Размеры кристалла, мм	$0.14 \times 0.25 \times 0.33$
Дифрактометр	Syntex P2 ₁
Тип сканирования	ω
$(\sin\theta/\lambda)_{\max}, \text{Å}^{-1}$	0.809
Пределы h, k, l	$-20 \leq h \leq 20,$ $0 \leq k \leq 20, -48 \leq l \leq 0$
Количество отражений: измеренных/независимых с $ F > 2\sigma(F), R_{\text{ср}}$	6107/3747, 0.028
Число независимых позиций	162
R -фактор	0.046
Программы	AREN [12]

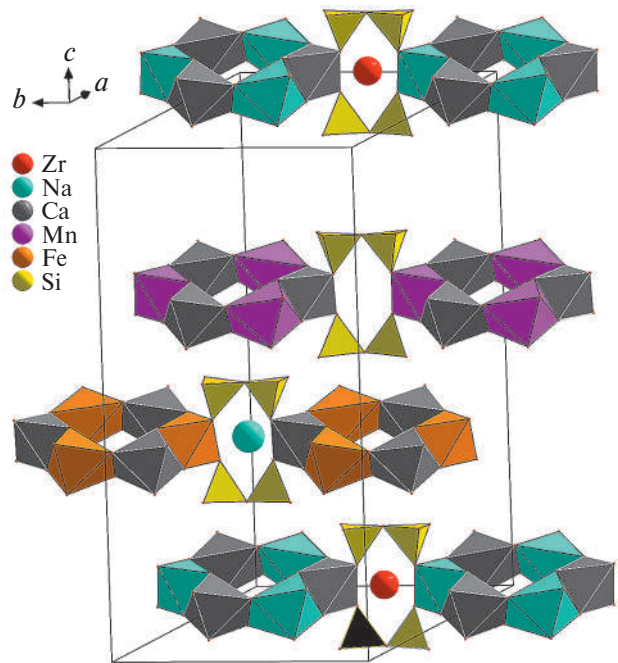


Рис. 1. Слоистый фрагмент структуры высокоциркониевого минерала группы эвдиалита. Блочный изоморфизм в октаэдрах шестичленных колец и *M2*-позициях с квадратной координацией на уровнях $z = 0, 0.33$ и 0.66 соответственно.

координационных полиэдров в ключевых фрагментах каркаса приведены в табл. 2–4 (позиции атомов Si в каркасе, а также атомов, заселяющих внекаркасные позиции, в работе не приводятся).

ОПИСАНИЕ И ОБСУЖДЕНИЕ СТРУКТУРЫ

В изученном в настоящей работе минерале со смешанными *M1*-позициями переход к тригональной симметрии *P3* позволил установить упорядочение Fe, Mn, Na и Ca по шести индивидуальным позициям (рис. 1). В трех из них доминирует Ca со средними расстояниями катион–анион в пределах 2.27–2.38 Å, в двух других – Mn или Fe (расстояния 2.42 и 2.33 Å соответственно) и в одном – Na (среднее расстояние Na–O 2.34 Å) (табл. 4).

Вторая ключевая *M2*-микрообласть находится в промежутке между соседними шестичленными кольцами, ребра которых формируют квадратную координацию. Избыток циркония (один атом на независимую часть ячейки) размещается в двух индивидуальных *M2*-позициях. Позиция *M2* в основном заселена атомами циркония ($q = 0.8$), которые находятся в квадратной координации с расстояниями до вершин квадрата в пределах 2.04–2.39 Å.

Таблица 2. Координаты, эквивалентные параметры атомных смещений и заселенность (q) позиций катионов в ключевых фрагментах каркаса высокоциркониевого эвдиалита

Позиция	x/a	y/b	z/c	q	$B_{\text{экв}}, \text{\AA}^2$
Z1	–0.0027(2)	0.5031(3)	0.5000(1)	1	0.48(5)
Z2	0.1643(4)	0.3354(3)	0.8336(2)	1	1.29(5)
Z3	0.3423(4)	0.1703(2)	0.1669(2)	1	1.67(6)
M1.1	0.0015(3)	0.2645(3)	0.000(1)	1	1.11(1)
M1.2	0.4033(2)	0.0703(2)	0.3335(1)	1	1.13(4)
M1.3	0.6000(3)	0.6687(3)	0.6668(1)	1	0.9(1)
M1.4	0.2554(3)	0.2553(4)	0.0001(1)	1	1.0(1)
M1.5	0.3963(2)	0.3334(3)	0.3335(1)	1	1.02(4)
M1.6	0.0756(4)	0.6667(3)	0.6668(1)	1	0.9(1)
M2.1	0.2852(11)	0.1395(9)	0.6637(3)	0.2	1.7(2)
M2.2	0.1413(9)	0.3033(13)	0.3363(4)	1	2.3(3)
M2.3	0.0104(5)	0.5078(4)	0.0006(2)	0.8	1.71(3)
Si1	0.6086(5)	0.6024(4)	0.0974(1)	1	0.7(2)
Si2	0.0677(5)	0.3422(5)	0.4310(2)	1	1.1(2)
Si3	0.3252(4)	0.0496(4)	0.7631(1)	1	0.3(2)
Si4	0.2798(5)	0.3434(5)	0.4306(2)	1	1.0(2)
Si5	0.3452(5)	0.0632(5)	0.5708(2)	1	1.2(2)
Si6	–0.0086(5)	0.6030(5)	0.0977(2)	1	0.8(2)
Si7	0.3271(5)	0.2699(5)	0.7631(2)	1	0.9(2)
Si8	0.6009(5)	0.6094(5)	0.9032(2)	1	1.1(2)
Si9	0.3394(5)	0.2785(5)	0.5692(2)	1	1.0(2)
Si10	0.0575(4)	0.3288(3)	0.2376(1)	1	1.1(3)
Si11	0.2703(4)	0.3198(5)	0.2389(2)	1	0.8(2)
Si12	0.0064(4)	0.6055(4)	0.9035(1)	1	0.6(2)

Таблица 3. Координаты и эквивалентные параметры атомных смещений анионов в ключевых фрагментах каркаса высокоциркониевого эвдиалита

Позиция	x/a	y/b	z/c	$B_{\text{экв}}, \text{\AA}^2$	Позиция	x/a	y/b	z/c	$B_{\text{экв}}, \text{\AA}^2$
O1	0.0341(17)	0.2513(21)	0.7997(9)	2.6(6)	O33	0.4117(19)	0.5543(24)	0.5342(5)	2.6(6)
O2	0.0765(13)	0.4343(10)	0.4612(6)	1.5(6)	O34	0.2540(16)	0.2986(16)	0.2892(5)	1.5(6)
O3	0.4023(18)	0.1003(22)	0.1255(6)	2.4(6)	O35	0.3664(17)	0.4066(20)	0.9558(8)	2.2(6)
O4	0.3090(21)	0.1497(22)	0.3628(7)	2.5(6)	O36	0.4529(16)	0.2232(25)	0.2956(7)	3.3(6)
O5	0.1753((22)	0.3573(21)	0.0284(6)	2.8(6)	O37	0.1339(25)	0.2251(24)	0.9568(10)	3.7(6)
O6	0.5281(12)	0.0287(17)	0.6949(5)	1.7(6)	O38	0.0206(13)	0.5156(15)	0.3035(5)	1.3(6)
O7	0.4053(17)	0.2998(19)	0.1255(6)	1.9(6)	O39	0.4468(19)	0.5584(23)	0.6249(6)	2.5(6)
O8	0.0646(19)	0.6277(17)	0.4581(7)	2.1(6)	O40	0.2384(18)	0.4426(15)	0.7089(6)	1.7(6)
O9	0.2295(15)	0.2557(14)	0.7943(6)	2.1(6)	O41	0.2295(18)	0.1209(22)	0.0441(7)	2.6(6)
O10	0.3989(14)	0.0433(12)	0.0459(5)	1.5(6)	O42	0.5638(18)	0.4585(11)	0.3753(6)	1.9(6)
O11	0.0783(10)	0.3635(10)	0.3783(3)	1.4(3)	O43	0.0897(11)	0.3699(13)	0.1067(5)	0.9(6)
O12	0.3016(24)	0.0347(24)	0.7122(10)	3.2(6)	O44	0.3809(16)	0.1016(12)	0.8912(5)	1.1(6)
O13	0.3733(14)	0.0774(14)	0.6218(5)	1.3(6)	O45	0.0512(19)	0.2833(16)	0.5579(7)	2.1(6)
O14	0.0340(20)	0.4064(20)	0.9559(7)	2.9(6)	O46	0.2745(25)	0.0542(16)	0.4396(7)	2.9(6)
O15	0.2499(17)	0.0251(16)	0.2048(7)	1.8(6)	O47	0.0409(14)	0.4288(19)	0.2262(7)	1.9(6)
O16	0.2936(8)	0.3992(14)	0.8771(4)	0.8(6)	O48	0.6118(15)	0.5604(14)	0.7737(5)	1.4(6)
O17	0.4391(14)	0.3569(15)	0.5405(5)	1.3(6)	O49	0.1788(11)	0.3566(13)	0.2174(4)	0.7(1)
O18	0.2521(16)	0.2355(14)	0.2015(4)	1.3(3)	O50	0.3065(16)	0.1522(13)	0.5563(7)	1.6(6)
O19	0.2370(22)	0.4716(19)	0.7977(8)	2.6(6)	O51	0.3419(22)	0.1704(16)	0.7799(6)	2.3(6)
O20	0.0448(14)	0.2961(17)	0.2895(6)	1.6(6)	O52	0.5136(15)	0.4890(17)	0.8865(6)	1.6(6)
O21	0.3123(17)	0.3772(15)	0.3797(5)	1.6(6)	O53	0.2803(14)	0.3806(18)	0.1054(6)	1.7(6)
O22	0.6187(10)	0.0297(13)	0.0457(4)	0.7(6)	O54	0.2669(21)	0.2177(17)	0.4401(6)	2.0(6)
O23	0.6487(12)	0.5688(12)	0.5356(5)	1.2(6)	O55	0.1532(14)	0.3125(12)	0.4432(7)	1.5(6)
O24	0.1072(15)	0.4084(22)	0.8732(8)	2.5(6)	O56	0.3749(18)	0.2735(17)	0.8928(6)	1.7(6)
O25	0.2009(12)	0.1069(21)	0.1246(5)	2.7(6)	O57	0.4256(12)	0.3901(13)	0.7727(5)	1.0(6)
O26	0.5820(15)	0.1432(17)	0.4631(7)	1.9(6)	O58	0.4859(16)	0.5107(13)	0.1130(6)	1.7(6)
O27	0.2950(19)	0.2579(219)	0.7107(7)	2.2(6)	O59	0.2355(16)	0.2900(13)	0.5575(5)	1.4(6)
O28	0.3617(19)	0.1762(23)	0.9703(7)	2.5(6)	O60	0.3803(19)	0.4313(18)	0.2268(9)	2.8(6)
O29	0.4763(14)	0.2281(19)	0.2022(5)	1.7(6)	(H ₂ O)1	0.204(3)	0.598(2)	0.009(1)	4.1(3)
O30	0.3746(16)	0.2951(16)	0.6211(5)	1.4(6)	(H ₂ O)2	0.145(6)	0.071(5)	0.665(2)	3.8(6)
O31	0.1604(20)	0.3087(16)	0.6388(7)	2.0(6)	(H ₂ O)3	0.447(2)	0.222(4)	0.668(1)	1.8(7)
O32	0.1107(14)	0.1942(18)	0.8718(5)	1.5(6)					

Таблица 4. Состав ключевых позиций и характеристика координационных полиэдров в каркасе высокоциркониевого эвдиалита

Позиция	Состав ($Z = 3$)	КЧ	Расстояние, $\text{\AA}$		
			Минимальное	Максимальное	Среднее
Z1	Zr _{0.9} Ti _{0.1}	6	1.98(2)	2.16(2)	2.05
Z2	Zr _{1.0}	6	1.92(2)	2.14(2)	2.04
Z3	Zr _{0.97} Hf _{0.03}	6	1.96(1)	2.21(2)	2.08
M1.1	Ca _{0.8} Ce _{0.2}	6	2.17(1)	2.42(1)	2.38
M1.2	Mn _{1.0}	6	2.19(2)	2.56(2)	2.42
M1.3	Na _{0.7} Ce _{0.3}	6	2.19(1)	2.57(3)	2.34
M1.4	Fe _{1.0}	6	2.12(2)	2.48(1)	2.33
M1.5	Ca _{1.0}	6	2.07(1)	2.41(1)	2.27
M1.6	Ca _{1.0}	6	2.03(3)	2.46(3)	2.31
M2.1	Zr _{0.8}	4	2.04(1)	2.39(3)	2.21
M2.2	Na _{1.0}	4	2.00(2)	2.48(2)	2.18
M2.3	Zr _{0.2}	6	1.72(7)	2.31(2)	2.10

Таблица 5. Состав ($Z = 3$) в ключевых позициях каркаса высокоциркониевого эвдиалита

Позиция*	Симметрия		
	$R3m$ [10]	$R3$ [11]	$P3$ [наст. раб.]
Z	$[Zr_3]$	$[Zr_3]$	$[Zr_{0.9}Ti_{0.1}]$ $[Zr_{1.0}]$ $[Zr_{0.97}Hf_{0.03}]$
$M1$	$[Ca_{2.7}MnFeNa_{0.85}Ce_{0.33}Sr_{0.12}]$	$[Fe_{1.3}Mn_{1.0}Na_{0.7}]$ $[Ca_{2.7}REE_{0.3}]$	$[Ca_{0.8}Ce_{0.2}]$ $[Mn_{1.0}]$ $[Na_{0.7}Ce_{0.3}]$ $[Fe_{1.0}]$ $[Ca_{0.9}]$ $[Ca_{1.0}]$
$M2$	$[(Zr_{1.2}Fe_{0.3})^{VI}(Na_{0.87})^{VI}]$	$[(Zr_{0.66}^{IV})(Zr_{0.54}^V)(Na_{0.9}^V)(Na_{0.45}^V)]$	$[Zr_{0.8}\square_{0.2}]^{IV}$ $[Na_{1.0}]^{IV}$ $[\square_{0.8}Zr_{0.2}]^{VI}$

*Позиции обозначены в соответствии с [14]; составы в квадратных скобках соответствуют индивидуальным позициям, а круглыми скобками выделены составы в расщепленных позициях.

Позицию с низкой заселенностью 0.2 на уровне $z = 0.66$ занимают атомы Zr в октаэдре на базе квадрата, дополненного с двух сторон молекулами H_2O на расстояниях 1.71 и 2.32 Å соответственно. В позиции в октаэдре много вакансий, недостаток циркония на уровне $z = 0.33$ компенсируется атомом Na в квадратной координации с расстояниями 2.00–2.48 Å.

Атомы Mn и Fe близки по атомной массе, поэтому при их распределении в $M2$ -позициях учитывали локальный баланс зарядов на атомах кислорода, образующих ребра $M2$ -полиэдров. Это позволяет с большой степенью вероятности вместо двух типов триплетов в R -ячейке выделить в модели $P3$ триплеты трех типов из доминирующих катионов $[Ca-Zr-Na]$, $[Ca-Na-Fe]$ и $[Ca-\square-Mn]$ и три типа триплетов с участием примесных катионов $[Ca-Zr-Ce]$, $[Ce-Na-Fe]$ и $[Ca-Zr-Mn]$, статистически замещающих главные катионы. И доминирующие, и статистически реализующиеся триплеты располагаются на уровнях $z = 0, 0.33$ и 0.66 соответственно и связаны псевдотрансляциями R -решетки.

В высокоциркониевом эвдиалите N -пустоты каркаса заняты атомами Na с небольшой примесью Sr и K. Позиции $M3$ и $M4$, которые находятся на осях третьего порядка вблизи центров девятичленных колец $[Si_9O_{27}]$, заняты преимущественно атомами кремния. В позициях $M3$ находятся в октаэдрической координации атомы Nb в небольших количествах (заселенность ~ 0.3) на одной оси и Ti на другой на уровнях $z = 0.38$ и 0.04 соответственно, а на третьей оси в обеих позициях располагаются атомы Si, центрирующие тетраэдры с двумя ориентациями апикальных вершин.

Причиной понижения симметрии в низкокальцевых минералах группы эвдиалита чаще всего является блочный изоморфизм с участием октаэдров шестичленных колец разного состава.

В частности, в амаблите $Na_{15}[(Ce_{1.5}Na_{1.5})Mn_3]Mn_2Zr_3\square Si[Si_{24}O_{69}(OH)_3](OH)_2 \cdot H_2O$ [13] в октаэдрах колец присутствует значительное количество ионов Ce^{3+} , которые отличаются от ионов Na^+ числом электронов. Упорядочение этих элементов в сочетании с Ca и Mn в $P3$ -модели минерала [14] приводит к существенному нарушению распределения катионов по закону R -решетки, а вклад в понижение симметрии заполняющих $M2$ -позицию кристаллохимически близких элементов Mn и Fe менее значителен. Но в данном образце, наоборот, центральные полиэдры в двух триплетах заполнены элементами Zr и Na с различающимися атомными массами, в то время как третий триплет содержит много вакансий.

Возрастание степени детализации структуры с понижением симметрии видно из сравнения результатов, полученных при изучении минерала в трех вариантах симметрии (табл. 5). Из таблицы видно, что число ключевых позиций в каркасе возрастает от трех смешанных до 12 с индивидуальным составом. Понижение симметрии, как и в ранее исследованных минералах, вызвано упорядоченным распределением катионов в октаэдрах шестичленных колец. Однако их позиции в данном случае заполнены катионами, хотя и разными, но кристаллохимически близкими, а основная причина нарушения R -центрировки решетки может быть связана с заполнением позиции $M2$ “контрастными” катионами Zr и Na соответственно при наличии в третьей позиции на уровне $z = 0.66$ вакансий.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Повторное изучение минерала в рамках низкой симметрии выявило ряд новых особенностей кристаллической структуры низкокальцевого и высокоциркониевого эвдиалита, который близок к раслакиту и является его циркониевой разновидностью.

Уникальность этого исследования в том, что оно позволило сравнить результаты, полученные в трех пространственных группах (ромбоэдрических $R3m$ и $R3$ и тригональной $P3$) при сопоставимых значениях R -факторов, и получить информацию об упорядочении катионов с разной степенью детализации. Хотя изученный в настоящей работе минерал в общем по структуре близок к ранее изученным низкосимметричным вариантам, он существенно отличается от них заселением $M2$ -позиции. Можно предположить, что в отличие от исследованных ранее в пр. гр. $P3$ минералов группы эвдиалита основная причина понижения симметрии в данном случае (при высоком содержании циркония) в упорядоченном распределении атомов Zr, Na и вакансий по $M2$ -позициям.

Работа выполнена в рамках государственного задания НИЦ “Курчатовский институт” в части рентгеноструктурного анализа высокоциркониевого минерала из Хибинского массива, а также при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 20-77-10065-П). Минералогические исследования выполнены в соответствии с темой государственного задания (номер государственной регистрации 124013100858-3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Johnsen O., Grice J.D., Gault R.A.* // Can. Mineral. 1999. V. 37. P. 1111.
2. *Екименкова И.А., Расцветова Р.К., Чуканов Н.В.* // Докл. РАН. 2000. Т. 374. № 3. С. 352.
3. *Расцветова Р.К., Хомяков А.П.* // Кристаллография. 2000. Т. 45. № 4. С. 649.
4. *Расцветова Р.К., Аксенов С.М., Чуканов Н.В.* // Докл. РАН. 2010. Т. 431. № 2. С. 201.
5. *Расцветова Р.К., Чуканов Н.В., Верин И.А.* // Докл. РАН. 2006. Т. 409. № 6. С. 807.
6. *Расцветова Р.К., Хомяков А.П., Некрасов Ю.В.* // Кристаллография. 1999. Т. 44. № 5. С. 824. eLIBRARY ID: 14997806
7. *Расцветова Р.К., Розенберг К.А., Пеков И.В. и др.* // Кристаллография. 2006. Т. 51. № 1. С. 44.
8. *Расцветова Р.К., Чуканов Н.В.* // Зап. Рос. минерал. о-ва. 2011. Ч. 140. № 3. С. 25.
9. *Расцветова Р.К., Чуканов Н.В., Аксенов С.М.* Минералы группы эвдиалита: кристаллохимия, свойства, генезис. Нижний Новгород: Изд-во НГУ, 2012. 229 с.
10. *Расцветова Р.К., Хомяков А.П.* // Кристаллография. 2000. Т. 45. № 2. С. 251. eLIBRARY ID: 14997806.
11. *Аксенов С.М., Расцветова Р.К.* // Кристаллография. 2013. Т. 58. № 5. С. 660. <https://doi.org/10.7868/S0023476113040024>
12. *Андреанов В.И.* // Кристаллография. 1987. Т. 32. № 1. С. 228.
13. *Chukanov N.V., Zolotarev A.A., Schäfer Ch. et al.* // Mineral. Mag. 2024. P. 1. <https://doi.org/10.1180/mgm.2024.26>
14. *Расцветова Р.К., Аксенов С.М., Гридчина В.М., Чуканов Н.В.* // Кристаллография. 2024. Т. 69. № 5. С. 788. <https://doi.org/10.31857/S0023476124050047>

DESYMMETRIZATION IN EUDIALYTE-GROUP MINERALS.

II. A ROLE OF $M2$ -POSITION IN ORDERED $P3$ -MODEL OF Zr-RICH MEMBER EUDIALYTE GROUP STRUCTURER. K. Rastsvetaeva^{a,*}, S. M. Aksenov^{b,c}, V. M. Gridchina^a, N. V. Chukanov^d^a*Shubnikov Institute of Crystallography of Kurchatov Complex of Crystallography and Photonics of NRC “Kurchatov Institute”, Moscow, Russia*^b*Laboratory of Arctic Mineralogy and Material Sciences, Kola Science Center, Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia*^c*Geological Institute, Kola Science Center, Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia*^d*FRC of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russia*

*e-mail: rast.crys@gmail.com

Abstract. A re-study of the crystal structure of low-calcium and high-zirconium eudialyte from the Khibiny Mountains of the Kola Peninsula has revealed new features of its structure, namely a decrease in the symmetry of the mineral. The ordering of the Ca, Fe, Mn and Na atoms within the octahedrons of six-membered rings, as well as the Zr and Na atoms in the $M2$ positions at the centre of the square pyramids, was established within the framework of $P3$ symmetry. The trigonal cell parameters are $a = 14.222(3)$, $c = 30.165(5)$ Å, and $V = 5283.9$ Å³. In light of the new data, the low-calcium eudialyte can be classified as either oneillite or raslakite, specifically a high-zirconium variety of the latter. The study of the structure of this mineral in rhombohedral symmetry (space group $R3m$ and $R3$) and trigonal $P3$ -symmetry has demonstrated that the reduction in structural symmetry of the low-calcium representatives of the eudialyte group allows for the clarification of the ordering of cations occupying pivotal positions within the framework.

УДК 539.264, 539.213.27, 539.219.1, 539.25

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ГАЗОВЫХ СРЕД В ПРОЦЕССЕ МИКРОВОЛНОВОЙ ПИРОЛИЗНОЙ КАРБОНИЗАЦИИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ НА СВОЙСТВА ПОЛУЧЕННОГО АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ

© 2024 г. И. Г. Дьячкова^{1,*}, Д. А. Золотов¹, А. С. Кумсков¹, И. С. Волчков¹,
Е. В. Матвеев², В. В. Берестов², В. Е. Асадчиков¹

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

² Научно-исследовательский институт перспективных материалов и технологий, Москва, Россия

*E-mail: sig74@mail.ru

Поступила в редакцию 01.08.2024 г.

После доработки 01.08.2024 г.

Принята к публикации 16.08.2024 г.

Проведены сравнительные исследования характеристик высокомолекулярного органического вещества (хлопковый пух), подвергнутого пиролизической карбонизации в условиях высокоинтенсивного микроволнового излучения в различных газовых средах (N_2 , CO_2 , Ar). Используемые методы: определение адсорбционной активности по индикатору метиленовому синему, рентгенофлуоресцентный анализ, просвечивающая электронная микроскопия с микроанализом, рентгенофазовый анализ. Изготовлены электроды из углеродных материалов, полученных методом микроволновой карбонизации с использованием различных газов, и собраны симметричные ячейки по двухэлектродной схеме. Исследованы их электрохимические свойства с использованием методов циклической вольтамперометрии и гальваностатического заряд-разряда. Установлено, что наилучшими характеристиками обладают материалы, полученные с использованием газовой среды CO_2 .

DOI: 10.31857/S0023476124060052, EDN: YHVLJA

ВВЕДЕНИЕ

Традиционная технология получения высокоактивированных углеродных материалов включает в себя два отдельных технологических этапа – карбонизацию и активацию [1–3]. На каждом из этих этапов прекурсор проходит высокотемпературную обработку в определенной газовой среде. При карбонизации целлюлозы наиболее часто используется инертная среда аргона, а при активации поверхности полученного углеродного материала – среда углекислого газа [4–6]. Применение микроволн для целей пиролизной карбонизации и последующей активации отличается иными особенностями нагрева обрабатываемой среды, нежели традиционные методы [7, 8]. При этом важна возможность совмещения двух технологических этапов производства – пиролизной карбонизации и активации поверхности материала.

Однако, несмотря на подтвержденные достоинства применения микроволнового пиролиза для получения активированных углеродных материалов, следует отметить практические задачи, требующие решения. В частности, проблема получения

электродных материалов для высокеемкостных конденсаторов связана с необходимостью получения более дешевого сырья для их производства. Ранее [5, 6] была обоснована принципиальная возможность использования для этой цели сырья на основе хлопкового пуха. В настоящей работе рассмотрен вопрос о влиянии условий обработки такого сырья на его структуру, что позволяет улучшить электрические свойства получаемых электродных материалов. До настоящего времени вопрос как о химическом составе газовой среды, так и вообще о необходимости ее применения при рассматриваемом типе обработки остается малоизученным и не имеет однозначного решения. Цель настоящей работы – получение данных о влиянии газовой среды, в которой проводится микроволновая термообработка образцов целлюлозы (хлопкового пуха), на свойства полученного активированного угля. В работе рассмотрено влияние трех газовых сред: N_2 , CO_2 и Ar. Сделаны выводы о степени влияния каждого из газов на свойства конечного продукта. Исследования микроструктуры, элементного и фазового составов карбонизированных

в различных газовых средах образцов хлопкового пуха проводили методами рентгенофлуоресцентного и рентгенофазового анализа (РФЛА, РФА), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и микроанализа. На основе материалов, синтезированных микроволновым методом, с использованием различных газов (N_2 , CO_2 , Ar) были созданы электродные материалы, проведены исследования их электрохимических свойств методами циклической вольтамперометрии (ЦВА) и гальваностатического заряда-разряда (ГЗР). Поскольку существует известная корреляция указанных электрофизических свойств и адсорбционной активности по метиленовому синему (МС), последняя была выбрана в качестве целевого показателя процесса микроволновой обработки наряду с массовым процентом выхода.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Методика получения образцов. В работе приведены результаты исследования образцов целлюлозы (хлопкового пуха), подвергшихся пиролизической карбонизации в условиях высокоинтенсивного микроволнового излучения. Разработана и произведена установка (ФГБНУ “НИИ ПМТ”), обеспечивающая максимально возможное для выбранного типа магнетрона значение напряженности электрической составляющей электромагнитного поля бегущей СВЧ-волны в области размещения образца. В волноводе с прямоугольным каналом сечением 45×90 мм при рабочей частоте электромагнитного поля 2450 МГц был создан режим бегущей волны основного типа H_{10} . В установке предусмотрены подвод в зону обработки технологических газов и отвод продуктов пиролизического разложения целлюлозы, а также измерение температуры карбонизируемого образца. Изучено влияние различных газовых сред (N_2 , CO_2 и Ar), в которых проводили микроволновую обработку образцов целлюлозы, на свойства получаемого активированного угля.

Исходные образцы представляли собой навеску массой 1 г из пушистой массы волокон хлопчатника различной длины от 5 до 20 мм (Ярцевский ХБК, Россия), переплетенных между собой в различных направлениях. Хлопковый пух является отходом текстильного производства, т.е. представляет собой материал, обработанный в щелочных средах и содержащий ряд загрязнений, полученных как природным, так и технологическим путем. При предварительной обработке образцов целлюлозы в качестве активирующего агента был выбран раствор ортофосфорной кислоты H_3PO_4 . Образцы для исследований были предварительно пропитаны 5%-ной кислотой H_3PO_4 , высушены и измельчены ножницами до фрагментов менее 2 мм (“крошка” хлопкового пуха). Из фрагментов пуха

формировали валик диаметром 14–16 мм и длиной 45 мм, который затем помещали в кварцевую трубку-реактор для проведения СВЧ-карбонизации. Использовали следующий процесс СВЧ-обработки. На первом этапе проводили карбонизацию образцов в течение 60 с в одной из сред: Ar, N_2 , CO_2 . Затем следовал перерыв 120 с, в течение которого среда полностью выносилась потоком воздуха, а далее выполняли второй этап (дожигание с активацией) в окислительной воздушной среде в течение 50 с. В результате двухэтапной обработки образцов происходит их полная карбонизация с частичной активацией. Образцы измельчали в ступке, полученный материал использовали для исследований, а также для прокатки из него электродных лент.

Исследование адсорбционной активности карбонизированных образцов хлопка проводили по индикатору МС согласно ГОСТ 4453-74 [9]. Для этого навеску высушенного и измельченного материала массой 0.1 г помещали в 25 мл раствора МС (1500 мг/л). Перемешивание раствора с измельченным материалом осуществляли в конической колбе на орбитальной мешалке (шейкере) со скоростью 200 об./мин в течение 40 мин, после чего отстаивали раствор в течение 15 мин. Затем 1 мл отстоявшегося осветленного образцом раствора разбавляли водой до 10 мл, полученный раствор заливали в кювету с толщиной поглощающего слоя 1 мм и снимали спектр пропускания в диапазоне от 400 до 800 нм. Фиксируемые на длине волны 665 нм интенсивности проходящего светового потока I для разбавленного раствора и дистиллированной воды I_0 позволяют определить оптическую плотность пропускания исследуемого раствора по формуле $D = \lg(I_0/I)$. Концентрацию разбавленного раствора вычисляли из уравнения экспериментально полученной линеаризованной калибровочной кривой зависимости оптической плотности от концентрации раствора МС (15, 30, 45, 60, 120, 150 мг/л) по формуле $C = (D - b)/k$, где D – оптическая плотность исследуемого раствора, b и k – коэффициенты линейной функции $y = kx + b$, полученные линеаризацией калибровочной кривой.

Адсорбционную активность по индикатору МС (X) в миллиграммах на 1 г продукта определяли по формуле

$$X = \frac{(C_1 - C_2 K) \cdot 0.025}{m}, \quad (1)$$

где C_1 – массовая концентрация исходного раствора индикатора [мг/л], C_2 – массовая концентрация раствора после осветления материалом образца [мг/л], K – коэффициент разбавления раствора (в проведенных исследованиях $K = 10$), 0.025 – объем раствора индикатора, взятого для осветления [л], m – масса навески образца [г].

В настоящей работе адсорбционную активность определяли методом интегральной оценки.

Для этого образец измельчали целиком, получившийся порошок тщательно перемешивали, затем отбирали нужный объем пробы. Полагали, что для частично активированных образцов медианное значение адсорбционной активности по МС не должно быть меньше 300 мг/г.

Определение элементного состава методом РФЛА. Для получения качественной информации об элементном составе карбонизированных образцов хлопкового пуха применяли метод РФЛА. Исследования проводили на дифрактометре “ДИТОМ-М” [10] с использованием детектора-спектрометра X-123SDD (Amptek, США). Источник излучения – рентгеновская трубка с медным анодом ($\text{CuK}_{\alpha 1}$, 8.04 кэВ), монохроматор – высокосовременный кристалл кремния (111). После отражения от кристалла-монохроматора пучок рентгеновских лучей был сфокусирован до размеров пятна на образце $\sim 6 \times 1$ мм (по вертикали и горизонтально соответственно). Диапазон получаемых флуоресцентных спектров составил от 1 до 8.04 кэВ ($\text{CuK}_{\alpha 1}$ -линия) с энергетическим разрешением ~ 150 эВ, время получения спектров – 1200 с.

Исследование структуры и химического состава методами ПЭМ и микроанализа

Карбонизированные образцы хлопкового пуха исследовали методами ПЭМ, просвечивающей-растровой электронной микроскопии (ПРЭМ), элементного картирования и энергодисперсионной рентгеновской (ЭДР) спектроскопии с помощью микроскопа FEI Tecnai Osiris (Thermo Fisher Scientific, США) при ускоряющем напряжении 200 кВ. Просвечивающий электронный микроскоп оборудован ЭДР-анализатором (Super-X SDD, Silicon Drift Detectors, США) с возможностью построения карт распределения элементов в образце с разрешением менее 1 нм. Образцы для ПЭМ-исследований диспергировали в ацетоне ультразвуком и наносили на медные сетки с микродырчатыми аморфными пленками углерода (SPI, США).

Метод РФА. Исследования фазового состава образцов выполнены на рентгеновском дифрактометре MiniFlex 600 (Rigaku, Япония) при следующих параметрах эксперимента: CuK_{α} -излучение, $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$, $E = 8.047 \text{ кэВ}$, ускоряющее напряжение 40 кВ и ток 15 мА. Измерения проводили в геометрии Брэгга–Брентано (режим θ – 2θ -сканирования) в интервале углов 2θ от 10° до 50° с шагом 0.01° и временем экспозиции 1 с на шаг. Идентификацию фаз осуществляли с использованием баз данных ICDD PDF-2 [11].

Методы исследования электрохимических свойств электродных материалов

Получение электродных материалов и изготовление электродов. Для изготовления электродов

применяли углеродные материалы, полученные методом СВЧ-карбонизации с использованием различных газов (Ar , N_2 , CO_2). К порошкам полученных материалов добавляли углеродную сажу Vulcan XC72 (Cabot, США) и перемешивали в присутствии 95%-ного раствора этанола (“Ферейн”, Россия) в течение 8 мин. Затем в колбы добавляли 60%-ную водную суспензию политетрафторэтилена (Aldrich, США) и перемешивали в течение 2 мин. Углеродный материал, сажу и суспензию брали в массовом соотношении 8 : 1 : 1. Полученную однородную массу отфильтровывали, затем прокатывали на вальцах до получения ленты толщиной не более 200 мкм.

Из прокатанных лент вырезали круглые электроды диаметром 12.5 мм и пропитывали электролитом (водный раствор 1 М KNO_3), для чего их погружали в него на 15 мин. Затем аналогичным образом пропитывали сепаратор (диаметром 16 мм) и собирали симметричные ячейки по двухэлектродной схеме в корпусах пуговичных (галетных) элементов CR2025 из нержавеющей стали.

Метод ЦВА. Испытания методом ЦВА проводили на потенциостате Р-30S (Elins, Россия). В ходе ЦВА фиксировали силу тока при постоянном изменении потенциала с заданной скоростью, называемой скоростью развертки потенциала. Собранные ячейки исследовали со скоростями развертки: 1, 2, 5, 10, 25, 50, 100, 250, 500, 1000 мВ/с.

Вольт-амперные характеристики, полученные методом ЦВА, были пересчитаны в вольт-фарадные зависимости, приведенные на единицу площади электрода, по формуле

$$C = \frac{2I}{mv}, \quad (2)$$

где C – удельная емкость [Ф/г], I – сила тока [А], m – средняя масса электродов [г], v – скорость развертки напряжения [В/с].

Вклады “внутренней” (ассоциируемой с псевдоемкостью) C_i и “внешней” (ассоциируемой с емкостью двойного электрического слоя) C_o емкостей в общую предельную (при стремящейся к нулю скорости развертки потенциала) удельную электроемкость C_T электродных материалов оценивали методом Тразатти [12]. Общую электроемкость определяли из результатов ЦВА по формуле

$$C = \frac{A}{2v\Delta U}, \quad (3)$$

где A – площадь под кривой ЦВА, v – скорость развертки [В/с], ΔU – диапазон напряжений при ЦВА [В]. Полученные значения емкости пересчитывали в нормированную на массу удельную емкость.

Метод ГЗР. Испытания методом ГЗР проводили на потенциостате Р-30S (Elins, Россия) при токах 0.8, 1.6, 8, 16, 32, 48, 80, 160, 240 мА.

Емкость ячеек C [Ф] и удельная емкость материала C^* в расчете на 1 г электрода [Ф/г], которая используется для описания способности электродного материала накапливать заряд, вычисляли по результатам испытаний методом ГЗР в соответствии с формулами

$$C = \frac{I \Delta t_{\text{disch}}}{\Delta U}, \quad (4)$$

$$C^* = \frac{2C}{m}, \quad (5)$$

где I — ток разряда [А], Δt_{disch} — время разряда [с], ΔU — изменение напряжения на ячейке за время разряда за вычетом омического скачка напряжения в начале разряда [В], m — средняя масса электродов [г].

Удельную запасаемую энергию оценивали по формуле

$$E = \frac{1}{2m} CV^2 = \frac{1}{2m} QV, \quad (6)$$

где E — плотность энергии [Вт·ч/кг], m — масса ячейки [кг]; C — емкость [Ф]; V — напряжение между двумя электродами [В]; Q — общий накопленный заряд [Кл].

Удельную мощность оценивали по формуле

$$P = \frac{1}{4R_s m} V^2, \quad (7)$$

где R_s — эквивалентное внутреннее сопротивление [Ом].

АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование адсорбционной активности образцов в зависимости от газовой среды

При исследовании зависимости адсорбционной активности образцов хлопкового пуха от вида газовой среды при двухэтапном режиме обработки (Ag, CO₂, N₂ + воздух) в волноводной СВЧ-установке обнаружено, что полученные значения слабо зависят от применяемой газовой среды. Отметим, что наиболее высокой адсорбционной активностью обладают образцы, выполненные из “крошки” пропитанного 5%-ной кислотой H₃PO₄ и высушенного хлопкового пуха и карбонизированные в окислительной среде CO₂. Среднее значение адсорбционной активности по МС данных образцов — 349 мг/г, образцов, карбонизированных в нейтральной среде N₂, — 315.3 мг/г. Самое низкое значение адсорбционной активности получено для образцов, карбонизированных в газовой среде Ag, — 310.1 мг/г.

Отметим, что независимо от типа газовой среды медианное значение адсорбционной активности

по МС превышает значение 300 мг/г для всех образцов, что свидетельствует об их активации при СВЧ-обработке в указанных режимах.

Исследование структуры и элементного состава образцов в зависимости от газовой среды

По данным метода ПЭМ образец, прошедший СВЧ-карбонизацию в среде CO₂, представляет собой аморфные частицы с включениями размером от 50 до 250 нм (рис. 1а, 1б). Обнаружены зарождающиеся луковичные или фуллереноподобные частицы (рис. 1в) [13, 14] и многостенные углеродные нанотрубки (рис. 1г) [6].

Частицы состоят из углерода, включения — из фосфора, кислорода, калия, кальция, кремния, натрия, магния, что подтверждается картами распределения элементов (рис. 2а) и ЭДР-спектром (рис. 2б). Присутствие пиков меди в спектре связано с использованием медной сетки для электронно-микроскопических исследований.

Образец, карбонизированный в нейтральной среде N₂, представляет собой аморфные частицы с включениями размером от 50 до 400 нм (рис. 3а). Также в поле зрения попало большое количество нанолуковиц — луковичная форма углерода (рис. 3б, 3в).

По данным, полученным из карт распределения элементов (рис. 4а) и ЭДР-спектра (рис. 4б), частицы состоят из углерода, а включения — из фосфора, кислорода, алюминия, серы, хлора, кремния, калия, натрия и кальция.

Наконец, образец, карбонизированный в среде Ag, представляет собой аморфные частицы с включениями размером от 50 до 150 нм (рис. 5).

Как видно из карты распределения элементов (рис. 6а) и ЭДР-спектра (рис. 6б), частицы состоят из углерода, включения — из кислорода, кремния, кальция, магния, фосфора и железа.

Анализируя полученные карты распределения элементов и ЭДР-спектры (рис. 2, 4, 6), отметим, что во всех исследуемых образцах практически все элементы минерального питания, а также примеси, привносимые в пух на этапе предобработки, обнаруживаются в углеродном остатке. Однако все эти примеси и загрязнения не распределены по всему объему образцов, а локализованы в виде сферических наночастиц диаметром от десятков до сотен нанометров, что уменьшает негативное влияние на их адсорбционную активность. Этот факт был установлен в проведенных ранее исследованиях [15].

По данным РФЛА элементные составы примесей во всех исследуемых образцах идентичны (рис. 7). Наиболее трудно удаляемыми примесями являются фосфор и кальций. Значительный пик фосфора обусловлен предобработкой образцов в ортофосфорной кислоте.

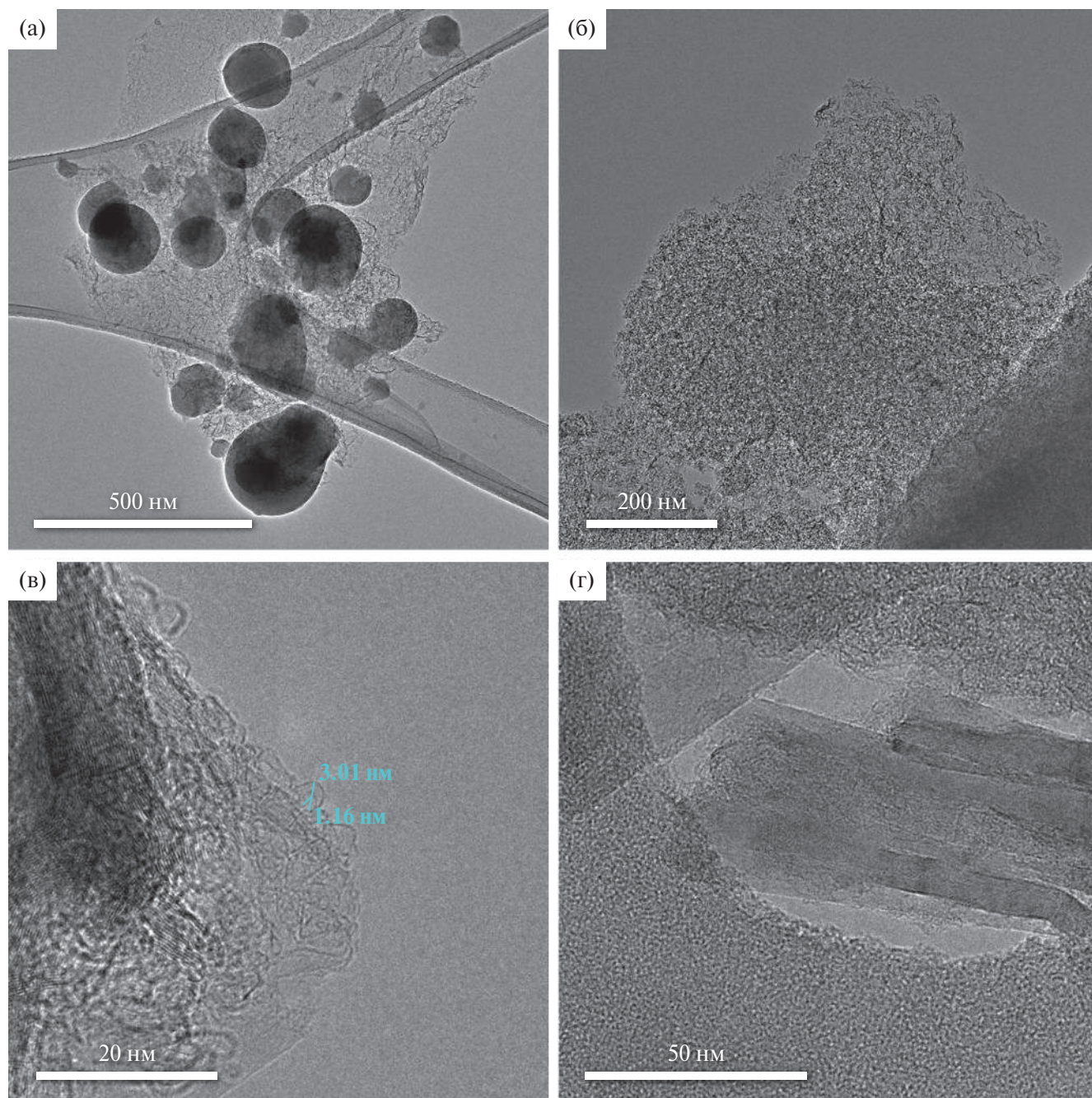


Рис. 1. ПЭМ-изображение образца, карбонизированного в среде CO_2 : а – общий вид частицы с включениями, область проведения элементного картирования (рис. 2а), б – аморфная частица с большим увеличением, в – углеродные луковичные (фуллереноподобные) частицы, г – многостенные углеродные нанотрубки.

Карбонизацию образцов хлопкового пуха проводили с целью получения меньшего количества примесей в конечном продукте. Соотнося величину пиков с концентрацией соответствующих примесных элементов, можно констатировать, что образец, карбонизированный в среде CO_2 (рис. 7, спектр 1), содержит меньшее количество примеси по сравнению с двумя другими образцами. Следовательно, карбонизация в данной окислительной

среде наиболее эффективна для получения высокоактивированного углеродного материала.

Исследование фазового состава образцов в зависимости от газовой среды

На рис. 8 представлены дифрактограммы всех исследуемых образцов после вычитания фона от аморфной составляющей. Проведен анализ

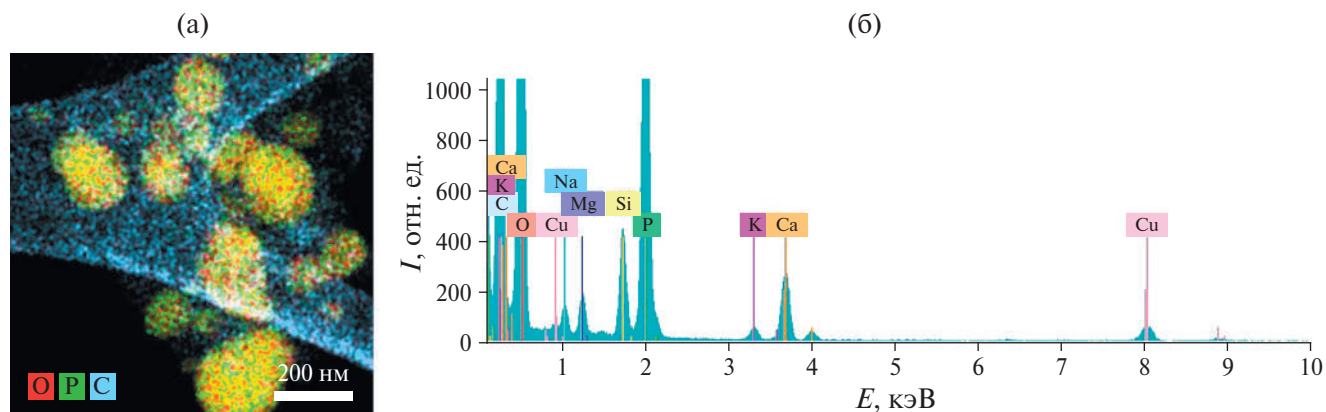


Рис. 2. Карта распределения элементов (а) и энергодисперсионный рентгеновский спектр (б) образца, карбонизированного в среде CO_2 .

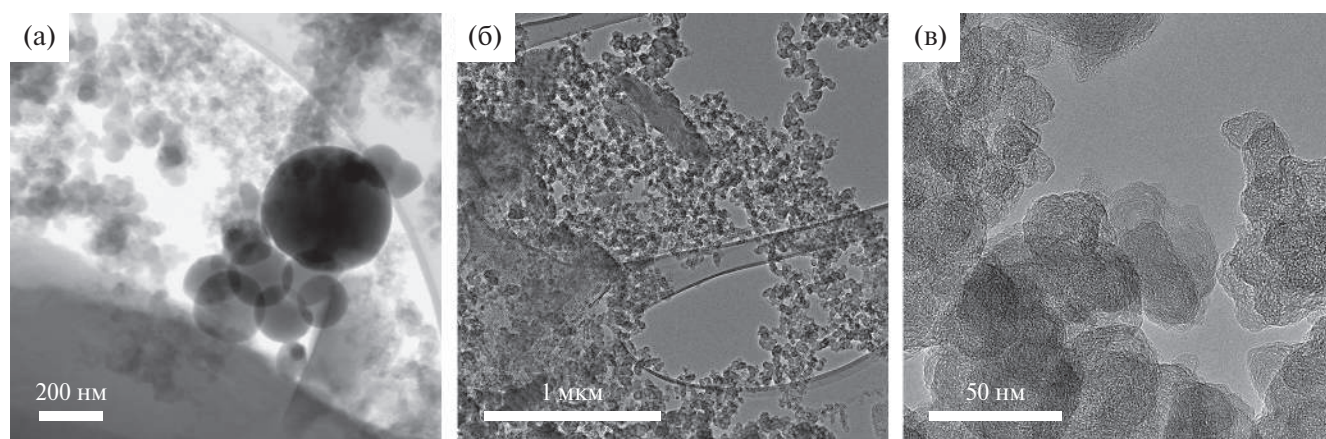


Рис. 3. Светлопольное ПРЭМ-изображение образца, карбонизированного в среде N_2 : а – общий вид частицы с включениями, область проведения элементного картирования (рис. 4а), б – общий вид нанолуковиц, в – луковичная структура углерода (высокое разрешение).

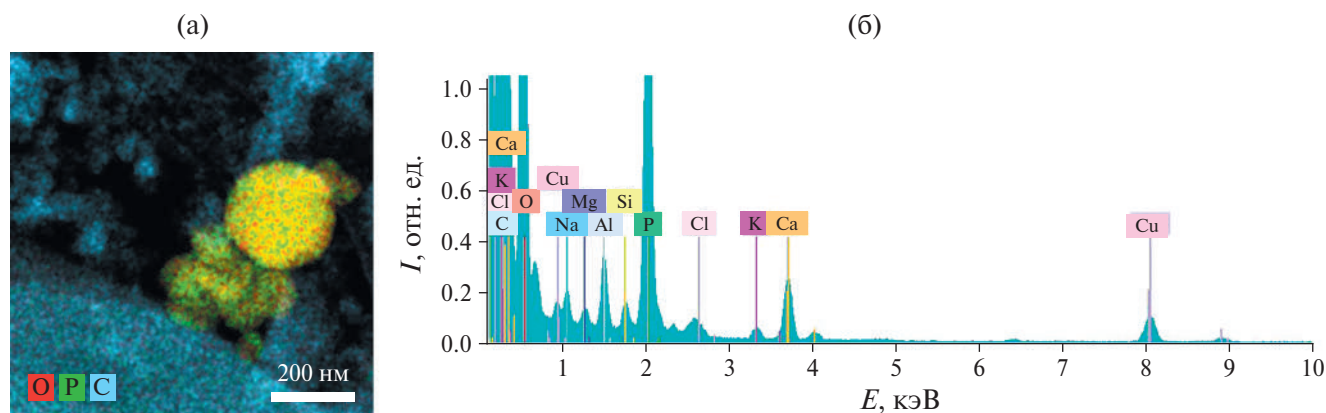


Рис. 4. Карта распределения элементов (а) и энергодисперсионный рентгеновский спектр (б) образца, карбонизированного в среде N_2 .

интенсивных рентгеновских пиков, относящихся к углеродным фазам. Интенсивность части пиков, по-видимому, относящихся к фазам фосфатов, мала по сравнению с фоном, поэтому ее не анализировали.

Образец, карбонизированный в газовой среде CO_2 (рис. 8, кривая 2), отвечает гексагональной фазе графита (PDF 03-065-6212) [16]. Пики этой фазы графита наблюдаются у всех образцов. Образец, карбонизированный в газовой среде N_2

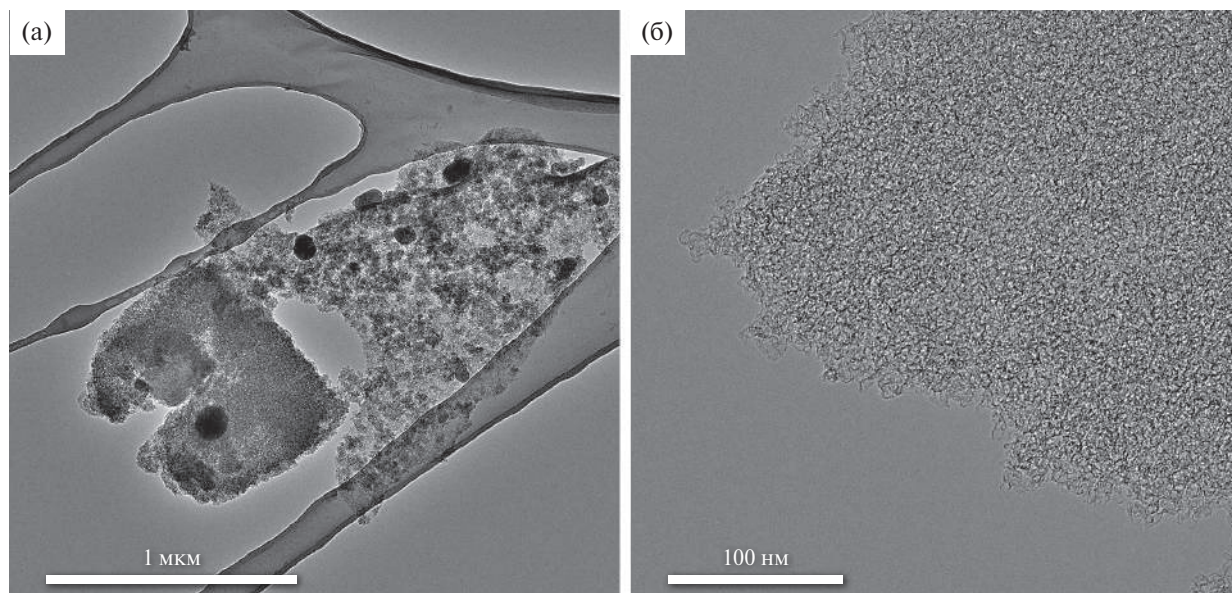


Рис. 5. ПЭМ-изображение образца, карбонизированного в среде Ag: а – общий вид частицы с включениями, область проведения элементного картирования (рис. 6а), б – аморфная частица с высоким разрешением.

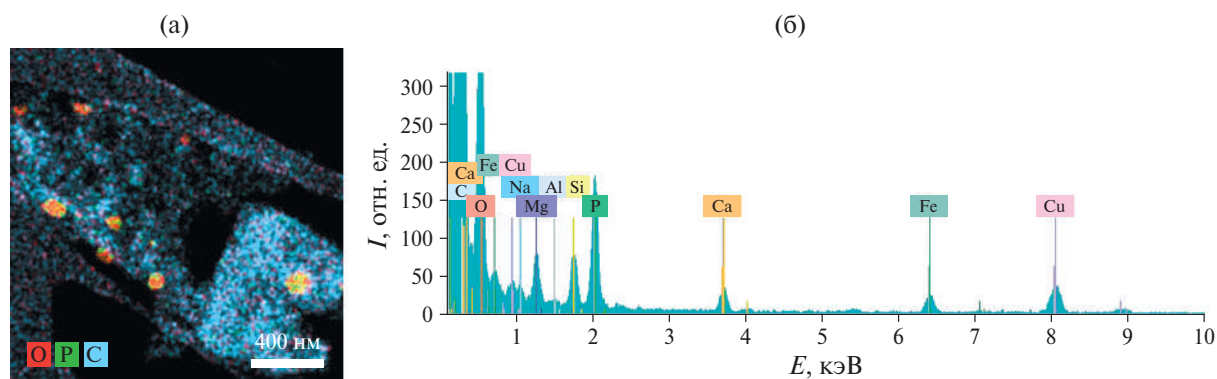


Рис. 6. Карта распределения элементов (а) и энергодисперсионный рентгеновский спектр (б) образца, карбонизированного в среде Ag.

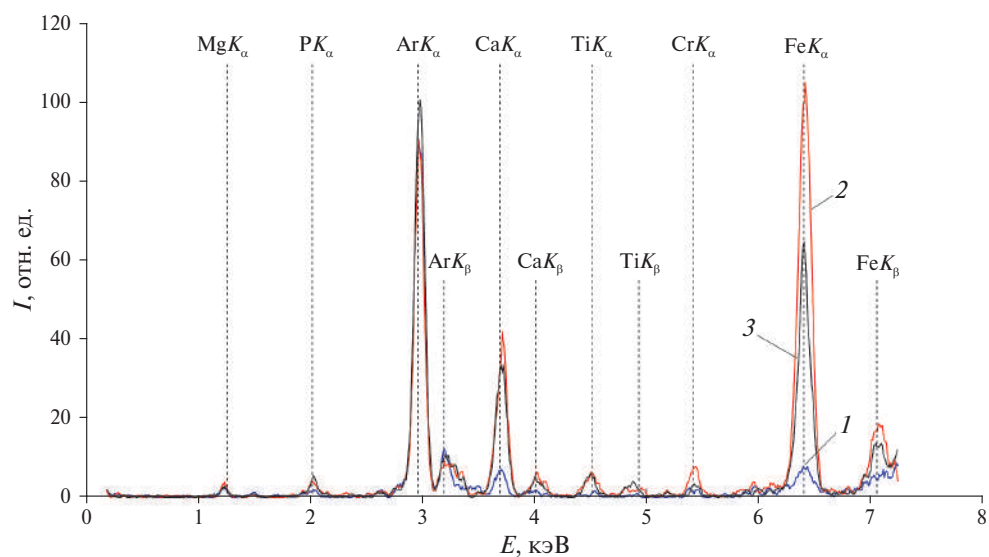


Рис. 7. Рентгенофлуоресцентные спектры исследуемых образцов в газовых средах: 1 – CO_2 , 2 – N_2 , 3 – Ag. Пики Ag (воздух) и Fe (коллиматор) – аппаратные.

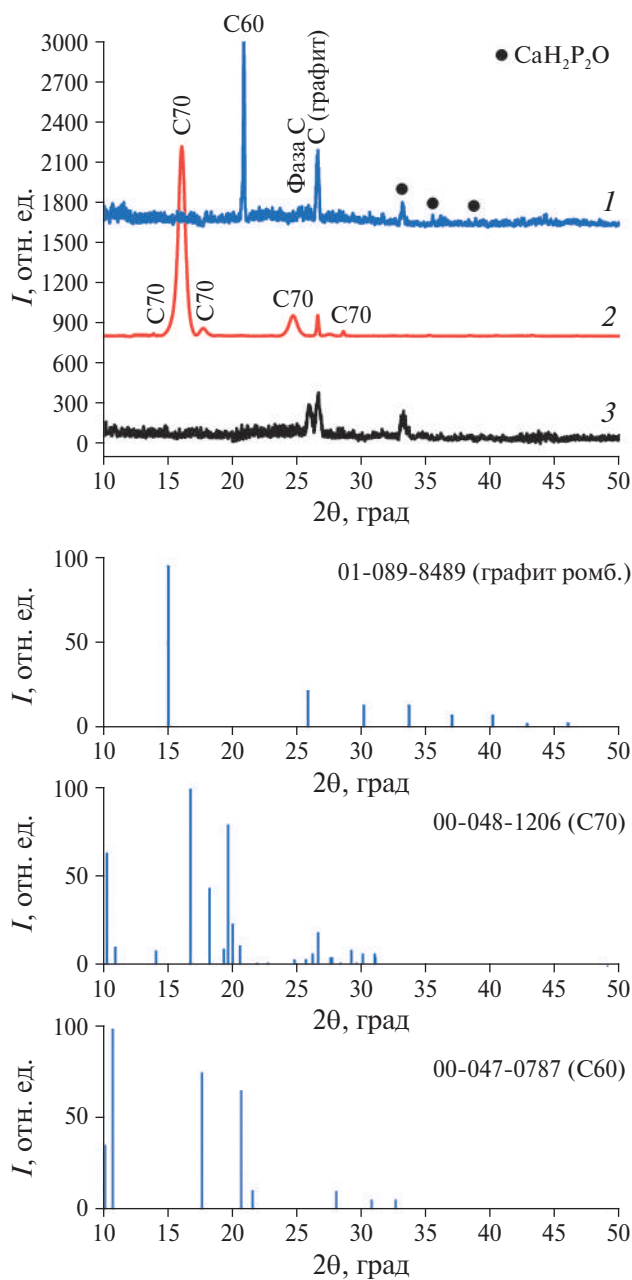


Рис. 8. Дифрактограммы исследуемых образцов в газовых средах: 1 – N_2 , 2 – CO_2 , 3 – Ar и штрихграммы соответствующих фаз.

(рис. 8, кривая 1), характеризуется большей степенью кристалличности. Однако присутствует крайне интенсивный пик, относящийся к фуллерену C_{60} (PDF 00-047-0787) [17], что согласуется с электронно-микроскопическими исследованиями (рис. 3б, 3в). При этом наиболее интенсивный пик 002 ($2\theta = 10.8^\circ$) отсутствует ввиду значительной величины аморфной компоненты на начальных углах съемки, удаленной на представленной рентгенограмме. В двух других образцах эта фаза

не обнаружена. Для образца, карбонизированного в среде CO_2 (рис. 8, кривая 2), установлено образование фуллерена C_{70} (PDF 00-048-1206) [18] в подтверждение обнаруженных методом ПЭМ фуллереноподобных частиц (рис. 1в, 1г). Отметим, что фуллерены обладают высокой адсорбционной способностью, как самостоятельный адсорбент они значительно эффективнее активированного угля [19, 20].

На дифрактограмме образца, карбонизированного в среде Ar (рис. 8, кривая 3), присутствует дополнительный пик при $2\theta = 25.8^\circ$, отмеченный на рентгенограмме фазой C. Его присутствие имеет два возможных объяснения: наблюдаемое раздвоение пиков может быть связано с искажением параметра решетки графита ($c = 6.84 \text{ \AA}$ против $6.71 \text{ \AA}$ для классического 2H-графита) из-за дефектности ряда волокон в общем массиве данного образца (дефектность может быть связана с особенностями приготовления волокон); данный пик может соответствовать рефлексу 110 теоретической ромбической фазы графитового углерода, переходной между фазами графита и алмаза [21, 22]. Эта фаза может образоваться в результате резкого повышения давления в канале волокна вследствие образования паров воды и летучих соединений в процессе СВЧ-карбонизации образца. Вероятно, в режиме карбонизации в среде Ar образование фуллеренов, также требующее высоких давлений, не успевает происходить.

Электрохимические исследования полученных ячеек

На рис. 9а приведены зависимости удельной емкости от скорости развертки потенциала, полученные методом ЦВА, для электродов, изготовленных в различных средах. Видно, что по мере увеличения скорости развертки емкость всех материалов падает. Наибольшей емкостью во всем исследуемом диапазоне скоростей разверток характеризуются электроды, полученные с использованием среды CO_2 . На рис. 9б представлены полученные методом ГЗР зависимости от удельного тока удельной емкости электродов, изготовленных в различных средах. Они аналогичны зависимостям удельной емкости от скорости развертки. Наибольшую емкость демонстрируют электродные материалы из угля, полученного с использованием CO_2 , однако с увеличением удельного тока от 0.04 до 2 А/г его удельная емкость резко падает, при дальнейшем увеличении тока она достаточно равномерно снижается.

На рис. 10 представлены результаты исследования методом Тразатти электродов, полученных методом микроволновой карбонизации в различных средах, а также для сравнения полученных классическим термическим методом [6]. Наибольшую

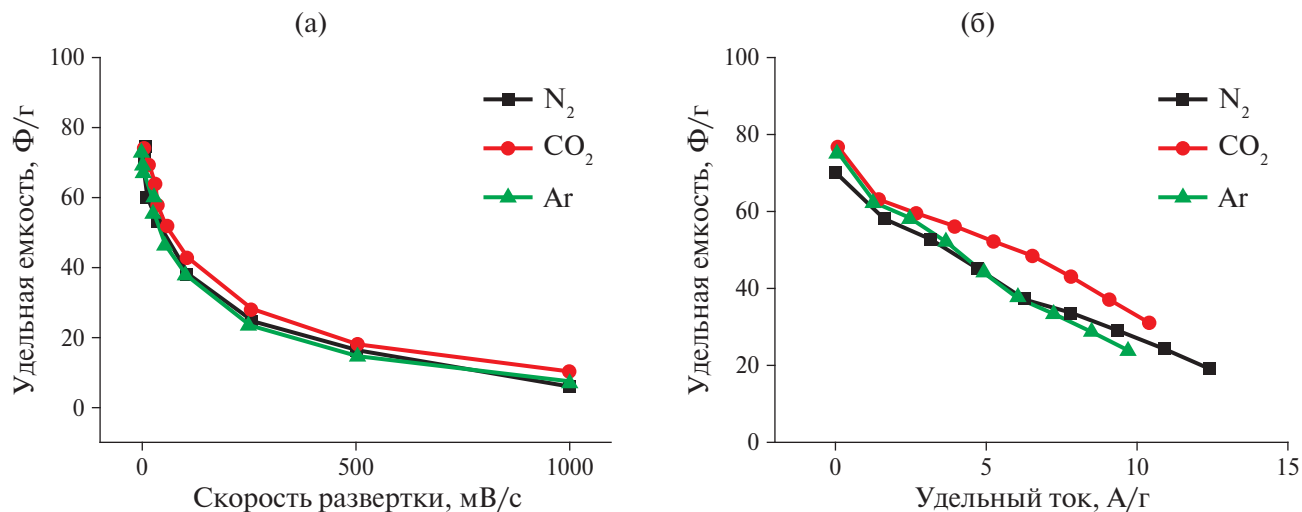


Рис. 9. Зависимости удельной емкости от скорости развертки при ЦВА (а) и от удельного тока при ГЗР (б) для электродов, полученных с использованием различных газовых сред.

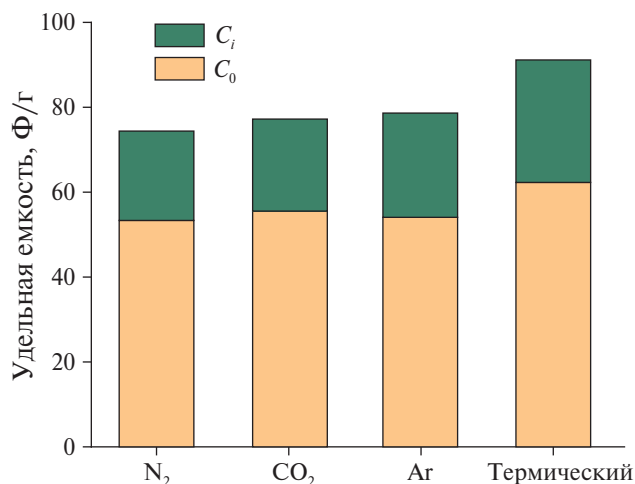


Рис. 10. Результаты исследования методом Тразатти.

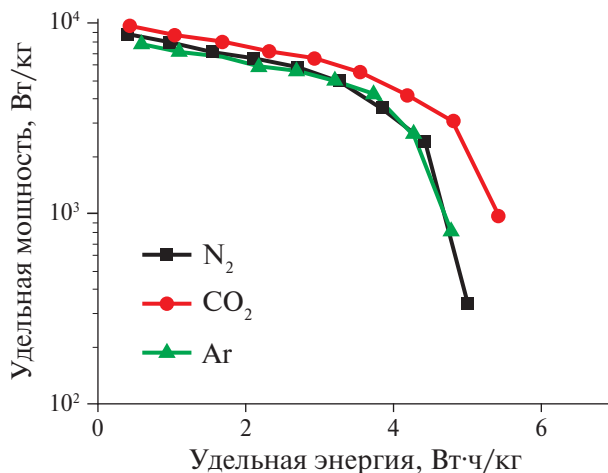


Рис. 11. Диаграмма Рейгона.

общую емкость ($C_T = C_i + C_0$) $\sim 90 \Phi/g$ показывают электроды, полученные традиционным термическим методом. В случае электродов, полученных микроволновым методом, это значение ниже и лежит в пределах от 70 до 80 Φ/g . Значение C_0 , ассоциирующееся с механизмом накопления заряда в двойном электрическом слое, для всех электродов лежит в диапазоне от 50 до 60 Φ/g . Однако в случае электродов, полученных микроволновым методом, на псевдоемкость приходится $\sim 25\%$ от общей емкости, а в случае материала, полученного термическим методом, $\sim 33\%$.

Для сравнения эксплуатационных характеристик (удельной мощности и удельной запасаемой энергии) различных источников тока на рис. 11 приведена диаграмма Рейгона. Характеристики всех полученных электродов лежат в типичных

диапазонах для суперконденсаторов с двойным электрическим слоем: удельная мощность — от 1000 до 10000 Вт/кг, удельная энергия — от 1 до 10 Вт·ч/кг. Лучшим сочетанием этих характеристик обладает материал, полученный с использованием CO_2 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследований установлено, что проведение двухэтапной СВЧ-обработки образцов целлюлозосодержащих материалов в газовых средах Ar, N_2 и CO_2 приводит к значительному повышению адсорбционной емкости углеродного материала. Для всех образцов среднее значение адсорбционной активности по МС превышает 300 мг/г, что свидетельствует об их активации при СВЧ-обработке в указанных режимах. Наиболее высокой адсорбционной активностью 349 мг/г обладают

образцы, выполненные из “крошки” пропитанного 5%-ной кислотой H_3PO_4 и высушенного хлопкового пуха, карбонизированные в окислительной среде CO_2 . Это, видимо, связано, во-первых, с тем, что в образцах, карбонизированных в среде CO_2 , максимальное содержание углерода и минимальное содержание примесей (по данным РФЛА). И, во-вторых, с обнаружением в данных образцах методами ПЭМ и РФА фуллереноподобных частиц, а именно фуллеренов C_{70} и многостенных углеродных нанотрубок, которые обладают высокой адсорбционной способностью.

Все электродные материалы, созданные на основе материалов, синтезированных микроволновым методом с использованием различных газовых сред (Ar , CO_2 , N_2), в ходе исследований их электрохимических свойств проявили себя как типичные двухслойные пористые электроды. Наилучшими характеристиками среди них обладают материалы, полученные с использованием газовой среды CO_2 .

Результаты исследования позволили сделать вывод о перспективности применения микроволн и хлопкового пуха в качестве прекурсора для получения высокоактивированного углеродного материала методом пиролизной карбонизации. Удалось установить оптимальный режим пиролитической микроволновой карбонизации для данного прекурсора, при котором изготовленные на их основе ячейки характеризуются наилучшими необходимыми параметрами.

Работа проведена в рамках государственного задания НИЦ “Курчатовский институт” в части рентгеновских и электронно-микроскопических исследований, в рамках задания Минобрнауки России FNER-2022-0002 в части получения углеродных образцов и электрохимических исследований. Электронно-микроскопические исследования и рентгенофазовый анализ проведены с использованием оборудования ЦКП “Структурная диагностика материалов” Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Савельева Ю.Р., Кряжов А.Н., Богомолов М.С. и др. // Химия растительного сырья. 2003. № 4. С. 61.
2. Yakout S., El-Deen G.S. // Arab. J. Chem. 2016. V. 9. P. 1155.
<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2011.12.002>
3. Kosheleva R.I., Mitropoulos A.C., Kyzas G.Z. // Environ. Chem. Lett. 2019. V. 17. P. 429.
<https://doi.org/10.1007/s10311-018-0817-5>
4. Yahya M.A., Al-Qodah Z., Ngah C.W.Z. // Renew. Sust. Energ. Rev. 2015. V. 46. P. 218.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.02.051>
5. Асадчиков В.Е., Дьячкова И.Г., Золотов Д.А. и др. // Кристаллография. 2022. Т. 67. № 4. С. 597.
<https://doi.org/10.31857/S002347612204004X>
6. Дьячкова И.Г., Золотов Д.А., Кумсков А.С. и др. // Успехи физ. наук. 2023. Т. 193. № 12. С. 1325.
<https://doi.org/10.3367/UFNr.2023.02.039323>
7. Villota E.M., Lei H., Qian M. et al. // ACS Sustainable Chem. Eng. 2018. V. 6. № 1. P. 1318.
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b03669>
8. Gopinath A., Kadirvelu K. // Environ. Chem. Lett. 2018. V. 16. P. 1137.
<https://doi.org/10.1007/s10311-018-0740-9>
9. ГОСТ 4453-74 “Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный: технические условия”: Государственный стандарт Союза ССР: дата введения 01.01.1976. М.: Издательство стандартов, 1993. 21 с.
10. Асадчиков В.Е., Бузмаков А.В., Дымыщев Ю.М. и др. Установка для топо-томографических исследований образцов. Пат. № 2674584 (Россия). 2018.
11. Gates-Rector S., Blanton T. // Powder Diffr. 2019. V. 34. № 4. P. 352.
<https://doi.org/10.1017/S0885715619000812>
12. Ardizzone S., Fregonara G., Trasatti S. // Electrochim. Acta. 1990. V. 35. № 1. P. 263.
[https://doi.org/10.1016/0013-4686\(90\)85068-X](https://doi.org/10.1016/0013-4686(90)85068-X)
13. Bartelmess J., Giordani S. // Beilstein J. Nanotechnol. 2014. V. 5. № 1. P. 1980.
<https://doi.org/10.3762/bjnano.5.207>
14. Zeiger M., Jäckel N., Mochalin V.N., Presser V. // J. Mater. Chem. A. 2016. V. 4. № 9. P. 3172.
<https://doi.org/10.1039/c5ta08295a>
15. Дьячкова И.Г., Золотов Д.А., Кумсков А.С. и др. // ЖТФ. 2024. Т. 94. № 6. С. 871.
<https://doi.org/10.61011/JTF.2024.06.58128.266-23>
16. Trucano P., Chen R. // Nature. 1975. V. 258. P. 136.
<https://doi.org/10.1038/258136a0>
17. Kratschmer W., Lamb L., Fostiropoulos K., Huffman D. // Nature. 1990. V. 347. P. 354.
<https://doi.org/10.1038/347354a0>
18. Rao G.N., Sastry V.S., Premila M. et al. // Powder Diffr. 1996. V. 11. № 1. P. 5.
<https://doi.org/10.1017/S0885715600008782>
19. Самонин В.В., Никонова В.Ю., Ким А.Н., Грун Н.А. // Изв. СПбГТИ (ТУ). 2010. № 8. С. 77.
20. Березкин В.И., Викторovsky И.В., Вуль А.Я. и др. // Физика и техника полупроводников. 2003. Т. 37. № 7. С. 802.
21. Fayos J. // J. Solid State Chem. 1999. V. 148. № 2. P. 278.
<https://doi.org/10.1006/jssc.1999.8448>
22. Correia S.F., Fu L., Dias L.M. et al. // Nanoscale Adv. 2023. V. 5. № 13. P. 3428.
<https://doi.org/10.1039/d3na00136a>

EFFECT OF DIFFERENT GASEOUS MEDIUMS IN THE PROCESS OF MICROWAVE PYROLYSIS CARBONIZATION OF CELLULOSE ON THE PROPERTIES OF THE OBTAINED ACTIVATED CARBON

I. G. Dyachkova^{a,*}, D. A. Zolotov^a, A. S. Kumskov^a, I. S. Volchkov^a,
E. V. Matveev^b, V. V. Berestov^b, V. E. Asadchikov^a

^a *Shubnikov Institute of Crystallography of Kurchatov Complex of Crystallography and Photonics of NRC
"Kurchatov Institute, Moscow 119333, Russia"*

^b *FSBSI "Research Institute of Advanced Materials and Technologies" Moscow, 105187, Russia*

^{*}*e-mail: sig74@mail.ru*

Abstract. A comparative study of the characteristics of high-molecular organic matter (cotton lint) subjected to pyrolytic carbonisation under conditions of high-intensity microwave radiation in various gaseous media (N₂, CO₂, Ar) has been conducted. The methods employed included the determination of adsorption activity through the use of a methylene blue indicator, X-ray fluorescence analysis, transmission electron microscopy with microanalysis, and X-ray phase analysis. Electrodes derived from carbon materials produced through microwave carbonisation with varying gases were constructed, and symmetric cells were assembled in accordance with the two-electrode configuration. The electrochemical properties were investigated using cyclic voltammetry and galvanostatic charge-discharge methods. The results demonstrated that the materials obtained using a CO₂ gaseous medium exhibited the most optimal characteristics.

УДК 539.219.1

ОСОБЕННОСТИ ТРЕХМЕРНОЙ РЕКОНСТРУКЦИИ СПИРАЛЕЙ ПО ДАННЫМ МАЛОУГЛОВОГО РЕНТГЕНОВСКОГО РАССЕЯНИЯ

© 2024 г. В. А. Григорьев^{1*}, П. В. Конарев¹, В. В. Волков¹¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ “Курчатовский институт”, Москва, Россия

*E-mail: vasilii.grigorev.1996@mail.ru

Поступила в редакцию 08.08.2024 г.

После доработки 12.09.2024 г.

Принята к публикации 18.09.2024 г.

Спиральные частицы представляют интерес из-за схожести с реальными наноструктурами, образующимися в процессах самоорганизации биополимеров (например каррагинанов, ДНК и пр.). С другой стороны, определение структурных параметров таких частиц по данным малоуглового рассеяния затруднено из-за плохой обусловленности обратной задачи. Это показывает практика применения известных программ моделирования шариковыми структурами. Рассмотрены модификация алгоритма поиска в ограниченной области пространства и поведение решений в зависимости от величин параметров целевой функции, отвечающих за связность структуры, типа взвешивания кривой интенсивности рассеяния, ширины углового диапазона данных. Для статистической оценки устойчивости решений применен режим последовательного поиска модели при варьировании величин вкладов штрафных членов. Определены эмпирические зависимости оптимальных значений параметров поиска в зависимости от параметров кривой распределения парных расстояний.

DOI: 10.31857/S0023476124060063, EDN: YNUDKD

ВВЕДЕНИЕ

Одним из незаменимых методов для получения информации о строении наночастиц (НЧ), размеры которых составляют от 10 до 5000 Å, является малоугловое рентгеновское рассеяние (МУРР) [1]. Этот неразрушающий метод позволяет получить такую информацию о НЧ, как форма, масса, радиус инерции, объем и максимальный размер. Расчет большинства характеристик НЧ доведен до автоматизма, однако до сих пор представляет интерес поиск трехмерной формы НЧ монодисперсной системы. Существует несколько способов представления трехмерной формы. Так, в [2, 3] использовали разложение плотности частицы на сферические гармоники с последующим поиском коэффициентов разложения с помощью численных методов. В [4] использовали метод машинного обучения для построения модели по данным МУРР. В большинстве методов поиска трехмерной формы используют шариковую модель НЧ, в которой структура представлена в виде набора однородных шариков, находящихся в узлах гексагональной решетки. Эти методы реализованы в наиболее популярных программах DAMMIN [5] и DAMMIF [6]. Основное различие программ в том, что в первой шариковая модель ограничена заданной областью,

обычно сферой с диаметром, равным максимальному размеру частицы, а во второй — область поиска не ограничена.

В упомянутых программах, использующих шариковые модели, применяется алгоритм поиска решения, известный как “имитация отжига” [7]. Алгоритм позволяет восстановить трехмерную форму большинства типов НЧ, однако не является универсальным, и остаются задачи, которые нельзя решить, используя только шариковые модели. Так, например, в [8] была попытка восстановления трехмерной формы спиральной частицы, которая не восстанавливалась с помощью DAMMIN и DAMMIF, с помощью модифицированного алгоритма. Этот подход подробно описан в [9]. Частично в [10] был проведен анализ алгоритма на предмет эффективности на примере спиралей с разным относительным шагом спирали.

Спирали как модели формы рассеивающих тел представляют собой интерес в связи со схожестью с реальными НЧ, например комплексом ι-каррагинана с катионным поверхностно-активным веществом (цетилпиридин хлоридом) [11, 12]. Спираль представляет собой пример частицы, форма которой восстанавливается крайне неустойчиво. Одна из причин этого — сильная корреляция парных

расстояний между точками в пространственной модели, соответствующих разным структурным элементам. Функция парных расстояний $p(r)$ представляет собой фурье-образ кривой интенсивности МУРР $I(s)$, определенный в прямом пространстве:

$$p(r) = \frac{1}{2\pi^2} \int_{s=0}^{\infty} sr \cdot I(s) \cdot \sin(sr) \cdot ds,$$

где s — модуль вектора рассеяния $|s| = \frac{4\pi \cdot \sin \theta}{\lambda}$, λ — длина волны излучения, θ — половина угла рассеяния, r — модуль расстояния, или длина отрезка, соединяющего два рассеивающих центра в структуре. Заметим, что в этой формуле для простоты не указан контраст рассеивающей плотности (в случае рентгеновских лучей — разность между электронной плотностью объекта и плотностью окружения — растворителя), который полагаем здесь равным единице. В случае спиралей одна и та же величина расстояния может описывать диаметр нити спирали, шаг спирали, внутренний диаметр. Соответственно, программе поиска сложно адекватно распределить такие отрезки в структуре, если их длины слабо различаются. Но неустойчивость восстановления модели остается довольно высокой и в случае существенного различия таких характеристических парных расстояний. Это связано с относительно низким пространственным разрешением модели из-за ограниченности доступного углового диапазона МУРР и сферическим усреднением интенсивности по ориентациям.

Тот факт, что форма спиралей с определенными геометрическими характеристиками плохо реконструируется с использованием базовых методов, подталкивает на поиск способа решения проблемы неустойчивости, которая связана не только с плохой обусловленностью задачи, но и с математической неоднозначностью (в пределах структурных инвариантов модели частиц должны иметь

одинаковый максимальный размер, радиус инерции, площадь поверхности, объем). Исследование новых алгоритмов трехмерной реконструкции НЧ должно позволить избежать неправильной интерпретации результатов расчетов. Для этой цели в настоящей работе были восстановлены модели спиралей с разным шагом спирали при большом количестве различных значений параметров модифицированного алгоритма “имитации отжига” [9] для установления эмпирической зависимости результатов восстановления от шага спирали.

МОДИФИЦИРОВАННЫЙ АЛГОРИТМ “ИМИТАЦИИ ОТЖИГА”

Основное отличие модифицированного алгоритма “имитации отжига”, заложенного в программе DAMMINV [9], от базового (DAMMIN [5]) в наличии режима перемежающихся в процессе поиска относительных весов штрафных членов целевой функции, отвечающих за компактность и связность модели, а также вклада невязки эксперимент—модель. Полная целевая функция имеет вид

$$\Phi(\mathbf{X}) = w_R R + w_D P_D + w_L P_L + w_C P_C, \quad (1)$$

где w_i и P_i — веса и штрафные коэффициенты, отвечающие за разрывность частицы (D), ее рыхлость (L) и отклонение центра масс частицы от центра области поиска (C). R — невязка между экспериментальной и модельной кривыми интенсивности рассеяния:

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

где $\xi = (\mathbf{I}_{\text{exp}} \mathbf{I}_{\text{mod}}) / \|\mathbf{I}_{\text{exp}}\|^2$ — шкалирующий множитель, $W(s)$ — весовая функция, применяемая к интенсивности рассеяния:

$$W(s) = \begin{cases} s^n, n = 0 : 4.0 \text{ если } s > s|_{\max[\mathbf{I}_{\text{exp}}(s) \cdot s^n]} \\ 0.5 \cdot \left\{ s^n + \frac{\max[\mathbf{I}_{\text{exp}}(s) \cdot s^n]}{\mathbf{I}_{\text{exp}}(s)} \right\} \text{ если } s \leq s|_{\max[\mathbf{I}_{\text{exp}}(s) \cdot s^n]} \end{cases}. \quad (3)$$

Взвешивание интенсивности необходимо для выравнивания вкладов в невязку от высоко- и малоинтенсивной частей кривой интенсивности независимо от оценки стандартного отклонения шумов измерений.

Режим перемежающихся весовых коэффициентов работает следующим образом. Целевая функция минимизируется с помощью алгоритма “имитации отжига”, как в программах DAMMIN [5] и DAMMIF [6]. После достижения минимума (1)

полученная модель сохраняется, затем температура (которая отвечает за “варьируемость” модели в процессе поиска) повышается в 5–10 раз. Вес, отвечающий за невязку, уменьшается в 10 раз. Последнее меняет рельеф целевой функции, и, как следствие, возникает ненулевой градиент функции, что провоцирует поиск нового глобального минимума. Кроме того, меняется акцент в сторону минимизации штрафных коэффициентов, отвечающих за разрывность, рыхлость частицы и т.д.

(формула (1)). При достижении нового минимума получается модель с лучшими “физическими” параметрами, но худшим значением невязки R (2) (обычно в 1.5–2.5 раза). На следующей итерации вес, отвечающий за невязку, устанавливают таким же, как на первой итерации, и процедура повторяется. Всего получается 10–15 моделей, каждая из которых соответствует минимуму целевой функции (1) и может рассматриваться как решение.

В алгоритме DAMMINV важен выбор значений весов, отвечающих за структурные параметры модели, поскольку в ходе работы алгоритма меняется вес невязки, а результат минимизации зависит от соотношения весов, отвечающих за физический смысл модели, и веса невязки w_R . Значительное влияние оказывает изменение весов, отвечающих за разрывность и рыхлость частицы. Эти параметры определяют вероятность качественного перехода из одной формы частицы в другую в процессе минимизации и, соответственно, возможность получения новой конфигурации частицы, отвечающей экспериментальным данным.

Для понимания того, как меняется результат восстановления формы частицы от веса ее разрывности и рыхлости, веса в настоящей работе меняли в широких пределах: $w_D = 0.0003$ – 0.96 , $w_L = 0.006$ – 3.84 . По умолчанию значения весов определяются в программе по эмпирической формуле, выведенной автором программы DAMMINV опытным путем:

$$w_i = 0.03 \cdot \left(\frac{a_i \cdot 10^4}{N} + 1.5 \right), \quad (4)$$

где $a_i = 1$ и 2 для $i = L$ и D соответственно, N – число узлов в области поиска.

Для тестирования алгоритма выбраны трехвитковые спирали с толщиной витков $d = 30$ Å, внешним диаметром $D = 100$ Å и различным шагом спирали $h = 45, 50, 55$ и 60 Å (модели I, II, III, IV на рис. 1). Спирали с заданными толщиной и

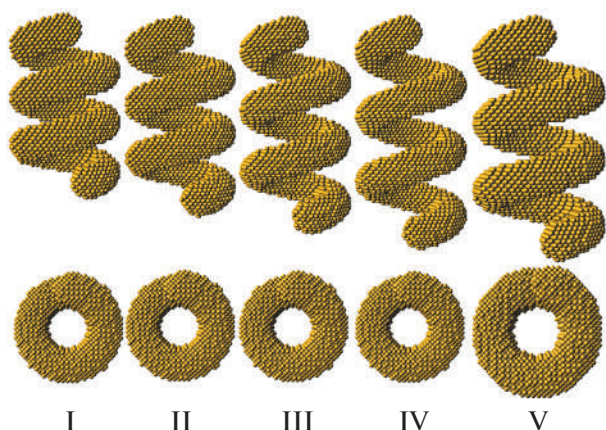


Рис. 1. Теоретические модели спиралей: сверху – вид сбоку, снизу – вид сверху. Шаг спирали (слева направо): 45, 50, 55 и 60 Å при диаметре 100 и 62 Å при диаметре 120 Å.

количеством витков были предварительно отобраны опытным путем как наиболее сложные для восстановления с помощью базового алгоритма “имитации отжига”.

Кроме весов варьировали степень весовой функции (формула (3)): $n = 1.5$ и 2.0 , а также угловой диапазон данных, представленный числом шенноновских каналов [13]: $N_{sh} = 20$ и 28 ($N_{sh} = s_{\max} D_{\max} / \pi$, $s_{\max}$ – максимальное значение модуля вектора рассеяния, $D_{\max}$ – максимальный размер частицы). Эти значения отобраны как наиболее оптимальные согласно [10].

Качество восстанавливаемых частиц оценивали с помощью параметра пространственной корреляции NSD, вычисленного с помощью программы SUPCOMB [14], который показывает сходство двух моделей, предварительно ориентированных до достижения максимального перекрытия объемов. При $NSD = 0$ частицы идентичны, при $NSD \geq 1$ – существенно различаются по структуре. В настоящей работе восстановленные модели сравнивали с теоретическими, которые также представляют собой шариковые модели, но с меньшим (~ 2 раза) радиусом шариков. В этом случае для идеально восстановленной спирали NSD отлично от нуля и приблизительно равно 0.45.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящей работе программа DAMMINV выдавала пять–семь структур в одном расчете, для каждой модели рассчитан параметр NSD. Всего было проведено 2240 расчетов, в каждом из которых получено от пяти до семи моделей. Термин “расчет” далее рассматривается как результат запуска программы DAMMINV для конкретной уникальной комбинации значений параметров N_{sh} , n , w_D , w_L и шага спирали. Для того чтобы определить, какую оценку качества расчета использовать, сначала значения NSD в группах расчетов из пяти–семи моделей были отсортированы в порядке возрастания, затем внутри каждой группы NSD было усреднено между моделями в разных расчетах так, чтобы получить общее представление о возрастании NSD в группе. Для наглядности на рис. 2 показано, как возрастает NSD в среднем в каждой группе расчетов из пяти и семи моделей. Поскольку NSD возрастает от модели к модели (которые в каждом расчете были отсортированы в порядке возрастания невязки R), то среднее значение NSD не может быть взято в качестве оценки расчета. Средние значения (горизонтальные линии) также достаточно близки к медианному (разница 1%), поэтому медианное значение также не может рассматриваться как оценка качества расчета. Минимальное значение не было взято из-за его вероятной принадлежности к статистическому выбросу. Таким образом, в качестве оценки качества расчета был выбран

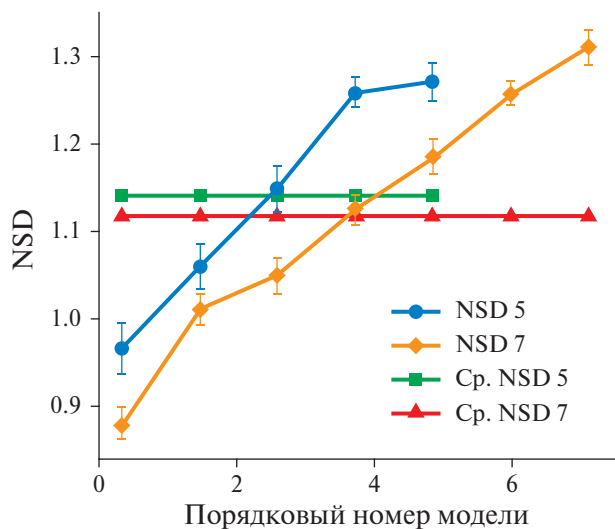


Рис. 2. Усредненные по расчетам отсортированные значения NSD для групп расчетов, состоящих из пяти и семи моделей, и их средние значения (горизонтальные линии).

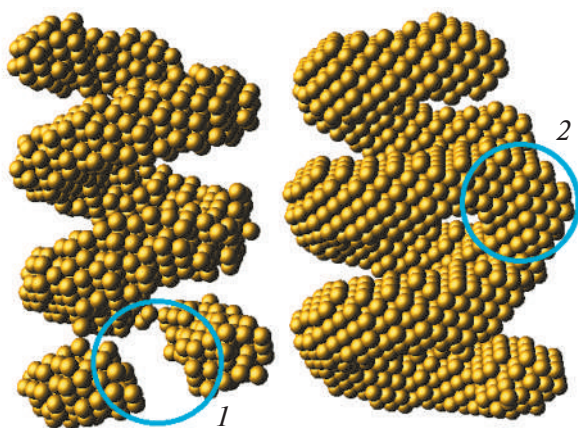


Рис. 3. Примеры найденных структур с дефектом типа “разрыв” (1) и типа “соединение” (2).

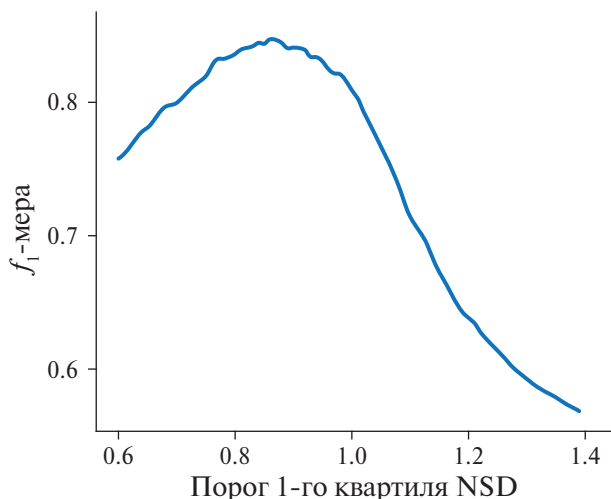


Рис. 4. Оценка f_1 -мера в зависимости от порогового значения 1-го квартиля NSD.

1-й квартиль (0.25-квантиль) NSD как наиболее компромиссный.

Для простоты анализа оценки качества расчета были дополнительно конвертированы в бинарную форму на основе значений 1-го квартиля NSD. Для определения разделяющего (порогового) значения 1-го квартиля был принят следующий алгоритм. Условно примем за хорошую модель такую, которая имеет не более одного дефекта. В случае спирали дефектами назовем разрыв в спиральном витке и межвитковое соединение (рис. 3). При одном подобном дефекте спираль все еще удастся идентифицировать, и это не накладывает жестких ограничений на значение NSD. Анализ форм полученных спиралей показывает, что при значении $NSD < 0.54$ решения имеют не более одного дефекта. Очевидно, что если 1-й квартиль NSD также меньше 0.54, то в расчете есть хорошие модели. Однако при таком пороговом значении не учитывается некоторая часть расчетов с хорошими решениями. В то же время при увеличении порогового значения будут учитываться расчеты, в которых все модели плохие (минимальное $NSD > 0.54$). Таким образом, необходимо выбрать такое пороговое значение 1-го квартиля Q , которое оптимально разделяет расчеты с хорошими и плохими моделями. Для данной задачи бинарной классификации выбрана оценка f_1 -мера [15]:

$$f_1 = \frac{2 \cdot TP}{2 \cdot TP + FP + FN},$$

где TP , FP , FN — количество истинно положительных, ложноположительных и ложноотрицательных результатов соответственно. В настоящей работе положительные расчеты (результаты запусков) содержат не менее одной хорошей модели, отрицательные — ни одной хорошей модели. Введение порогового значения Q разбивает положительные расчеты на истинно положительные и ложноотрицательные, а отрицательные расчеты — на истинно отрицательные и ложноположительные. В данном случае TP — количество расчетов, в которых минимальное $NSD < 0.54$ и 1-й квартиль $NSD < Q$, FP — количество расчетов, в которых минимальное $NSD > 0.54$ и 1-й квартиль $NSD < Q$, FN — количество расчетов, в которых минимальное $NSD < 0.54$ и 1-й квартиль $NSD > Q$. Метрика f_1 -мера используется для оценки качества классификации данных, классы которых не сбалансированы и ошибки первого и второго рода имеют схожую важность. В этом случае важно минимизировать количество как ложноположительных результатов, так и ложноотрицательных. При идеальной классификации $f_1 = 1$, при невозможности классифицировать данные $f_1 = 0$. При оптимальном разделении расчетов f_1 -мера максимальна и равна 0.85 при пороговом значении $Q = 0.86$ (рис. 4). При таком пороговом значении точность, определяемая

как $TP/(TP + FP)$, равна 0.9. Это означает, что случайно выбранный расчет из отобранных с помощью 1-го квартиля как положительный с вероятностью 90% действительно окажется положительным, что является приемлемым результатом. Таким образом, расчеты с 1-м квартилем $NSD < 0.86$ приняты в качестве положительных, все остальные — в качестве отрицательных. На рис. 5 показаны двумерные графики оценки расчетов P в зависимости от различных параметров алгоритма. Положительные оценки расчетов помечены единицами, отрицательные — нулями. Значения оценки в промежуточных координатах получены с помощью линейной интерполяции по обеим осям. Из-за широкого диапазона значений весов графики построены по логарифмической шкале. Веса дополнительно

увеличены для смещения значений логарифма в сторону положительных для удобства восприятия графиков.

Из рис. 5 видно, что чем меньше шаг спирали, тем меньше области положительных расчетов (черный цвет). Для структуры I при $N_{sh} = 20$ отсутствуют положительные расчеты в рамках принятой обработки расчетов. Для этой же структуры при $N_{sh} = 28$ есть несколько обособленных областей положительных расчетов, которые, однако, могут являться результатом случайных выбросов в работе алгоритма.

Выбор оптимального значения степени весовой функции (3) и числа шенноновских каналов (т.е. максимального значения угла измерения)

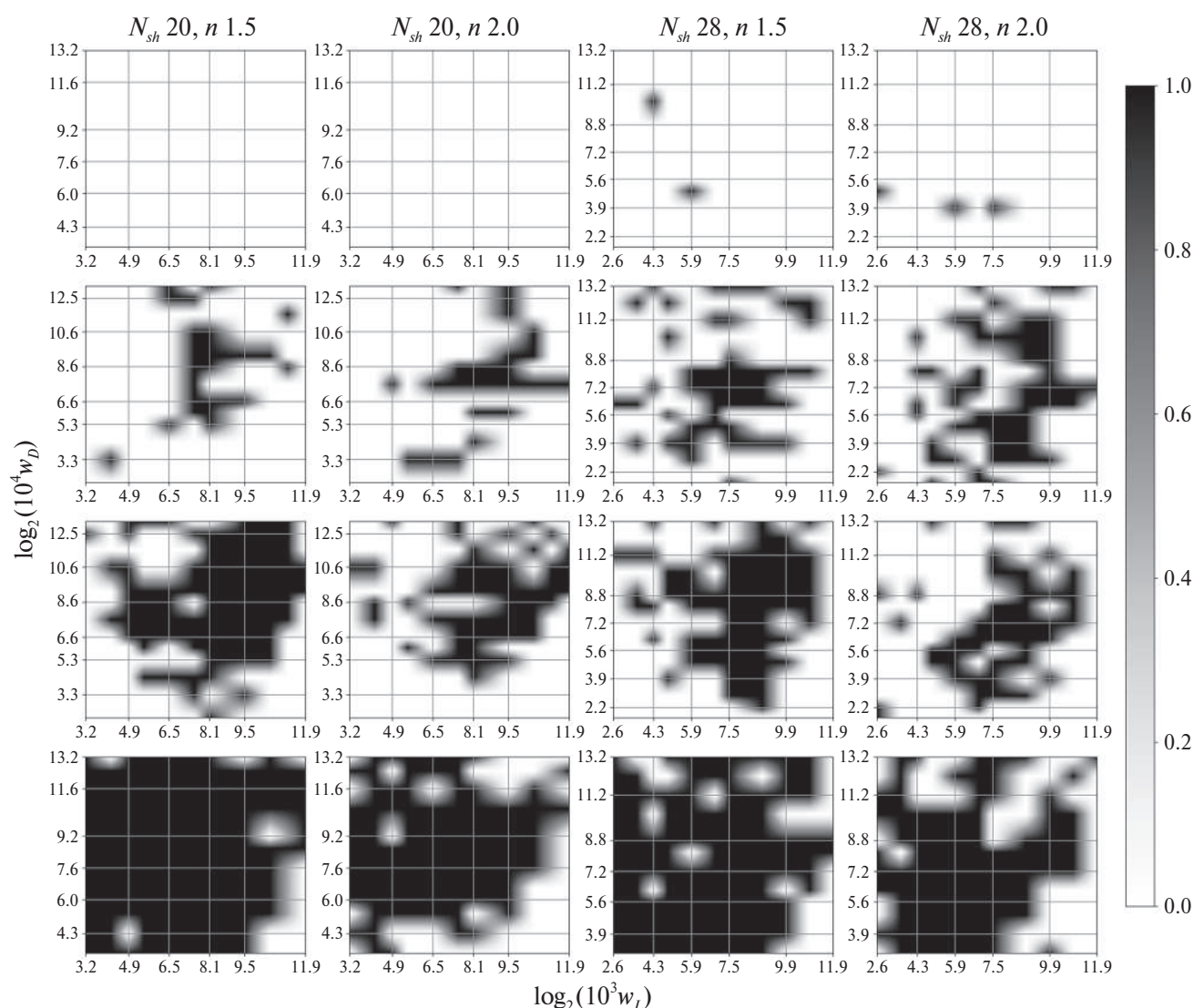


Рис. 5. Значения оценки расчетов в зависимости от различных значений параметров алгоритма для моделей I, II, III и IV (сверху вниз). По оси абсцисс отложены логарифмы весов штрафов за разрыв структуры, по горизонтали — за ее рыхлость. Черный цвет отмечает области успешного поиска.

неоднозначен в рамках используемых в настоящей работе значений, и зависит от выбора веса штрафов за разрывность и рыхлость модели.

Для того чтобы определить оптимальные значения штрафных параметров w_D , w_L для каждой спирали, принято допущение, что эти значения находятся в одном конечном диапазоне. Оптимальные значения определяли путем аппроксимации оценки расчетов прямоугольным двумерным окном сканирования вида

$$P = \begin{cases} 1, & \text{если } |w_D - w_D^0| \leq \Delta w_D \text{ и } |w_L - w_L^0| \leq \Delta w_L \\ 0 & \text{в противном случае,} \end{cases}$$

где (w_L^0, w_D^0) — координаты центра окна, Δw_D , Δw_L — половины сторон окна. На рис. 6 показаны результаты аппроксимации.

Как было отмечено, для функции парных расстояний $p(r)$ спиралей характерна сильная корреляция, что приводит к появлению нескольких пиков, соответствующих различным структурным элементам спирали (рис. 7). Поэтому для обобщения данных статистического анализа расчетов были построены зависимости оптимальных значений весов, определенных в результате аппроксимации, от разрешения пиков кривой $p(r)$. Функции парных расстояний были вычислены в программе GNOM [16]. В настоящей работе взято разрешение R второго и третьего пиков ($r \approx 68$ и $107 \text{ \AA}$):

$$R = \frac{\Delta r}{a_l + a_r}, \quad (5)$$

где Δr — расстояние между пиками, a_l , a_r — полуширины второго пика с левой стороны и третьего пика с правой стороны соответственно. Для структуры I

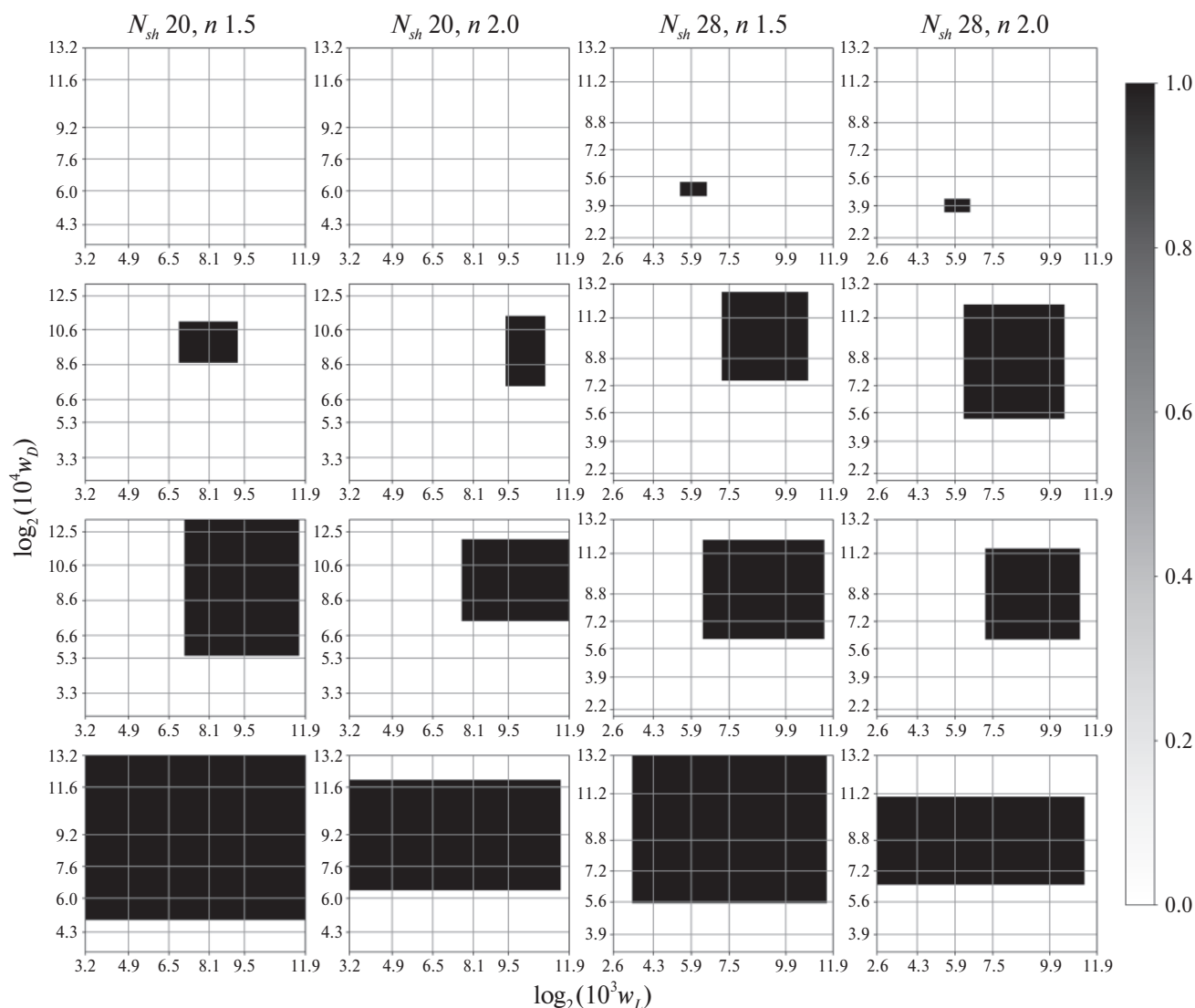


Рис. 6. Аппроксимации оценки расчетов для моделей I, II, III и IV (сверху вниз).

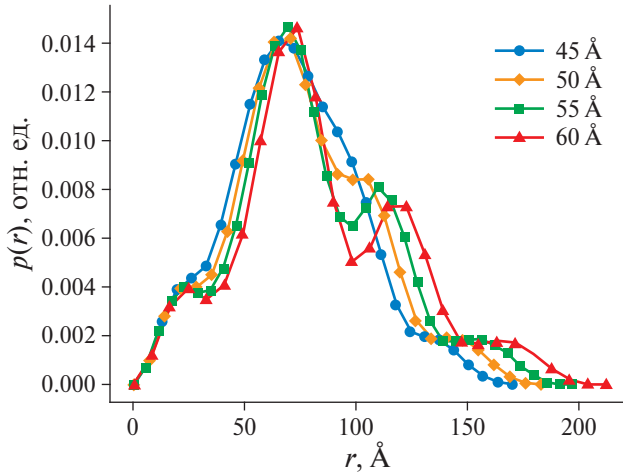


Рис. 7. Графики функций парных расстояний для спиралей с шагом $h = 45, 50, 55$ и $60 \text{ \AA}$ (модели I, II, III, IV рис. 1).

(рис. 1) положение и полуширина третьего пика определены из линейной аппроксимации положений и полуширин для других спиралей. Это оправдано, поскольку коэффициент линейной корреляции между шагом спирали и положением третьего пика составляет 0.998, а между шагом спирали и полушириной третьего пика — 0.996. На рис. 8 отображены зависимости координат центра окна сканирования от величины разрешения пиков R для разных значений степени весовой функции и числа шенноновских каналов. Более полная статистика результатов представлена в табл. 1.

Рассмотрим результаты для структур II, III и IV. Оптимальный диапазон веса штрафа за разрывность модели меняется немонотонно в зависимости

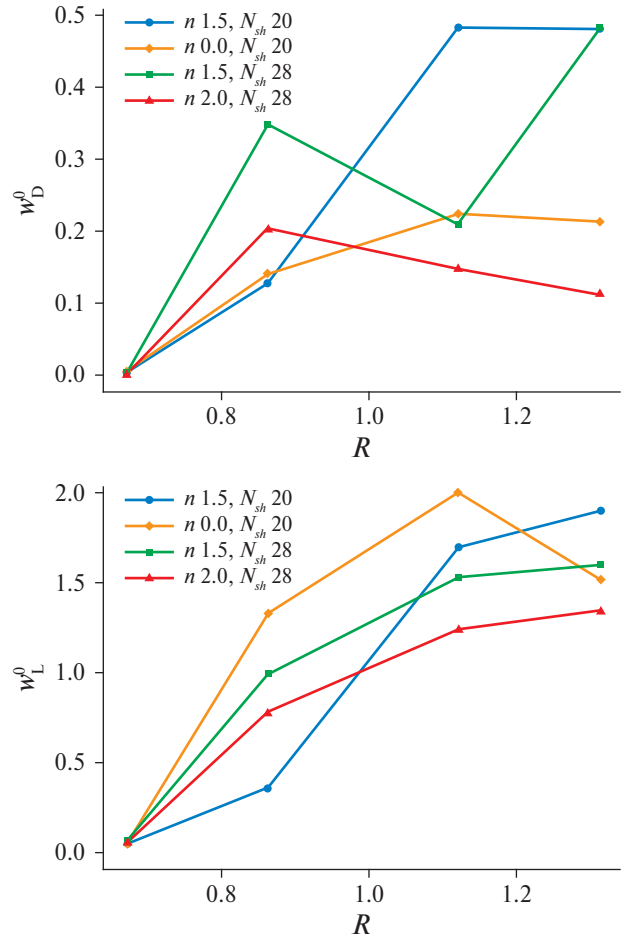


Рис. 8. Оптимальные значения весов штрафов за рыхлость (w_L) и разрывность (w_D) частицы в зависимости от разрешения пиков R на кривой $p(r)$ для различных пар значений степени весовой функции (3) n и числа шенноновских каналов N_{sh} .

Таблица 1. Статистика результатов аппроксимации оценки расчетов из рис. 6

Разрешение 2-го и 3-го пиков на кривой $p(r)$	Степень весовой функции n (уравнение 2)	Число шенноновских каналов, N_{sh}	Оптимальный интервал веса разрывности частицы Δw_D	Оптимальный интервал веса рыхлости частицы Δw_L
0.86	1.5	20	0.128 ± 0.086	0.36 ± 0.24
1.12	1.5	20	0.483 ± 0.478	1.69 ± 1.55
1.31	1.5	20	0.481 ± 0.478	1.89 ± 1.88
0.86	2	20	0.141 ± 0.124	1.32 ± 0.66
1.12	2	20	0.225 ± 0.208	2.00 ± 1.79
1.31	2	20	0.213 ± 0.204	1.52 ± 1.51
0.67	1.5	28	0.003 ± 0.001	0.07 ± 0.03
0.86	1.5	28	0.348 ± 0.330	0.99 ± 0.84
1.12	1.5	28	0.210 ± 0.203	1.53 ± 1.44
1.31	1.5	28	0.483 ± 0.478	1.59 ± 1.58
0.67	2	28	0.002 ± 0.001	0.07 ± 0.02
0.86	2	28	0.205 ± 0.201	0.78 ± 0.70
1.12	2	28	0.148 ± 0.141	1.24 ± 1.09
1.31	2	28	0.111 ± 0.103	1.34 ± 1.33

от разрешения R и зависит от конкретной пары значений n и N_{sh} . При $n = 2.0$ изменения веса более плавные, при $n = 1.5$ — резкие. Это может указывать на взаимосвязь веса штрафа за разрывность частицы и степени весовой функции в отношении данных структур — при $n = 1.5$ оптимальное значение веса становится более чувствительным к изменениям в структуре. Оптимальный интервал значений веса штрафа за рыхлость частицы постепенно увеличивается с ростом разрешения R для всех пар значений n и N_{sh} . Это может быть связано с тем, что при меньшем шаге спирали компактификация формы частицы при поиске может происходить путем наикратчайшего соединения соседних витков, что приводит к неправильной структуре. По этой причине при меньших R ограничения на оптимальный диапазон веса штрафа за рыхлость частицы оказываются более жесткими.

Частичное или полное отсутствие оптимального диапазона весов для структуры I свидетельствует о нестабильности структуры, которая, вероятно, связана с близостью длин отрезков, соединяющих различные структурные части спирали. Поскольку веса варьировались в диапазоне, гораздо большем, чем обычно используется на практике, вероятно, оптимальный диапазон весов может быть найден при других значениях n и N_{sh} , не использованных в настоящей работе, либо при использовании иных подходов. Другой причиной разброса решений при восстановлении формы спирали может являться излишняя плотность расположения шариков. Для структуры I кратчайшее расстояние между витками равно $15 \text{ \AA}$, что приблизительно равно двум — трем шарикам при радиусе шариков $3.5 \text{ \AA}$. В таких условиях минимизация рыхлости вряд ли сможет способствовать реконструкции спирали. Причина в том, что поверхностные атомы, имея небольшое число контактов, вносят вклад в оценку рыхлости и поэтому наиболее выгодной с точки зрения штрафа за рыхлость может являться структура со слипшимися витками, которая имеет меньшую удельную площадь поверхности. Кроме того, слипание витков наиболее выгодно с точки зрения штрафа за разрывность частицы. В случае истинности данной причины необходимо уменьшение радиуса шариков до минимально возможного, при котором структурный фактор их упаковки еще не влияет на форму кривой рассеяния.

Хотя приведенные выше рассуждения характерны для спиралей, подобные рассуждения можно провести для любых частиц, обладающих следующим свойством: отрезки одной и той же длины, концы которых принадлежат объему частицы, лежат как внутри частицы, так и могут пересекать пустое пространство. В случае со спиралями это отрезки, лежащие внутри одного витка, и отрезки, соединяющие соседние витки. В зависимости от величины весов штрафных членов в (1) в

формируемой структуре частицы может преобладать количество тех или иных отрезков. Другим необходимым условием является наличие двух и более пиков на кривой $p(r)$, указывающих на преобладание двух и более средних длин отрезков.

Для проверки эффективности полученной эмпирической зависимости весов штрафов за разрывность и рыхлость частицы от разрешения пиков на кривой $p(r)$ была выбрана трехвитковая спираль с шагом $62 \text{ \AA}$, толщиной витков $35 \text{ \AA}$ и внешним диаметром $120 \text{ \AA}$ (структура V на рис. 1). Разрешение пиков на кривой $p(r)$ для этой спирали $R = 1.04$. Это значение находится приблизительно посередине между значениями разрешения для структур II и III. Было выбрано по три значения весов рыхлости и разрывности модели: среднее оптимальное, больше и меньше среднего оптимального на величину разброса оптимальных значений. Расчеты повторены $k = 8$ раз, обработаны аналогично основной выборке и усреднены. Средние значения оценки расчетов $P_{cp} = \sum_{i=1}^k P_i / k$ отображены на рис. 9. Точность валидации оценивали по формулам

$$A = \frac{\sum_i E(P_i, P_i^0) w_i}{\sum_i w_i} \quad (6a)$$

$$E(P_i, P_i^0) = \begin{cases} 1, & \text{если } P_i = P_i^0 \\ 0, & \text{если } P_i \neq P_i^0 \end{cases} \quad (6b)$$

где P_i, P_i^0 — реальное и идеальное значения оценки i -го расчета, w_i — вес i -го расчета ($w_i = 8$ для центральной ячейки, $w_i = 1$ для остальных) (рис. 9). Вес для центральной ячейки подобран так, чтобы сбалансировать вклад отклонений результатов каждой ячейки. Точность A фактически отражает взвешенную долю правильных ответов. Для степени весовой функции (3) $n = 1.5$ и $N_{sh} = 20$ точность равна 0.844 , для $n = 2.0$ и $N_{sh} = 20$ — 0.766 , для $n = 1.5$ и $N_{sh} = 28$ — 0.680 , для $n = 2.0$ и $N_{sh} = 28$ — 0.930 , что является хорошим результатом. Усредненные оценки в центральных ячейках на рис. 9 оказываются меньше единицы и в нецентральных — больше нуля, так как алгоритм минимизации (“имитации отжига”) имеет стохастический характер. На рис. 10 показаны типичные восстановленные модели спирали V для центральной и правой верхней ячеек из рис. 9. Типичные модели из правых верхних ячеек оказываются плохо восстановленными, что является ожидаемым, поскольку эти ячейки соответствуют неоптимальным весам, тогда как для центральных ячеек восстановленные модели близки к модели идеальной спирали.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проведен анализ результатов восстановления трехмерной формы спиральной

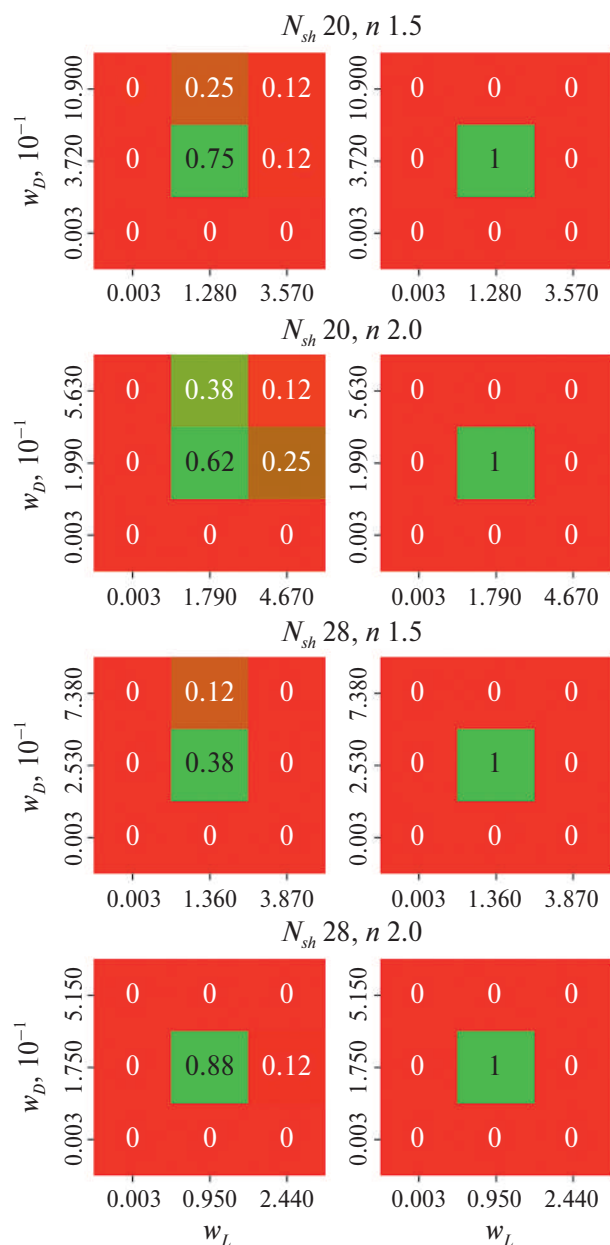


Рис. 9. Усредненные значения оценки расчетов для тестовой модели V. Слева – реальный результат, справа – идеальный.

трехвитковой частицы по данным МУРР с помощью модифицированного алгоритма “имитации отжига”. По результатам статистической обработки наборов решений определена взаимосвязь между качеством восстановления структуры, параметрами алгоритма поиска и разрешением двух пиков на кривой функции парных расстояний $p(r)$. Установлены эмпирические зависимости оптимальных значений весов штрафов за разрывность и рыхлость моделей от параметров кривой распределения $p(r)$ для двух разных значений степени весовой функции, применяемой к кривой

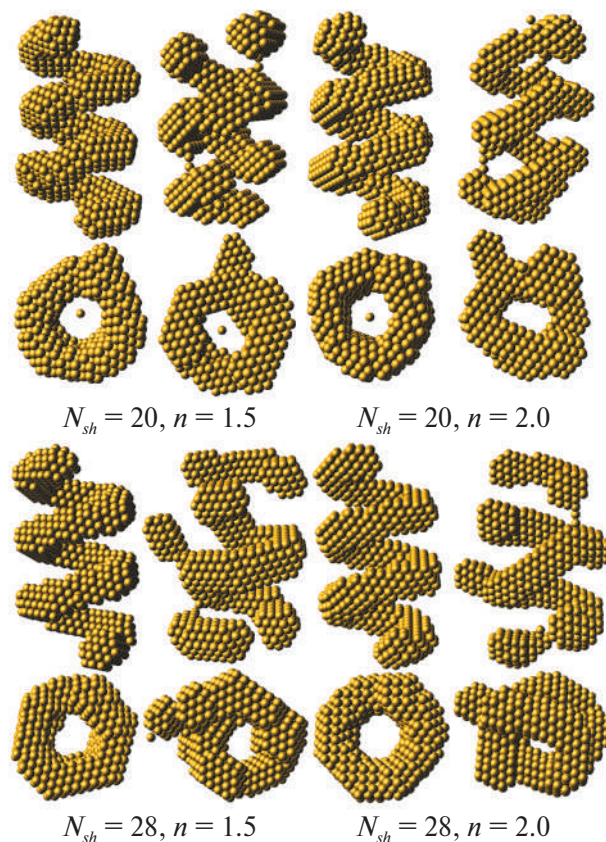


Рис. 10. Типичные восстановленные тестовые модели V для центральной (столбцы 1, 3) и правой верхней (столбцы 2, 4) ячеек из рис. 9.

интенсивности рассеяния, и двух значений числа шенноновских каналов. Предсказаны оптимальные параметры алгоритма поиска, на основании которых реконструирована трехмерная форма спирали с характеристиками, отличными от характеристик спиралей, использованных для статистического исследования. Результаты реконструкции тестовой спирали соответствуют результатам статистического исследования, что указывает на корректность полученных эмпирических зависимостей и возможность их практического применения.

Предложенная стратегия для алгоритма поиска может быть применена и к другим структурам (не обязательно спиральям), если функции парных расстояний для них имеют два и более максимумов либо один максимум с наличием точки перегиба. В последнем случае можно провести аппроксимацию функции парных расстояний суммой двух гауссовских функций для оценки их относительной полуширины. Далее необходимо выбрать значения степени весовой функции для интенсивности рассеяния и числа шенноновских каналов, при этом можно руководствоваться значениями, приведенным в табл. 1. После этого следует, также руководствуясь значениями в таблице,

оценить оптимальный диапазон штрафных весов за рыхлость и разрывность частицы. Если используемый экспериментальный угловой диапазон кривой рассеяния меньше 20 или больше 28 шенновских каналов, то потребуются дополнительно экстраполировать значения весов на имеющееся число каналов. Из полученных диапазонов значений весов штрафов за рыхлость и разрывность частицы при проведении восстановления формы рекомендуется выбирать их центральные значения и значения на расстоянии четверти длины диапазона от границ интервала.

Работа выполнена в рамках государственного задания НИЦ “Курчатовский институт”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Свергун Д.И., Фейгин Л.А. Рентгеновское и малоугловое рассеяние. М.: Наука, 1986. 280 с.
2. Svergun D.I., Stuhrmann H.B. // *Acta Cryst. A*. 1991. V. 47. P. 736.
<https://doi.org/10.1107/S0108767391006414>
3. Svergun D.I., Volkov V.V., Kozin M.B. et al. // *Acta Cryst. A*. 1996. V. 52. P. 419.
<https://doi.org/10.1107/S0108767396000177>
4. He H., Liu C., Liu H. // *iScience*. 2020. V. 23. 100906.
5. Svergun D.I. // *Biophys J*. 1999. V. 78. P. 2879.
[https://doi.org/10.1016/S00063495\(99\)77443-6](https://doi.org/10.1016/S00063495(99)77443-6)
6. Franke D., Svergun D.I. // *J. Appl. Cryst.* 2009. V. 42. P. 342.
<https://doi.org/10.1107/S0021889809000338>
7. Kirkpatrick S., Gelatt C.D., Vecchi M.P. // *Science*. 1983. V. 220. P. 671.
<https://doi.org/10.1126/science.220.4598.671>
8. Григорьев В.А., Конарев П.В., Волков В.В. // *Кристаллография*. 2023. Т. 68. С. 941.
<https://doi.org/10.31857/S0023476123600295>
9. Волков В.В. // *Кристаллография*. 2021. Т. 66. С. 793.
<https://doi.org/10.31857/S0023476121050234>
10. Григорьев В.А., Конарев П.В., Волков В.В. // *Успехи в химии и химической технологии*. 2022. Т. 36. С. 53
11. Rees D.A. *Polysaccharides Shapes*. London: Chapman and Hall, 1977. 80 p.
12. Shtykova E.V., Volkov V.V., Konarev P.V. et al. // *J. Appl. Cryst.* 2003. V. 36. P. 669.
<https://doi.org/10.1107/S0021889803006198>
13. Shannon C.E., Weaver W. *The Mathematical Theory of Communication*. University of Illinois Press, 1949. 125 p.
14. Kozin M., Svergun D. // *J. Appl. Cryst.* 2001. V. 34. P. 33.
<https://doi.org/10.1107/S0021889800014126>
15. Taha A.A., Hanbury A. // *BMC Med Imaging*. 2015. V. 15. P. 29.
<https://doi.org/10.1186/s12880-015-0068-x>
16. Svergun D.I. // *J. Appl. Cryst.* 1992. V. 25. P. 495.

FEATURES OF THREE-DIMENSIONAL RECONSTRUCTION OF SPIRALS BASED ON SMALL-ANGLE X-RAY SCATTERING DATA

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

Shubnikov Institute of Crystallography of Kurchatov Complex of Crystallography and Photonics of NRC “Kurchatov Institute”, Moscow 119333, Russia

**e-mail: vasilii.grigorev.1996@mail.ru*

Abstract. The interest in spiral particles lies in their resemblance to authentic nanostructures that emerge through the self-organisation of biopolymers (such as carrageenans, DNA, and so forth). Conversely, the determination of the structural parameters of such particles based on small-angle scattering data is challenging due to the lack of conditioning in the inverse problem. This is demonstrated by the utilisation of established bead structure modelling software. This paper considers a modification of the search algorithm in a limited area of space and the behaviour of solutions depending on the values of the parameters of the objective function responsible for the connectivity and looseness of the structure, the type of weighing of the scattering intensity curve, and the width of the angular range of data. In order to statistically assess the stability of the solutions, a sequential model search mode was applied, with varying amounts of contributions of penalty terms. The empirical dependences of the optimal values of the search parameters with respect to the parameters of the distribution curve of paired distances were determined.

УДК 548.73

БЕЛОК С НЕИЗВЕСТНОЙ ФУНКЦИЕЙ ИЗ БАКТЕРИИ *VARIOVORAX PARADOXUS* СПОСОБЕН ОБРАЗОВЫВАТЬ ОСНОВАНИЕ ШИФФА С МОЛЕКУЛОЙ PLP ПРИ АМИНОКИСЛОТНОЙ ЗАМЕНЕ N174K

© 2024 г. И. О. Илясов¹, М. Е. Миняев², Т. В. Ракитина³, А. К. Бакунова¹,
В. О. Попов¹, Е. Ю. Безсуднова¹, К. М. Бойко^{1,*}

¹Федеральный исследовательский центр “Фундаментальные основы биотехнологии” РАН, Москва, Россия

²Институт органической химии РАН, Москва, Россия

³Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

*E-mail: kmb@inbi.ras.ru

Поступила в редакцию 24.08.2024 г.

После доработки 24.08.2024 г.

Принята к публикации 12.09.2024 г.

Пиридоксаль-5'-фосфат (PLP)-зависимые ферменты являются одной из наиболее широко представленных групп ферментов в организме, где выполняют более 150 различных каталитических функций. На основании трехмерной структуры представители этой группы подразделяются на семь (I–VII) различных типов укладки. Связывание кофактора у этих ферментов происходит за счет образования основания Шиффа с консервативным остатком лизина, находящимся в активном центре. Недавно обнаруженный нами белок из бактерии *Variovorax paradoxus* (VAPA), относящийся по структуре к IV типу укладки и имеющий значительное структурное сходство с трансаминазами, содержит остаток аспарагина в положении каталитического лизина у трансаминаз IV типа укладки и, как следствие, не может образовывать основание Шиффа с PLP и не имеет аминотрансферазной активности. В работе получена мутантная форма белка VAPA с заменой N174K и установлена ее пространственная структура. Анализ полученных данных показал, что введенная мутация восстанавливает способность VAPA образовывать основание Шиффа с кофактором.

DOI: 10.31857/S0023476124060075, EDN: YNTZPU

ВВЕДЕНИЕ

Большинство известных ферментов с уникальной активностью произошло из ранее существовавших ферментов с другой функцией, относящихся к тому же типу пространственной укладки [1]. В качестве примера можно привести пиридоксаль-5'-фосфат (PLP)-зависимые ферменты, представители которых, относящиеся к одному из семи (I–VII) типов пространственной укладки, могут катализировать различные типы реакций, несмотря на структурную гомологию [2, 3].

К суперсемейству PLP-зависимых ферментов IV типа укладки относятся 4-амино-4-дезоксигоризматлазы (ЕС 4.1.3.38) и трансаминазы трех канонических семейств, а именно трансаминазы D-аминокислот (ЕС 2.6.1.21), трансаминазы разветвленных L-аминокислот (ЕС 2.6.1.42), (R)-амин:пируваттрансаминазы (ЕС 2.6.1.X) [3–6]. К данному суперсемейству был ранее отнесен

белок VAPA, ген которого обнаружен в геноме β-протеобактерии *Variovorax paradoxus* штамма В4 при биоинформатическом поиске PLP-зависимых трансаминаз [1]. Отличительной особенностью данного белка являлась замена в его аминокислотной последовательности консервативного у PLP-зависимых ферментов каталитического остатка лизина на аспарагин (N174 по нумерации VAPA). Остаток лизина необходим для образования основания Шиффа с PLP и проведения каталитического цикла у большинства известных PLP-зависимых ферментов [1, 7], исключения крайне редки [8]. Проведенный ранее структурный анализ показал, что помимо высокого уровня сходства по первичной последовательности с PLP-зависимыми трансаминазами IV типа VAPA имеет с ними значительное сходство по трехмерной структуре [1]. Более того, согласно структурным данным, VAPA сохранил в кристалле способность связывать PLP без образования основания Шиффа [1]. Тем не менее

Таблица 1. Кристаллографические данные и параметры съемки кристалла варианта VAPA^{N174K}

Пр. гр.	<i>I</i> 121
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å	94.25, 87.34, 104.65
α , β , γ , град	90.00, 99.45, 90.00
λ , Å	1.54
<i>T</i> , К	100
Диапазон разрешений, Å	21.81–2.20 (2.27–2.20)
Число уникальных рефлексов	42508 (3658)
Полнота набора, %	99.8 (99.6)
Повторяемость	13.3 (13.8)
<i>I</i> / σ (<i>I</i>)	11.7 (1.90)
<i>R</i> _{meas} , %	23 (143)
CC1/2, %	100 (85)

Примечание. В скобках приведены значения для данных высокого разрешения.

оставался открытым вопрос о способности белка связывать кофактор при наличии лизина в его консервативном положении в предполагаемом активном центре.

Для решения поставленной задачи в настоящей работе получили структуру мутантного варианта белка (VAPA^{N174K}), имеющую остаток лизина в позиции, соответствующей каталитическому лизину функциональных PLP-зависимых трансаминаз. Проведенный сравнительный структурный анализ показал, что остаток лизина в варианте VAPA^{N174K} способен образовывать основание Шиффа с PLP по типу трансаминаз, а также выявил уникальные по отношению к классическим трансаминазам остатки, координирующие кофактор в активном центре белка.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Очистка и выделение белка. Получение кристаллов холофермента. Очистку и выделение белка VAPA^{N174K} проводили по протоколу, описанному ранее [1]. Для хранения и кристаллизации в очищенный раствор VAPA^{N174K} добавляли 1 мМ PLP.

Для поиска начальных условий кристаллизации был проведен скрининг условий с использованием роботизированной системы кристаллизации Rigaku (USA) и коммерческого набора PegIon HT (HamptonResearch, USA). Концентрация белка составила 20 мг/мл, кристаллизационный скрининг проводили методом газовой диффузии (вариант “сидячая капля”). Для улучшения качества и размера полученных кристаллов была проведена оптимизация условий с использованием метода газовой диффузии (вариант “висячая капля”). Кристаллы, пригодные для рентгеноструктурного

Таблица 2. Данные уточнения структуры варианта VAPA^{N174K}

<i>R</i> _{fact} , %	21.2
<i>R</i> _{free} , %	27.1
Общий <i>B</i> -фактор, Å ²	38.79
Средний <i>B</i> -фактор по белку, Å ²	41.85
Средний <i>B</i> -фактор по растворителю, Å ²	29.59
Число неводородных атомов	
Белок	6773
Лиганды	1
Растворитель	203
Всего	6977
Среднеквадратичные отклонения	
RMSD связей	0.014
RMSD углов	2.245
График Рамачандрана	
Наиболее благоприятные, %	97.9
Допустимые, %	2.0
Код PDB	9J32

эксперимента, росли в течение двух недель в следующих условиях: 12% *v/v* Tacsimate, pH 7.0, 16% Polyethylene glycol 3.350 при температуре 288 К.

Рентгеноструктурное исследование VAPA^{N174K} проводили при температуре 100 К, кристаллы были предварительно криопротектированы 20%-ным раствором глицерина путем обмакивания в него на 10 с. Сбор дифракционных данных проводили на лабораторном дифрактометре Rigaku D XtaLAB Synergy-S (ИОХ РАН, Москва) с использованием детектора HyPix-6000HE (табл. 1), обработку полученных данных – с использованием программного комплекса CrysAlisPro (v.171.42.102a) и программы Aimless [9].

Решение, уточнение и анализ пространственной структуры VAPA^{N174K}. Решение полученной структуры мутантного варианта VAPA^{N174K} было проведено методом молекулярного замещения при помощи программы MOLREP [10] из пакета CCP4 [11]. В качестве стартовой модели использовали полученную заранее структуру белка VAPA дикого типа из *Variovorax paradoxus* (VAPA^{wt}, PDB ID: 7Z79).

Кристаллографическое уточнение структуры было проведено с использованием программ Refmac5 [12] и Coot [13] из пакета CCP4 (табл. 2).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Выделение, кристаллизационный скрининг и оптимизация мутантного варианта VAPA^{N174K}. Вариант VAPA^{N174K} из растворимой фракции клеточного

лизата был очищен до гомогенности (данные не приведены). Молекулярная масса очищенного фермента, определенная методом гель-фильтрации, составила 197 кДа, что соответствует гомогексамерному состоянию фермента, как это было и для VAPA^{wt} [1].

Для поиска начальных условий кристаллизации варианта VAPA^{N174K} провели широкий скрининг условий кристаллизации, по результатам которого были найдены следующие первоначальные условия кристаллизации: 4% v/v Tacsimate, pH 7.0, 12% Polyethylene glycol 3.350.

С целью улучшения качества и размера полученных кристаллов варианта VAPA^{N174K} провели оптимизацию найденных в ходе скрининга условий, заключающуюся в варьировании параметров кристаллизационной системы (концентрация осадителя и молярность раствора) в области найденных ранее условий. По результатам проведенной оптимизации для варианта VAPA^{N174K} найдены следующие условия кристаллизации: 12% v/v

Tacsimate, pH 7.0, 16% Polyethylene glycol 3.350, кристаллы из которых были использованы в рентгеноструктурном эксперименте (рис. 1).

Анализ пространственной структуры варианта VAPA^{N174K}. Структура VAPA^{N174K} получена с разрешением 2.2 Å. В независимой части элементарной ячейки кристалла находились три молекулы белка, две из которых образовывали димер, подобный функциональным димерам трансаминаз. Все три субъединицы были весьма схожи друг с другом (RMSD между ними не превышало 0.1 Å по C_α-атомам). Анализ кристаллических контактов показал, что мутантная форма белка в кристалле является гексамером, представляющим собой тример димеров, также как и VAPA^{wt} [1]. Субъединица варианта VAPA^{N174K} включает в себя малый N-концевой (остатки 1–140 и 310–314) и большой С-концевой (остатки 152–309) домены (рис. 1). Междоменная петля (остатки 141–151) в структуре VAPA^{N174K} частично находится в форме α-спирали (остатки 147–151), как и в случае с VAPA^{wt}. При этом остатки

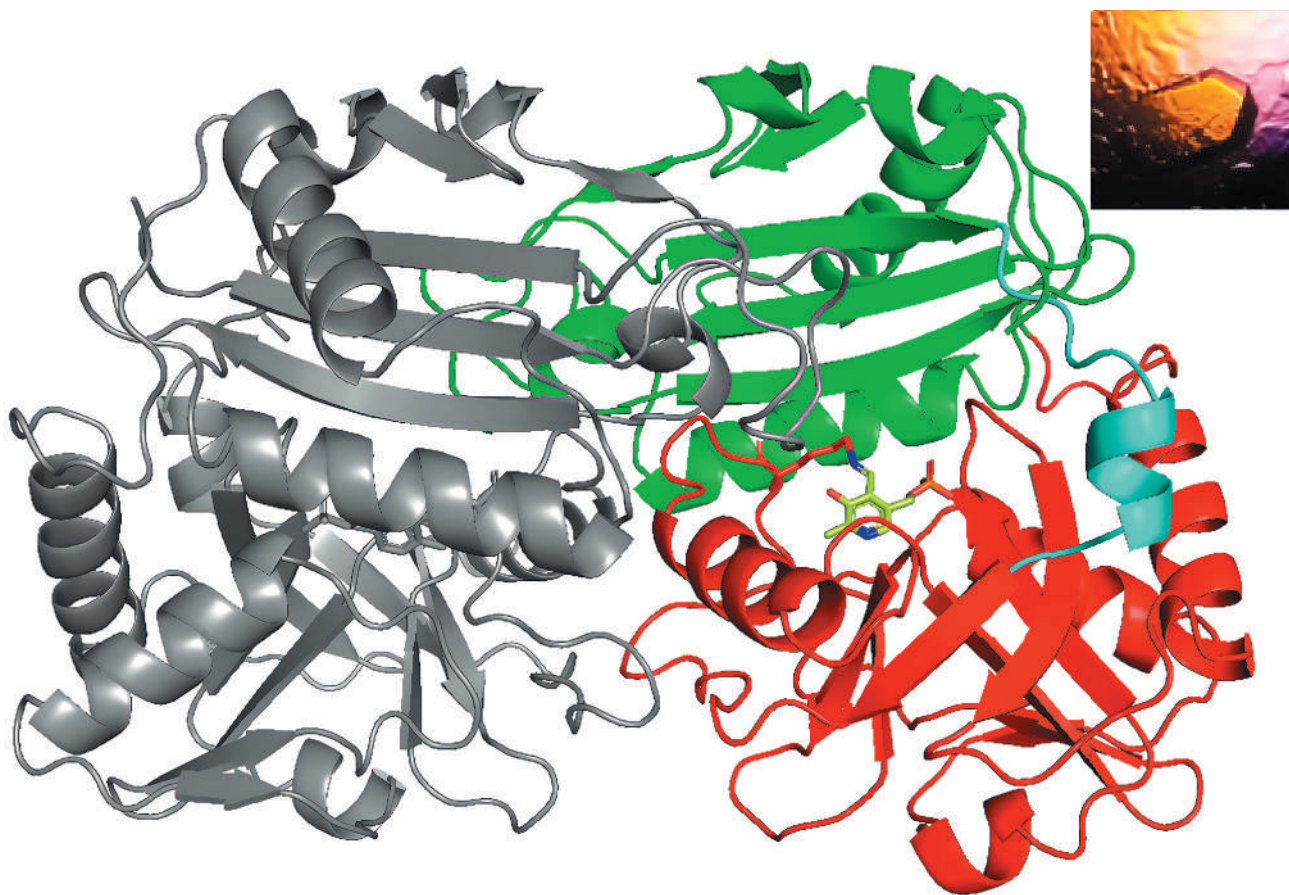


Рис. 1. Структура димера варианта VAPA^{N174K}. N-концевой домен показан зеленым цветом, С-концевой домен — красным, междоменная петля — светло-зеленым, а соседняя субъединица — серым. Молекула PLP, ковалентно связанная с остатком K174, показана желтым цветом для одной из субъединиц. На врезке справа сверху приведена фотография кристалла варианта VAPA^{N174K}, использованного в рентгеноструктурном эксперименте.

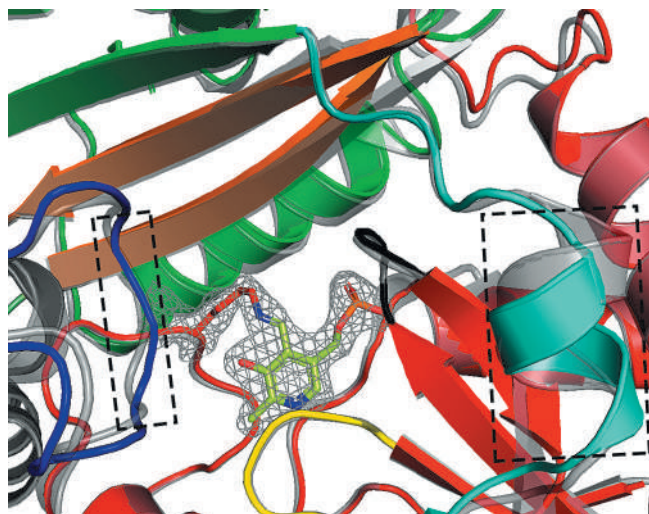


Рис. 2. Структурные различия варианта $VAPA^{N174K}$ (цветовая схема аналогична рис. 1) и $VAPA^{wt}$ (полупрозрачный серый, PDB ID: 7Z79) в предполагаемом активном центре. Электронная плотность (карта $2Fo-Fc$) для внутреннего альдимины показана сетчатой поверхностью (уровень срезки 1σ), пунктиром обозначены участки, отличающиеся по конформации от таковых у $VAPA^{wt}$. Дополнительные цветовые коды: синий – петля О-кармана, образованная остатками соседней субъединицы; оранжевый – β X- и β Y-тяжи N-концевого домена; черный – β -поворот С-концевого домена; желтый – последовательность CNST, представляющая собой петлю с мотивом GAGE у других трансаминаз [1].

междоменной петли имеют относительно слабую электронную плотность и высокие тепловые факторы во всех субъединицах, что отражает подвижность этих участков.

Остаток K174 имеет четкую электронную плотность, ϵ -аминогруппа остатка лизина образует основание Шиффа с молекулой PLP (рис. 2). Положение ключевых мотивов предполагаемого активного центра варианта $VAPA^{N174K}$ в целом осталось неизменным относительно структуры $VAPA^{wt}$ (рис. 2), за исключением участков 146–151 междоменной петли, представляющих собой α -спираль (RMSD = 1.55 Å), и остатков петли О-кармана 122–125, которые участвуют в формировании его полости (RMSD = 0.99 Å) (рис. 2). Данные изменения, вероятно, являются следствием образования внутреннего альдимины PLP в структуре $VAPA^{N174K}$.

Как и в структуре $VAPA^{wt}$, фосфатная группа PLP у $VAPA^{N174K}$ координируется характерными для трансаминаз IV типа укладкой взаимодействиями с боковыми группами остатков R73, T234 и T270, а также с атомами азота основной цепи остатков I233 и T220 (рис. 3). В структуре $VAPA^{wt}$ боковая цепь остатка F230 имеет двойную конформацию, что, предположительно, затрудняет (но не полностью препятствует) связывание PLP [1]. В структуре

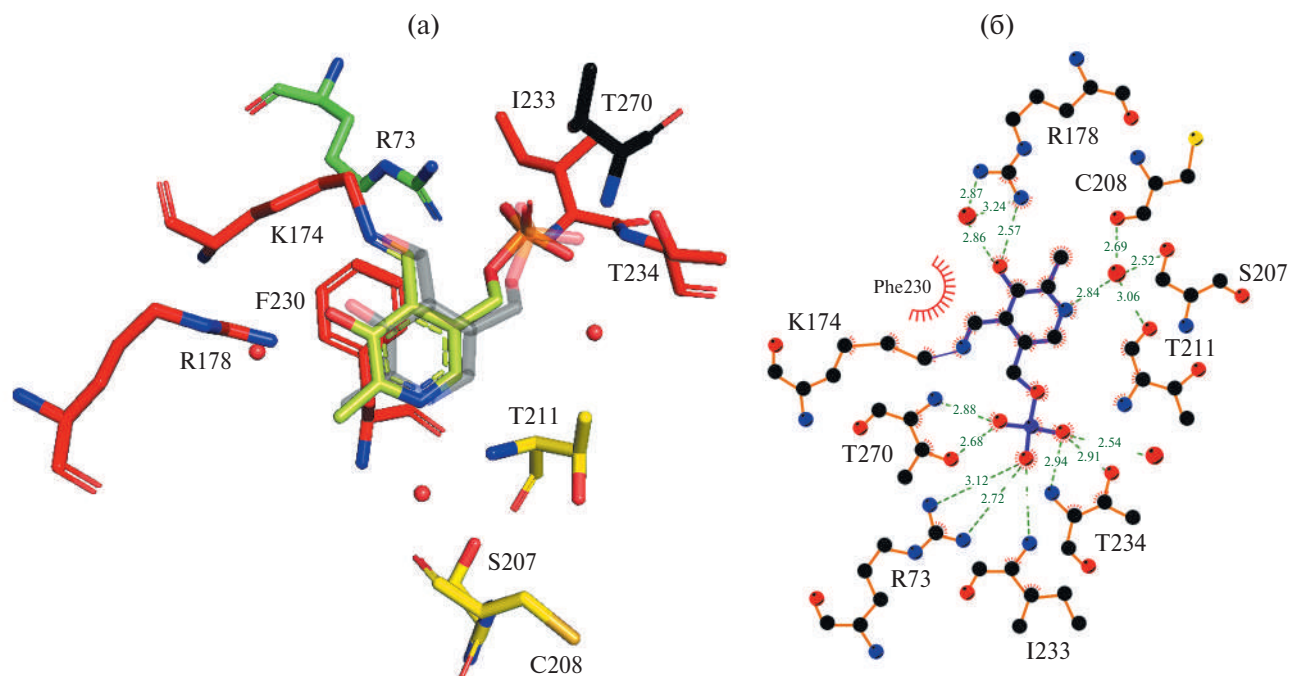


Рис. 3. Аминокислотные остатки, принимающие участие в связывании PLP в структуре варианта $VAPA^{N174K}$: а – пространственное расположение остатков, цветовая схема аналогична рис. 2. Молекулы растворителя показаны красными сферами. Для сравнения серым полупрозрачным цветом показано положение молекулы PLP в структуре $VAPA^{wt}$; б – схема связывания молекулы PLP, сделанная с помощью LigPlot [15]. Водородные связи показаны зеленой пунктирной линией с указанием соответствующих расстояний в ангстремах.

варианта VARA^{N174K} этот остаток стабилизирован в одной конформации, что открывает карман для связывания PLP, пиридиновое кольцо которого расположено на расстоянии 3.7 Å от F230 и стабилизируется боковой группой последнего посредством стекинг-взаимодействий (рис. 3). Отметим, что некоторые взаимодействия кофактора и белка необычны для трансаминаз IV типа. Так, атом N1 пиридинового кольца кофактора у этих ферментов обычно координируется отрицательно заряженным остатком аспартата или глутамата с длинной боковой группой [6], тогда как гидроксильная группа PLP образует водородную связь с остатком тирозина [3, 5]. Позицию аминокислотного остатка, стабилизирующего N1 пиридинового кольца, у VARA занимает остаток серина, боковая группа которого в данном случае слишком коротка для того, чтобы напрямую стабилизировать кофактор водородной связью, но остаток S207 взаимодействует опосредованно, через молекулу воды (рис. 3). Атом кислорода O3' PLP в варианте VARA^{N174K} образует водородную связь с боковой группой остатка R178. Аналогичный остаток аргинина, координирующий гидроксильную группу PLP, встречается у некоторых 4-амино-4-дезоксихоризматлиаз [14].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получен мутантный вариант белка с неизвестной функцией из бактерии *Variovorax paradoxus* (VARA^{N174K}) и установлена его пространственная структура в комплексе с кофактором — молекулой PLP. Показано, что замена N174K приводит к образованию основания Шиффа между остатком K174 и PLP подобно тому, как это наблюдается в трансаминазах.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Соглашения № 075-15-2021-1354 от 07.10.2021 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Boyko K.M., Matyuta I.O., Nikolaeva A.Y. et al. // Crystals. 2022. V. 12. P. 619. <https://doi.org/10.3390/cryst12050619>
2. Christen P., Mehta P.K. // Chem. Rec. 2001. V. 1. P. 436. <https://doi.org/10.1002/tcr.10005>
3. Bezsudnova E.Y., Popov V.O., Boyko K.M. // Appl. Microbiol. Biotechnol. 2020. V. 104. P. 2343. <https://doi.org/10.1007/s00253-020-10369-6>
4. Catazaro J., Caprez A., Guru A. et al. // Proteins. 2014. V. 82. P. 2597. <https://doi.org/10.1002/prot.24624>
5. Bezsudnova E.Y., Boyko K.M., Popov V.O. // Biochemistry (Moscow). 2017. V. 82. P. 1572. <https://doi.org/10.1134/S0006297917130028>
6. Bezsudnova E.Y., Dibrova D.V., Nikolaeva A.Y. et al. // J. Biotechnol. 2018. V. 271. P. 26. <https://doi.org/10.1016/j.jbiotec.2018.02.005>
7. Liang J., Han Q., Tan Y. et al. // Front. Mol. Biosci. 2019. V. 6. P. 4. <https://doi.org/10.3389/fmolb.2019.00004>
8. Cook P.D., Thoden J.B., Holden H.M. // Protein Sci. 2006. V. 15. P. 2093. <https://doi.org/10.1110/ps.062328306>
9. Evans P.R., Murshudov G.N. // Acta Cryst. D. 2013. V. 69. P. 1204. <https://doi.org/10.1107/S0907444913000061>
10. Vagin A., Teplyakov A. // J. Appl. Cryst. 1997. V. 30. P. 1022. <https://doi.org/10.1107/S0021889897006766>
11. Collaborative Computational Project // Acta Cryst. D. 1994. V. 50. P. 760. <https://doi.org/10.1107/S0907444994003112>
12. Murshudov G.N., Skubak P., Lebedev A.A. et al. // Acta Cryst. D. 2011. V. 67. P. 355. <https://doi.org/10.1107/S0907444911001314>
13. Emsley P., Cowtan K. // Acta Cryst. D. 2004. V. 60. P. 2126. <https://doi.org/10.1107/S0907444904019158>
14. Wallace A.C., Laskowski R.A., Thornton J.M. // Protein Eng. Des. Sel. 1995. V. 8. P. 127. <https://doi.org/10.1093/protein/8.2.127>
15. Dai Y.N., Chi C.B., Zhou K. et al. // J. Biol. Chem. 2013. V. 288. P. 22985. <https://doi.org/10.1074/jbc.M113.480335>

PROTEIN OF UNKNOWN FUNCTION FROM *VARIOVORAX PARADOXUS* WITH AMINO ACID SUBSTITUTION N174K IS ABLE TO FORM SCHIFF BASE WITH PLP MOLECULE

I. O. Ilyasov^a, M. E. Minyaev^b, T. V. Rakitina^c, A. K. Bakunova^a,
V. O. Popov^a, E. Y. Bezsudnova^a, K. M. Boyko^{a,*}

^a*Federal Research Centre "Fundamentals of Biotechnology" of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

^b*Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

^c*National Research Centre "Kurchatov Institute", Moscow, Russia*

*e-mail: kmb@inbi.ras.ru

Abstract. Pyridoxal-5'-phosphate (PLP)-dependent enzymes are one of the most widely represented groups of enzymes in organisms, performing more than 150 different catalytic functions. Based on the three-dimensional structure, members of this group are divided into seven (I-VII) different fold types. Cofactor binding in these enzymes occurs due to the formation of a Schiff base with a conserved lysine residue located in the active site. A recently discovered protein from the bacterium *Variovorax paradoxus* (VAPA), which belongs to the IV fold type and has significant structural similarity to transaminases, contains an asparagine residue at the catalytic lysine position in the transaminases and, as a result, cannot form a Schiff base with PLP and does not have aminotransferase activity. In this research, a point mutant of VAPA protein with the N174K substitution was obtained and its 3D structure was determined. Analysis of the structural data showed that the introduced mutation restores the ability of VAPAN174K to form a Schiff base with a cofactor.

УДК 575.112

РАЗРАБОТКА СУБЪЕДИНИЧНОЙ ВАКЦИНЫ ПРОТИВ ВИРУСА АФРИКАНСКОЙ ЧУМЫ СВИНЕЙ НА ОСНОВЕ БЕЛКА CD2v С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДОВ ИММУНОИНФОРМАТИКИ И МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

© 2024 г. А. С. Ивановский^{1,2,*}, В. И. Тимофеев¹, А. В. Калач², Ю. В. Кордонская³, М. А. Марченкова¹, Ю. В. Писаревский¹, Ю. А. Дьякова³, М. В. Ковальчук^{1,3}

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

² МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия

³ Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 29.07.2024 г.

После доработки 06.08.2024 г.

Принята к публикации 06.08.2024 г.

При помощи методов иммуноинформатики и молекулярной динамики рассчитана субъединичная вакцина против вируса африканской чумы свиней (АЧС). Смоделирована трехмерная структура выбранного иммуногенного белка вируса АЧС – CD2v, предсказана его топология относительно мембраны. Предсказаны В- и Т-клеточные эпитопы для надмембранной части CD2v, проведена оценка их иммуногенности, аллергенности и токсичности. Для разработки субъединичной вакцины выделен наименее вариабельный участок на основе анализа консервативности предсказанных эпитопов. Для выбранного надмембранного участка методами молекулярной динамики проведены расчеты его стабильности в водно-солевом растворе и показана его структурная стабильность. Методом иммуномоделирования показано, что разработанная вакцина-кандидат способна вызывать стойкий иммунный ответ и не приводит к цитокиновому шторму.

DOI: 10.31857/S0023476124060089, EDN: YHSZOA

ВВЕДЕНИЕ

Африканская чума свиней (АЧС) – смертельное заболевание, поражающее домашних свиней и диких кабанов, несущее серьезные экономические последствия для пострадавших стран. АЧС является естественным заболеванием для стран Африки к югу от Сахары и на острове Сардиния в Италии. С 2007 г. вирус появился в Грузии, а затем распространился по всему Кавказскому региону и России. Вспышки также были зарегистрированы на всем постсоветском пространстве [1]. Ввиду высокой контагиозности и вирулентности вируса АЧС для предотвращения риска заражения при выявлении вируса хотя бы у одной особи из поголовья умерщвляется поголовье целиком. Вирус не опасен для человека, но люди могут быть его переносчиками. Основными источниками возбудителя АЧС являются больные, переболевшие и/или погибшие от АЧС домашние свиньи или дикие кабаны, а также их органы, кровь, ткани, секреты, экскреты, объекты внешней среды с которыми они контактируют [2].

Вирион вируса АЧС имеет диаметр от 175 до 215 нм [3]. Внешняя оболочка (суперкапсид) вируса состоит из нескольких белков, таких как р12 и CD2v [4]. Внешний капсид состоит из основных белков р72, образующих гексамеры, и второстепенных белков, таких как пентон, который способствует икосаэдрической форме [3]. Размер генома вируса АЧС составляет от 171 до 190 пар оснований и состоит из 151–167 открытых рамок считывания, кодирующих 68 белков, ассоциированных с вирионами [5]. Большинство белков, кодируемых геном вируса АЧС, участвуют в сборке вирионов, иммунной модуляции, репликации и репарации генома [5].

Работы над созданием вакцины от вируса африканской чумы свиней (ВАЧС) активно ведутся в странах с развитым животноводством с конца 1950-х гг. Однако в настоящее время в мире нет ни одной сертифицированной вакцины против ВАЧС. Существует ряд [6–15] вакцин, находящихся на разных стадиях испытаний. Большинство из них являются аттенуированными или инактивированными

вирионами, общей чертой которых является характерность рисков нежелательных иммунных реакций [16, 17].

На этом фоне выгодно выделяется стратегия разработки субъединичных вакцин на основе иммуногенных компонентов исследуемого вируса. Они конструируются из надмембранной части трансмембранного патогена-мишени и являются необходимыми для генерации соответствующего иммунного ответа без какого-либо риска заражения, так как генетический материал в них отсутствует [18].

Большинство из производимых на данный момент вакцин разрабатывается на основе лабораторных экспериментов, что несет в себе высокие издержки. Однако с увеличением вычислительных мощностей и появлением алгоритмов анализа больших биологических данных активно развиваются *in silico*-методы анализа и модуляции иммунологических свойств и взаимодействий пептидных последовательностей, на основе чего предлагаются алгоритмы разработки, в том числе, пептидных и субъединичных вакцин [19–21].

В настоящем исследовании для разработки вакцины-кандидата выбран суперкапсидный белок CD2v [22]. Известно, что он вовлечен непосредственно в явление гемадсорбции, вызванное инфицированием восприимчивых клеток ВАЧС [22]. Было обнаружено, что CD2v играет важную роль в вирулентности, индукции защитных иммунных ответов и формировании клеточного ответа. Удаление CD2v в ряде изолятов приводило к аттенуации вируса и индуцировало защиту от заражения вирулентным вирусом [23].

В данной работе исследован В-субдомен белка CD2v (рис. 1), А-субдомен данного белка исследован в [24, 25].

Смоделирована трехмерная структура исследуемого белка, рассчитана его топология относительно мембраны, предсказаны В- и Т-клеточные эпитопы для надмембранной части, проведена оценка их аллергенности и токсичности. Для данного надмембранного участка проведена проверка его стабильности в водно-солевом растворе. После чего было проведено иммуномоделирование.



Рис. 1. Пространственная структура белка CD2v с отмеченными субдоменами. Цветом показана топология относительно мембраны: синим — надмембранная часть, красным — мембрана, розовым — подмембранная часть.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Поиск аминокислотной последовательности. Аминокислотная последовательность белка CD2v взята из базы данных UniProt [26].

Анализ пространственной структуры и топологии относительно мембраны. Пространственную структуру белка CD2v смоделировали при помощи программы на основе глубокого обучения: AlphaFold2 [27]. Исследование расположения белка относительно мембраны проводили при помощи сервиса DeepTMM [28]. Для дальнейшей работы на основе предсказанной топологии был выделен надмембранный фрагмент белка с использованием программы PyMol [29].

Предсказание Т- и В-эпитопов. Для предсказания цитотоксических Т-эпитопов использовали иммуноинформатический веб-сервис NetCTL [30]. Предсказание проводили со следующими параметрами:

- супертип — A1;
- порог протеасомного расщепления — 0.15;
- относительная эффективность транспортировки антигена — 0.05;
- порог идентификации эпитопов — 0.75.

Линейные и конформационные В-эпитопы предсказаны при помощи иммуноинформатического веб-сервиса ElliPro [31].

Порог идентификации эпитопов и максимальное расстояние между аминокислотами были выбраны с использованием значений по умолчанию:

- порог идентификации — 0.5;
- максимальное расстояние — 6 Å.

Для предсказания использовали пространственную структуру, смоделированную ранее при помощи AlphaFold2.

Анализ иммунологических свойств найденных эпитопов. Анализ аллергенности предсказанных ранее эпитопов проводили при помощи веб-сервиса AlgPred2 [32], анализ токсичности — ToxinPred2 [33]. Иммуногенность оценивали с использованием иммуноинформатического веб-сервиса VaxiJen [34].

Анализ консервативности предсказанных эпитопов. При помощи алгоритма BLAST [35] были найдены гомологи белка CD2v, из которых выбрали семь, принадлежащих к другим вариантам ВАЧС. Консервативность предсказанных ранее Т- и В-линейных и В-конформационных эпитопов проанализирована при помощи сервиса Epitope Conservancy Analysis [36].

Выделение надмембранного домена исследуемого белка. При помощи программы PyMol выделен надмембранный богатый эпитопами В-субдомен исследуемого белка. Далее на основе первичной последовательности выделенного субдомена провели повторное предсказание его пространственной структуры, предсказание Т- и В-клеточных

эпитопов и анализ их иммунологических свойств, ввиду того что участки связывания с рецепторами клеток иммунной системы у исследуемого субдомена могут варьироваться из-за незначительных изменений в конформации.

Иммуномоделирование проводили при помощи веб-сервиса C-IMMSIMM [37]. Промоделированы две инъекции вакцины-кандидата с разницей в 25 дней.

Анализ стабильности в водно-солевом растворе. Моделирование молекулярной динамики провели для вакцины-кандидата с использованием программного пакета GROMACS [38]. Силовое поле AMBER99SB-ILDN использовали с моделью воды TIP3P и добавлением 0.15 М KCl к системе. Для нейтрализации общего заряда системы к ней были добавлены некоторые дополнительные ионы. Чтобы расслабить структуру и избежать стерических столкновений в дальнейшем моделировании, потенциально минимизацию энергии проводили с шагом 1 фс до максимальной силы 1000.0 кДж/моль/нм. После этого давление и температура системы были уравновешены до 1 атм и 310 К путем запуска моделирования в NVT- и NPT-ансамбле (100 пс каждый) соответственно. Кроме того, давление и температуру системы контролировали с помощью модифицированного термостата Берендсена [39] и баростата Паринелло–Рахмана [40] с постоянной времени $\tau_t 1/4 = 0.1$ пс и $\tau_p 1/4 = 2$ пс соответственно. Продуктивное 200 нс моделирование МД проводили в изотермическо-изобарическом

ансамбле с временным шагом 2 фс. LINC [41] алгоритм использовали для ограничения связей с участием атомов водорода. И, наконец, дальнотьющие электростатические взаимодействия рассчитывали с использованием схемы суммирования Particle-Mesh Ewald [42].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Оценка иммуногенности выбранного белка, проведенная при помощи иммуноинформатического веб-сервиса VaxiJen, показала, что исследуемый белок – вероятный антиген.

Предсказанная при помощи AlphaFold2 пространственная структура CD2v представлена на рис. 1.

На основании предсказанной структуры проведен анализ топологии белка относительно клеточной мембраны при помощи веб-сервиса DeepTMHMM. Результаты анализа представлены на рис. 2, где видим, что наиболее перспективным для разработки вакцины фрагментом исследуемого белка-антигена является надмембранная часть, выделенная синим цветом на рис. 1. Поскольку она является растворимой в воде, именно надмембранная часть взаимодействует с клетками иммунной системы.

Предсказание Т-клеточных эпитопов проводили на основе первичной структуры CD2v при помощи веб-сервиса NetCTL. Результаты предсказания Т-эпитопов для исследуемого белка представлены в [24], табл. 1. Предсказанные эпитопы отмечены светлым цветом на рис. 3.



Рис. 2. Расположение белка относительно клеточной мембраны.

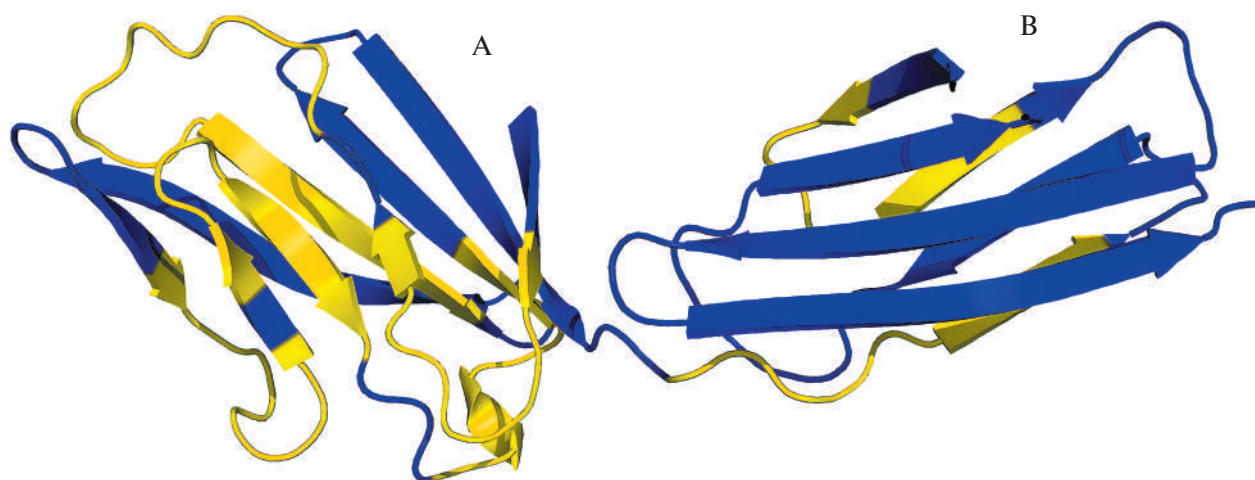


Рис. 3. Пространственная структура надмембранного домена белка CD2v. Светлым цветом отмечена локализация предсказанных Т-линейных эпитопов.

Таблица 1. Т-клеточные эпитопы

Аминокислотная последовательность эпитопа	Аффинность к главному комплексу гистосовместимости*	Оценочная функция [30]
NTEIFNRITY	0.717	3.3352
SVDSPTITY	0.5894	2.8012
DTNGDILNY	0.4773	2.281
NIFTINDTY	0.2081	1.1817
YQYNTPIYY	0.15	0.9481
STQNISLIH	0.2162	0.9027
TTNNCSLII	0.2006	0.8936
LLPKPYSTRY	0.1377	0.8704
CCGHNISLY	0.1546	0.8689
STLFYIIIF	0.1279	0.7746
YGGFLWNTY	0.116	0.757
WSTLNQTVF	0.135	0.7535

Примечание. Эпитопы SVDSPTITY и DTNGDILNY локализованы в В-субдомене.
*Значение рассчитывается как $1 - \log_{50000}(\text{aff})$, где aff – аффинность в наномоль (нМ).

Таблица 2. В-клеточные линейные эпитопы

Пептидная последовательность	Оценочная функция [31]
NCTNS	0.782
NTISSLN	0.733
YWNGNNNFT	0.68
NNNGTN	0.601
SVDS	0.523

Таблица 3. В-клеточные конформационные эпитопы

Аминокислотные остатки	Количество остатков	Оценочная функция [31]
A: N10, A: C11, A: T12, A: N13, A: S14, A: Y48	6	0.774
A: W49, A: N50, A: G51, A: N52, A: N53, A: T56, A: N73, A: N75, A: C76	9	0.662
A: V2, A: D3, A: S4, A: N20, A: N21, A: N22, A: G23, A: N25, A: N63, A: T64, A: I65, A: S66, A: S67, A: L68, A: N69	15	0.616

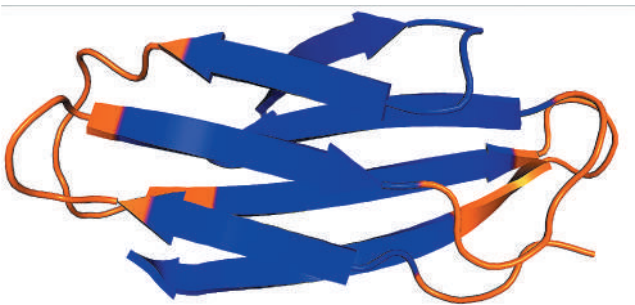


Рис. 4. Пространственная структура надмембранного В-субдомена белка CD2v. Светлым цветом отмечена локализация предсказанных В-линейных эпитопов.

На следующем шаге были предсказаны В-клеточные эпитопы, которые, в свою очередь, подразделяются на два вида: линейные и конформационные [43] (табл. 2, 3).
На рис. 4 в В-субдомене светлым цветом выделены В-клеточные линейные эпитопы, представленные в табл. 2.

После предсказания Т- и В-клеточных эпитопов провели анализ аллергенности, токсичности Т-линейных эпитопов, связывающихся со специфическими рецепторами Т-клеток (табл. 4).
На следующем этапе оценивали консервативность предсказанных эпитопов для вывода о целесообразности разработки вакцины с их использованием. С помощью алгоритма BLAST, встроенного в UniProt, найдены гомологи исследуемого белка CD2v (UniProt ID: Q89501, D415P6, P0C9V8, P0C9V6, P0C9V9, P0C9V7, A0A0A7W5A6), принадлежащие другим вариантам ВАЧС. Результаты расчета консервативности предсказанных эпитопов к гомологам, принадлежащим другим вариантам вируса, представлены в табл. 5, 6.

Результаты анализа позволяют сделать заключение, что большинство из предсказанных ранее эпитопов подходит для конструирования вакцины против ВАЧС ввиду их высокой консервативности относительно исследуемых вариантов вируса.
Далее при помощи методов иммуномоделирования была проведена оценка предполагаемого ответа врожденной и адаптивной иммунной системы модельного организма на дважды вводимую в него вакцину-кандидата с промежутком в 25 дней. Результаты (рис. 5) показывают, что происходит активация дендритных клеток, макрофагов и лимфоцитов, которые, в свою очередь, способны представлять антигены в специализированных рецепторах главного комплекса гистосовместимости (ГКГ) I и II типов. Это также указывает на то, что CD4 Т-хелперные лимфоциты, CD8+ Т-киллерные лимфоциты будут умеренно активированы в течение первых нескольких дней после приема данной вакцины.

Таблица 4. Токсичность, аллергенность предсказанных Т-линейных эпитопов

Пептидная последовательность	Оценка	Предсказание (ToxinPred2)	Оценка	Предсказание (AlgPred2)
SVDSPTITY	0.54	Non-Toxin	0.32	Non-Allergen
DTNGEIVNY	0.56	Non-Toxin	0.32	Non-Allergen

Примечание. Для обоих случаев порог рассмотрения – 0.6.

Таблица 5. Консервативность предсказанных Т- и В-линейных эпитопов

Тип эпитопа	Пептидная последовательность	Процент совпадений идентичных белковых последовательностей	Минимальная идентичность	Максимальная идентичность
Т-линейный	SVDSPTITY	57.14% (4/7)	44.44%	100.00%
	DTNGDILNY	57.14% (4/7)	55.56%	100.00%
В-линейный	NCTNS	100.00% (7/7)	80.00%	100.00%
	NTISLN	71.43% (5/7)	57.14%	100.00%
	NNNGTN	100.00% (7/7)	66.67%	100.00%
	SVDS	28.57% (2/7)	50.00%	100.00%

Примечание. Порог рассмотрения идентичности последовательности $\geq 60\%$.

Таблица 6. Консервативность предсказанных В-конформационных эпитопов

Пептидная последовательность	Процент совпадений идентичных белковых последовательностей	Минимальная идентичность	Максимальная идентичность
N10, C11, T12, N13, S14, Y48	100.00% (7/7)	66.67%	100.00%
W49, N50, G51, N52, N53, T56, N73, N75, C76	28.57% (2/7)	44.44%	100.00%
V2, D3, S4, N20, N21, N22, G23, N25, N63, T64, I65, S66, S67, L68, N69	28.57% (2/7)	33.33%	100.00%

Примечание. Порог рассмотрения идентичности последовательности $\geq 60\%$.

Прогнозируется, что В-лимфоциты и плазматические клетки активируются, вырабатывая изотипы антител IgM и IgG, а выделение цитокинов усиливается при введении вакцины-кандидата.

Полученные результаты демонстрируют наличие как первичной яркой реакции иммунной системы на введение в нее вакцины-кандидата, так и вторичной с сохранением клеток памяти на длительный период.

Таким образом, возможно использование разработанной вакцины-кандидата для борьбы с ВАЧС. Однако для перехода к процессу синтеза предлагаемого участка белка необходимо провести анализ его предположительной стабильности в водно-солевом растворе для подтверждения расчетами устойчивости предлагаемой вакцины-кандидата, показать, что белок не свернется или не расщелится при инъекции в организм.

При помощи метода молекулярной динамики с использованием программного пакета GROMACS провели анализ выделенного ранее субдомена на стабильность в водно-солевом растворе. На рис. 6–8 представлены результаты анализа полученных в процессе моделирования траекторий.

Радиус инерции, характеризующий компактность полученной структуры, представлен на рис. 6.

Колебания радиуса инерции находятся в диапазоне 4 Å, что говорит о высокой стабильности плотности исследуемой субъединицы.

Среднеквадратичные отклонения (СКО) представлены на рис. 7. Данная метрика позволяет оценить отклонение атомов в исследуемой субъединице на каждом из моментов времени моделирования относительно изначального положения (в момент времени $t = 0$).

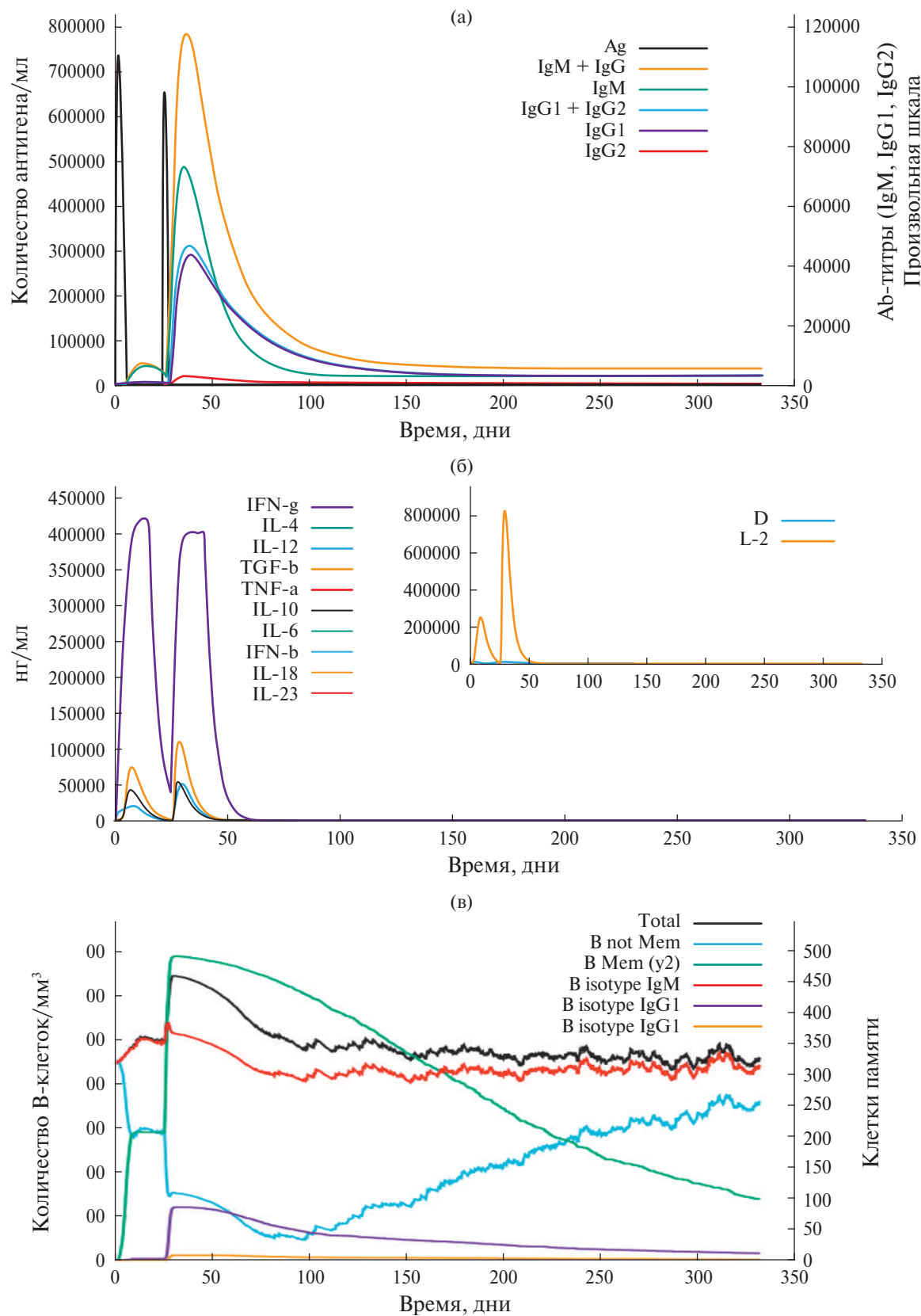


Рис. 5.

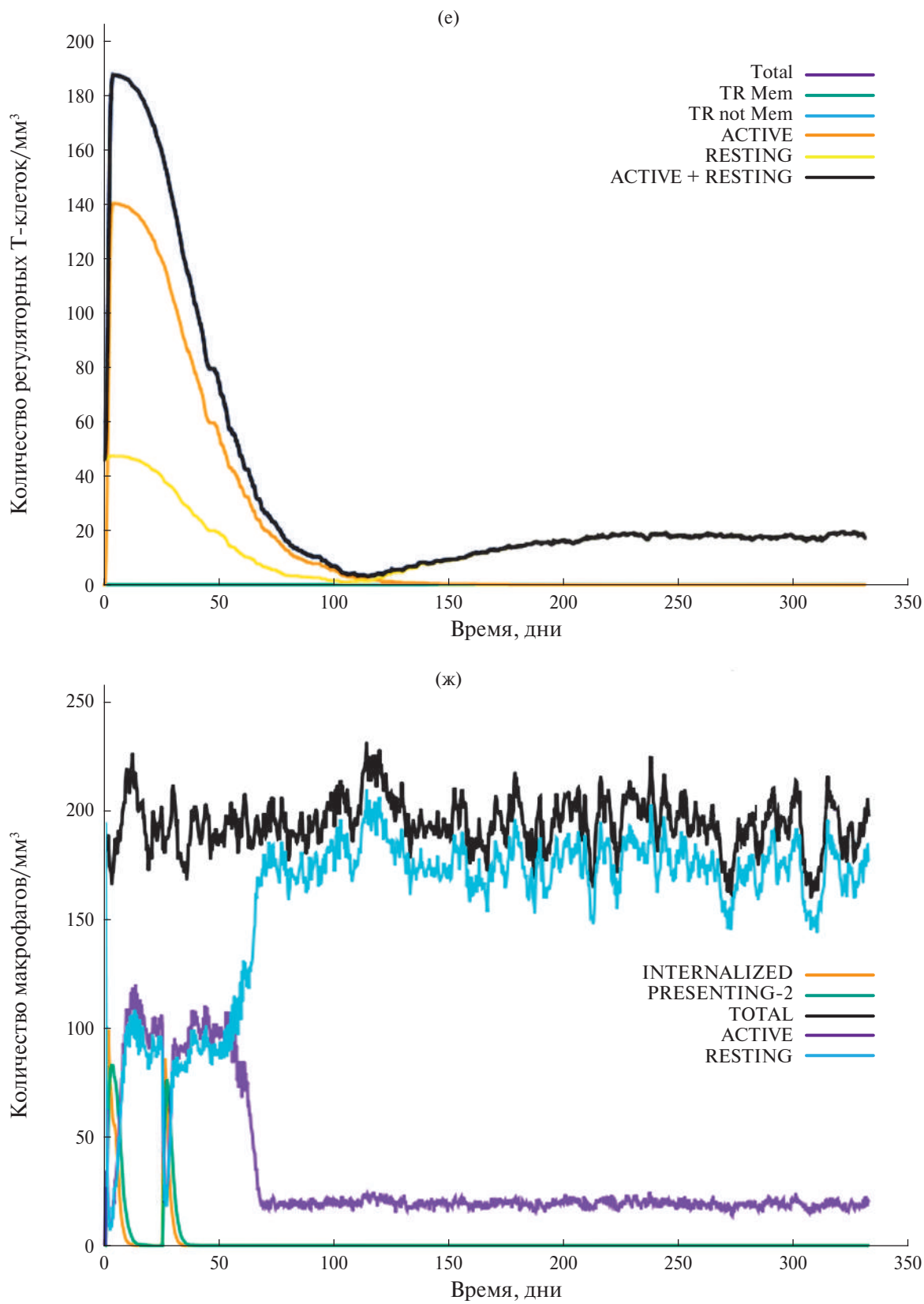


Рис. 5.

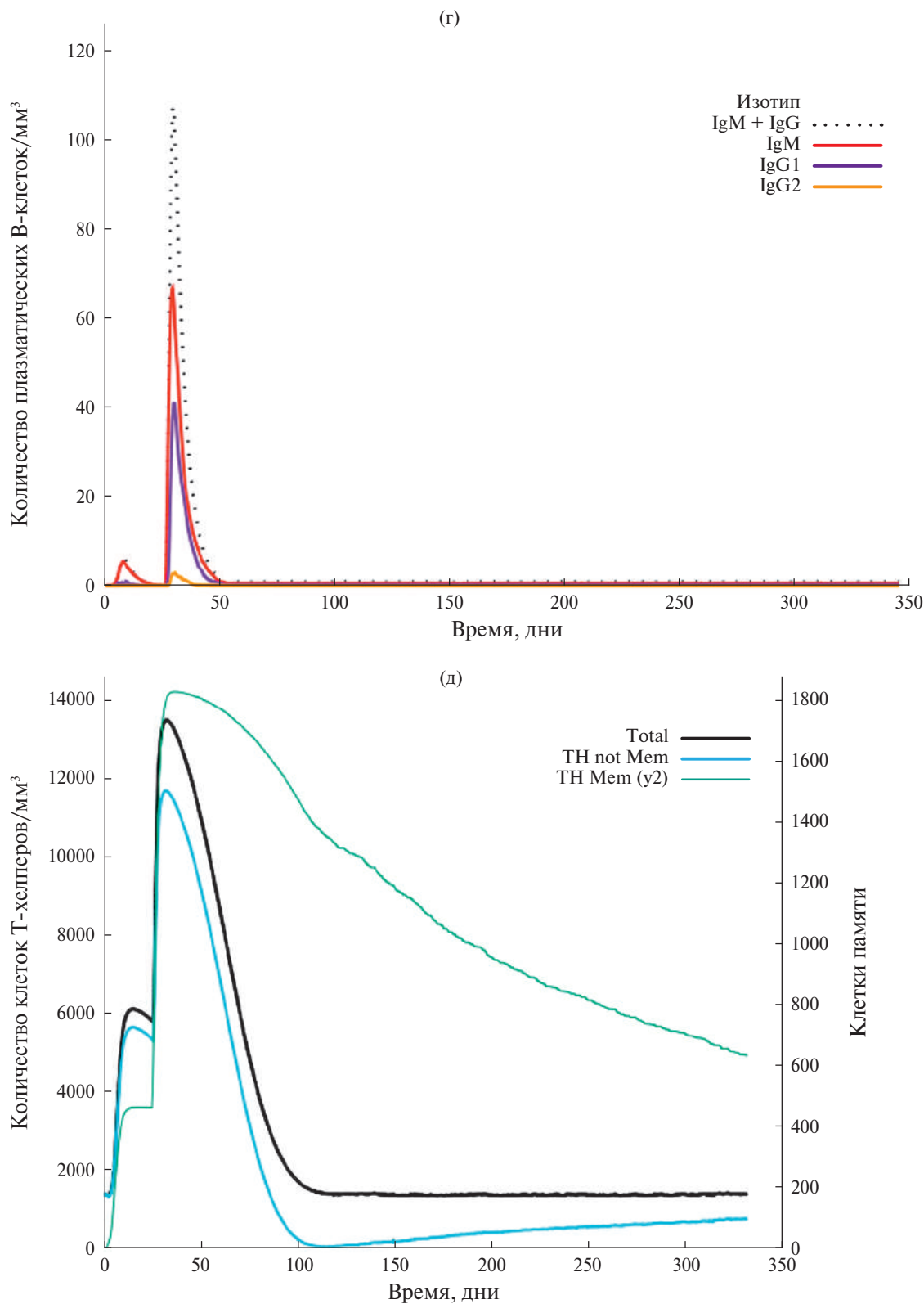


Рис. 5. Антитела и иммуноглобулины. Антитела подразделяются по изотипу (а). Цитокины. Концентрация цитокинов и интерлейкинов. D на врезке — сигнал опасности цитокинового шторма (б). Общее количество В-лимфоцитов, клеток памяти и их разделение на изотипы (в). Количество В-лимфоцитов в плазме крови, разделенное по изотипам (г). Общее количество Т-хелперных лимфоцитов и клеток памяти (д). Общее количество Т-регуляторных лимфоцитов, активных клеток и клеток памяти (е). Макрофаги. Общее количество, интернализованные, представляющие главный комплекс гистосовместимости класса II, активные и покоящиеся макрофаги (ж).

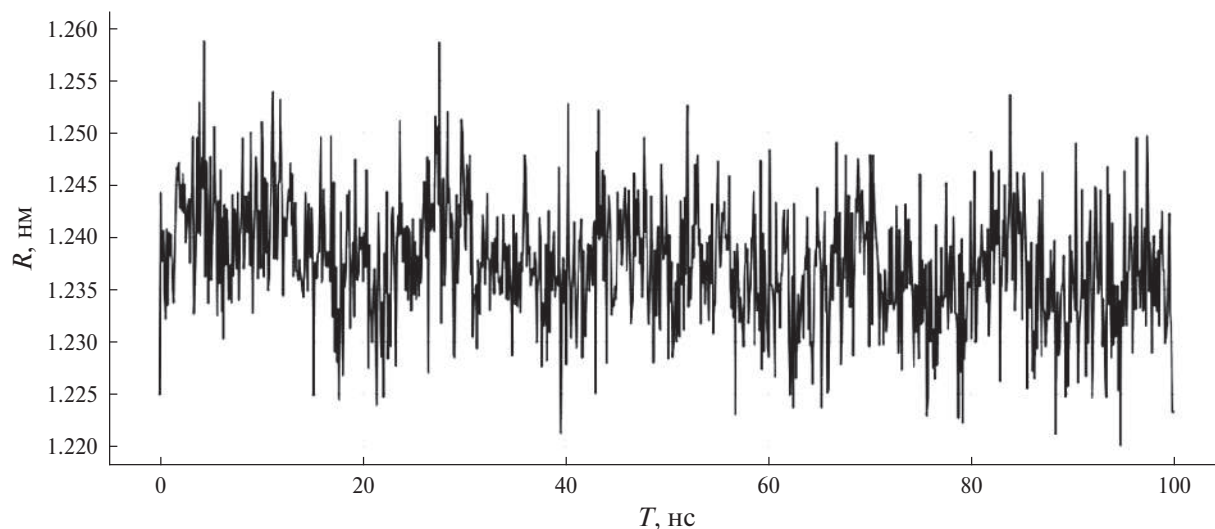


Рис. 6. Радиус инерции вакцины-кандидата в процессе молекулярной динамики.

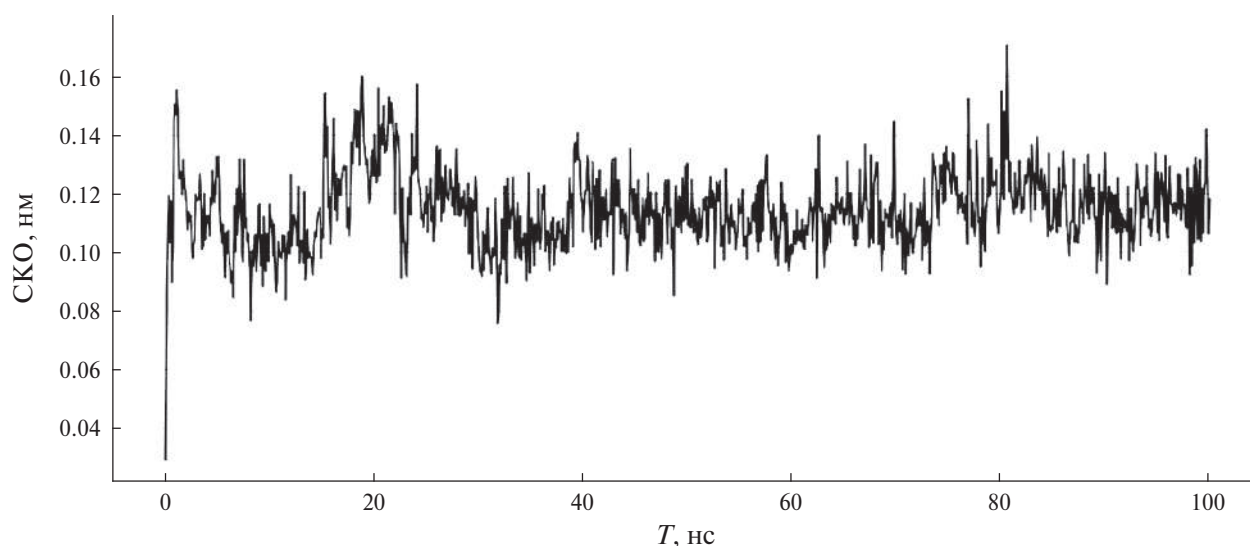


Рис. 7. Среднеквадратичное отклонение атомов вакцины-кандидата в процессе молекулярной динамики.

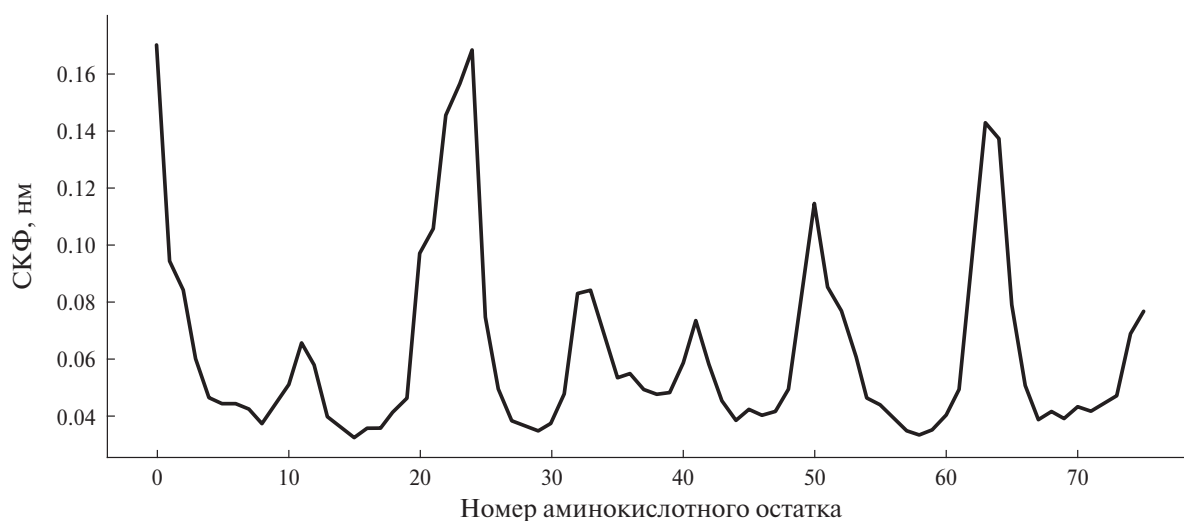


Рис. 8. Среднеквадратичная флуктуация (СКФ) аминокислотных остатков вакцины в процессе молекулярной динамики.

Из графика СКО видно, что начиная с 40 нс колебания метрики происходят в диапазоне 1 Å, что является показателем высокой стабильности вакцины-кандидата.

Среднеквадратичная флуктуация (рис. 8) описывает стандартное отклонение каждого аминокислотного остатка, на основе чего можно оценить колебания расстояния остатков относительно основной цепи.

Результаты молекулярной динамики позволяют сделать предположение о возможной структурной стабильности разработанной вакцины-кандидата.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты анализа *in silico* предсказанных эпигенов белка-патогена CD2v вируса африканской чумы свиней указывают на возможность использования некоторых из них для разработки субъединичной вакцины против ВАЧС. Некоторые из обнаруженных иммуногенных детерминант не являются ни аллергенными, ни токсичными, но в то же время являются консервативными для большинства изученных изолятов вируса, что позволяет использовать их для создания вакцины против различных вариантов вируса.

Представленные результаты подтверждают возможность моделирования пептидных вакцин-кандидатов на основе анализа и дальнейшего выделения фрагментов трансмембранных иммуногенных белков. Было установлено, что выделенный фрагмент белка-патогена CD2v ВАЧС является стабильным в водно-солевом растворе и способен вызывать яркий и устойчивый иммунный ответ организма. На основании представленных результатов предложена и обоснована структура возможной вакцины-кандидата против ВАЧС.

Работа проведена в рамках выполнения государственного задания НИЦ “Курчатовский институт” 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. Revilla Y., Pérez-Núñez D., Juergen A. // *Adv. Virus Res.* 2018. V. 100. P. 41. <https://doi.org/10.1016/bs.aivir.2017.10.002>
2. Россельхознадзор. Африканская чума свиней. <https://fsvps.gov.ru/jepizooticheskaja-situacija/rossija/jepidsituacija-po-achs-v-rossijskoj-federacii/hronologija-achs/>
3. Liu Q., Ma B., Qian N. et al. // *Cell Res.* 2019. V. 29. P. 953. <https://doi.org/10.1038/s41422-019-0232-x>
4. Ros-Lucas A., Correa-Fiz F., Bosch-Camós L., Rodriguez F. // *Pathogens.* 2020. V. 9. P. 1078. <https://doi.org/10.3390/pathogens9121078>
5. Blome S., Franzke K., Beer M. // *Virus Res.* 2020. V. 287. № 198099. <https://doi.org/10.1016/j.virusres.2020.198099>
6. Borca M.V., Ramirez-Medina E., Silva E. et al. // *Viruses.* 2020. V. 13 (5). P. 765. <https://doi.org/10.3390/v13050765>
7. Lewis T., Zsak L., Burrage T.G. et al. // *J. Virol.* 2000. V. 74 (3). P. 1275.
8. Monteagudo P.L., Lacasta A., Lopez E. et al. // *J. Virol.* 2017. V. 91 (21). <https://doi.org/10.1128/JVI.01058-17>
9. Moore D.M., Zsak L., Neilan J.G. et al. // *J. Virology.* 1998. V. 72 (12). P. 10310.
10. O'Donnell V., Holinka L.G., Gladue D.P. et al. // *J. Virol.* 2015. V. 89 (11). P. 6048. <https://doi.org/10.1128/JVI.00554-15>
11. O'Donnell V., Risatti G.R., Holinka L.G. et al. // *J. Virol.* 2017. V. 91 (1). <https://doi.org/10.1128/JVI.01760-16>
12. Reis A.L., Goatley L.C., Jabbar T. et al. // *J. Virol.* 2017. V. 91. P. 24. <https://doi.org/10.1128/JVI.01428-17>
13. Sanchez-Cordon P.J., Jabbar T., Berrezaie M. et al. // *Vaccine.* 2018. V. 36 (5). P. 707. <https://doi.org/10.1016/j.vaccine.2017.12.030>
14. Tran X.H., Le T.T.P., Nguyen Q.H. et al. // *Transbound. Emerg. Dis.* 2022. V. 69. P. 497. <https://doi.org/10.1111/tbed.14329>
15. Алексеев К.П., Раев С.А., Южаков А.Г. и др. // *Сельхозбиология.* 2019. Т. 54 (6). С. 1236. <https://doi.org/10.15389/agrobiology.2019.6.1236rus>
16. Purcell A., McCluskey J., Rossjohn J. // *Nat. Rev. Drug Discov.* 2007. V. 6. P. 404. <https://doi.org/10.1038/nrd2224>
17. Шамсутдинова О.А. // *Инфекция и иммунитет.* 2017. Т. 7. № 2. С. 107. <https://doi.org/10.15789/2220-7619-2017-2-107-116>
18. Moyle P.M., Toth I. // *ChemMedChem.* 2013. V. 8. P. 360. <https://doi.org/10.1002/cmdc.201200487>
19. Abass O.A., Timofeev V.I., Sarkar B. et al. // *J. Biomol. Struct. Dyn.* 2022. V. 40 (16). P. 7283. <https://doi.org/10.1080/07391102.2021.1896387>
20. Adekunle B.R., Angus Nnamdi Oli, Mercy Titilayo Asala et al. // *Veterinary Vaccine.* 2023. V. 2 (1). P. 2772. <https://doi.org/10.1016/j.vetvac.2023.100013>
21. Rakitina T.V., Smirnova E.V., Podshivalov D.D. et al. // *Crystals.* 2023. V. 13. P. 1416. <https://doi.org/10.3390/cryst13101416>
22. Zhang M., Lv L., Luo H. et al. // *Vet. Res.* 2023. V. 54. P. 106. <https://doi.org/10.1186/s13567-023-01239-w>
23. Чернышев П.С., Спрыгин А.В., Иголкин А.С. и др. // *Сельскохозяйственная биология.* 2022. Т. 57. № 4. С. 609. <https://doi.org/10.15389/agrobiology.2022.4.609rus>

24. Колесников И.А., Тимиофеев В.И., Ермаков А.В. и др. // Кристаллография. 2023. Т. 68. № 6. С. 971. <https://doi.org/10.31857/S0023476123600179>
25. Ивановский А.С., Колесников И.А., Кордонская Ю.В. и др. // Кристаллография. 2023. Т. 68. № 6. С. 979. <https://doi.org/10.31857/S0023476123600805>
26. A0A7T0LXP0 // UniProtKB. <https://www.uniprot.org/uniprotkb>
27. Jumper J., Evans R., Pritzel A. et al. // Nature. 2021. V. 596. P. 583. <https://doi.org/10.1038/s41586-021-03819-2>
28. Jeppe H., Trigos K.D., Pedersen M.D. et al. // BioRxiv. 2022. № 487609. <https://doi.org/10.1101/2022.04.08.487609>
29. The PyMOL Molecular Graphics System, Version 3.0 Schrödinger, LLC. <https://pymol.org/>
30. Larsen M.V., Lundegaard C., Lamberth K. et al. // BMC Bioinformatics. 2007. V. 8. P. 424. <https://doi.org/10.1186/1471-2105-8-424>
31. <https://doi.org/10.1186/1471-2105-8-424>
32. Ponomarenko J., Bui HH., Li W. et al. // BMC Bioinformatics. 2008. V. 9. P. 514. <https://doi.org/10.1186/1471-2105-9-514>
33. Sudipto Saha, Raghava G.P.S. // Nucleic Acids Res. 2006. V. 34. P. 202. <https://doi.org/10.1093/nar/gkl343>
34. <https://doi.org/10.1093/nar/gkl343>
35. Sharma N., Naorem L.D., Jain S., Raghava G.P.S. // Brief Bioinform. 2022. V. 23 (5). P. 174. <https://doi.org/10.1093/bib/bbac174>
36. Doytchinova I.A., Flower D.R. // BMC Bioinformatics. 2007. V. 8. P. 4. <https://doi.org/10.1186/1471-2105-8-4>
37. Altschul S.F., Gish W., Miller W. et al. // J. Mol. Biol. 1990. V. 215 (3). P. 403
38. Bui H., Sidney J.H., Li W. et al. // BMC Bioinformatics. 2007. V. 8 (1). P. 361. <https://doi.org/10.1186/1471-2105-8-361>
39. Rapin N., Lund O., Bernaschi M., Castiglione F. // PLoS One. 2010. V. 5 (4). P. 9862. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0009862>
40. Carvalho L., Sano Gi., Hafalla J. et al. // Nat. Med. 2002. V. 8. P. 166. <https://doi.org/10.1038/nm0202-166>
41. Berendsen H.J.C., Postma J.P.M., van Gunsteren W.F. et al. // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. P. 3684. <https://doi.org/10.1063/1.448118>
42. Parrinello M., Rahman A. // J. Chem. Phys. 1982. V. 76. P. 2662. <https://doi.org/10.1063/1.443248>
43. Hess B., Bekker H., Herman J.C. et al. // J. Comput. Chem. 1997. V. 18. P. 1463. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1096-987X\(199709\)18:12%3C1463::AID-JCC4%3E3.0.CO;2-H](https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-987X(199709)18:12%3C1463::AID-JCC4%3E3.0.CO;2-H)
44. Darden T., York D., Pedersen L. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98 (12). P. 10089. <https://doi.org/10.1063/1.464397>
45. Potocnakova L., Bhide M., Pulzova L.B. // J. Immunol. Res. 2016. № 6760830. <https://doi.org/10.1155/2016/6760830>

DEVELOPMENT OF A SUBUNIT VACCINE AGAINST VIRUS OF AFRICAN SVINE VIRUS BASED ON CD2v PROTEIN WITH IMMUNOINFORMATICS AND MOLECULAR DYNAMICS METHODS

A. S Ivanovsky^{a,b,*}, V. I. Timofeev^c, A. V. Kalach^b, Y. V. Kordonskaya^c,
M. A. Marchenkova^a, Y. V. Pisarevsky^a, Y. A. Dyakova^c, M. V. Kovalchuk^{a,c}

^aShubnikov Institute of Crystallography of Kurchatov Complex of Crystallography and Photonics
of NRC "Kurchatov Institute, Moscow, 119333 Russia

^bMIREA-Russian Technology University, Moscow, 119454 Russia

^cNational Research Centre "Kurchatov Institute", Moscow, 123182 Russia

*e-mail: a.lwanowskiy@gmail.com

Abstract. A subunit vaccine against the African swine fever virus (ASF) has been designed using immunoinformatics and molecular dynamics methods. The three-dimensional structure of the selected immunogenic protein of the ASF-CD2v virus was modelled, and its topology relative to the membrane was predicted. B- and T-cell epitopes for the supramembrane part of CD2v were predicted, and their immunogenicity, allergenicity, and toxicity were evaluated. In order to facilitate the development of a subunit vaccine, the least variable site was identified on the basis of an analysis of the conservatism of the predicted epitopes. The stability of the selected supramembrane site in an aqueous salt solution was evaluated using molecular dynamics methods, and it was demonstrated that the site is structurally stable. The immunomodulation method has demonstrated that the developed candidate vaccine is capable of eliciting a sustained immune response and does not result in the development of a cytokine storm.

УДК 548.0:537.226

ЛИНЕЙНЫЙ И НЕЛИНЕЙНЫЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ОТКЛИК СОПОЛИМЕРА VDF₆₀/Tr₄₀ В ОКРЕСТНОСТЯХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА

© 2024 г. К. А. Верховская¹, М. А. Панкова², И. И. Попов³, Л. Н. Коротков^{3,*}

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

²Воронежский институт МВД России, Воронеж, Россия

³Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия

*E-mail: l_korotkov@mail.ru

Поступила в редакцию 26.08.2024 г.

После доработки 03.09.2024 г.

Принята к публикации 16.09.2024 г.

В интервале температур 20–110°C изучено влияние электрического смещающего поля $E_{\pm}$ (0–10 кВ/см) на диэлектрические свойства сополимера VDF₆₀/Tr₄₀. Обнаружено, что диэлектрическая нелинейность $\Delta\epsilon$, отрицательная в полярной фазе, становится положительной выше температуры Кюри (T_C). Повышение T_C под действием поля $E_{\pm}$ не является равномерным. При $E_{\pm} < E_c$ (E_c – пороговое поле) температура Кюри практически не зависит от $E_{\pm}$. При $E_{\pm} > E_c$ наблюдается ее повышение. Наличие порогового поля свидетельствует о наличии источников случайных электрических полей в исследуемом материале. Предполагается, что именно они ответственны за размытие сегнетоэлектрического фазового перехода.

DOI: 10.31857/S0023476124060099, EDN: YHDRV E

ВВЕДЕНИЕ

Сополимеры винилиденфторида-трифторэтилена (VDF-Tr) – хорошо известные сегнетоэлектрики, температура Кюри (T_C) которых зависит от соотношения концентрации компонент [1–5]. Они являются аморфно-кристаллическими веществами. Наряду с кристаллическими включениями в виде ламелей полимер содержит аморфную фракцию, объемная доля которой обычно составляет ~50% [3].

Благодаря своим уникальным физическим и химическим свойствам эти материалы нашли широкое применение в качестве датчиков акустического излучения, пьезоэлектрических датчиков, актуаторов для устройств электронной техники и медицины, как био-пьезоэлектрические материалы [5, 6]. Они входят в состав композитов, предназначенных для накопления энергии [7], а также структур, обладающих мемристорным эффектом [8].

Сегнетоэлектрический фазовый переход первого рода реализуется в кристаллической фракции, которая согласно [3] обладает орторомбической $mm2$, а по данным [4] – моноклинной симметрией.

Диэлектрические, поляризационные, электромеханические, тепловые, упругие и неупругие свойства

сополимеров VDF-Tr к настоящему времени достаточно хорошо исследованы в широком интервале температур, включающем в себя сегнетоэлектрический фазовый переход [1–4, 9–13]. Полученные результаты однозначно показали, что данный переход является фазовым переходом первого рода, который может быть удовлетворительно описан в рамках феноменологической теории Ландау [1].

Вместе с тем специфика структурного фазового перехода в сополимерах VDF-Tr изучена не в полной мере, что обусловило цель настоящей работы – исследование линейных и нелинейных диэлектрических свойств сополимеров VDF-Tr на примере VDF₄₀/Tr₆₀ в области сегнетоэлектрического фазового перехода.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Образец получали в виде толстой пленки путем медленного выпаривания сополимера VDF₆₀/Tr₄₀ из его раствора в ацетоне. Из пленки вырезали прямоугольную пластинку размером $7 \times 7 \times 0.4$ мм. На ее большие поверхности наносили серебряные электроды. Для полного удаления остатков растворителя образец просушивали при температуре ~90°C в течение 24 ч.

Для измерения диэлектрической проницаемости ϵ образец помещали в термостат, где температура изменялась от 20 до 110°C и измерялась с погрешностью, не превышающей $\pm 0.5^\circ\text{C}$. Измерения проводили с использованием измерителя иммитанса E7-20 на частоте 1 кГц при подаче электрического смещающего поля (E_+) напряженностью 0–10 кВ/см. Поле E_+ заданной величины в ходе нагрева образца прикладывали при $T \approx 20^\circ\text{C}$ и поддерживали неизменным на протяжении всего измерительного цикла (нагрев–охлаждение).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Температурные зависимости диэлектрической проницаемости, полученные в ходе нагрева и охлаждения образца, показаны на рис. 1. Они проходят через асимметричные максимумы, соответствующие сегнетоэлектрическому фазовому переходу при нагреве и охлаждении образца. При измерениях в ходе нагрева максимум ϵ наблюдается при температуре $T_{Ch} \approx 80^\circ\text{C}$, а при охлаждении – при температуре $T_{Cc} \approx 65^\circ\text{C}$.

В окрестностях температуры Кюри зависимость $\epsilon(T)$ следует закону Кюри–Вейсса [14]:

$$\epsilon(T) = \epsilon_i + C_1/(T - \theta_1), \quad (1a)$$

$$\epsilon(T) = \epsilon_i + C_2/(\theta_2 - T). \quad (16)$$

Соотношение (1a) справедливо при $T > T_C$, а соотношение (16) – для температур, лежащих ниже T_C . Здесь ϵ_i – не зависящая от температуры составляющая диэлектрической проницаемости, C_i и θ_i ($i = 1, 2$) – постоянная и температура Кюри–Вейсса соответственно.

Возможность использования выражений (1a) и (16) для описания диэлектрической проницаемости материала в широком интервале температур подтверждается линейными зависимостями $1/\epsilon$ от температуры (рис. 1) как выше, так и ниже T_C . Наилучшая аппроксимация экспериментальных данных получена при следующих значениях параметров: $\epsilon_i \approx 4$, $C_1 \approx 5350$ К, $\theta_1 \approx 260$ К = -10°C , $C_2 \approx 630$ К, $\theta_2 \approx 366$ К = 93°C .

Анализ температурных зависимостей диэлектрического отклика выявил некоторые отклонения от предсказаний феноменологической теории сегнетоэлектрических фазовых переходов первого рода.

В частности, согласно [14] должно выполняться условие $T_{Cc} \approx \theta_1$, тогда как фактически температура Кюри–Вейсса $\theta_1 < T_{Cc}$. Вероятно, это связано с тем, что исследуемый материал наряду с кристаллической содержит аморфную фракцию, присутствие которой ослабляет зависимость ϵ от температуры и тем самым понижает измеренное значение θ_1 .

Наряду с этим можно ожидать следующее отношение констант Кюри–Вейсса: $C_1/C_2 = 4$ [14], тогда как фактически имеем $C_1/C_2 \approx 8.5$. Столь значительная разница величин C_1 и C_2 уже не может быть объяснена неоднородностью полимерного материала.

В канонических сегнетоэлектриках, претерпевающих фазовый переход первого рода, происходит резкое уменьшение (возрастание) ϵ вблизи T_C , обусловленное скачкообразным изменением спонтанной поляризации ΔP_s .

В сополимерах VDF-Tr спонтанная поляризация плавно убывает с температурой [1–3], что, очевидно, обусловлено тем, что фазовый переход реализуется не в “точке”, а в некотором интервале температур подобно тому, как это имеет место в случае кислородно-октаэдрических сегнетоэлектриков с размытым фазовым переходом [14].

Очевидно, из-за размытия фазового перехода характерный скачок диэлектрической проницаемости в окрестностях T_C не просматривается ни на зависимости $\epsilon(T)$, ни на температурной зависимости ϵ^{-1} (рис. 1). Вместе с тем ниже T_{Ch} в интервале $\sim 65\text{--}80^\circ\text{C}$ наблюдается ускоренное по сравнению с предсказанием (16) уменьшение ϵ^{-1} (рис. 1), которое можно интерпретировать как “размытый скачок” ϵ .

Другим проявлением размытия сегнетоэлектрического фазового перехода является отклонение зависимости $\epsilon(T)$ от закона Кюри–Вейсса в окрестностях T_C (кривая 2 на рис. 1).

В модели, предложенной Г.А. Смоленским и В.А. Исуповым [14], размытие фазового перехода объясняется разбросом локальных температур Кюри из-за химической микрон неоднородности

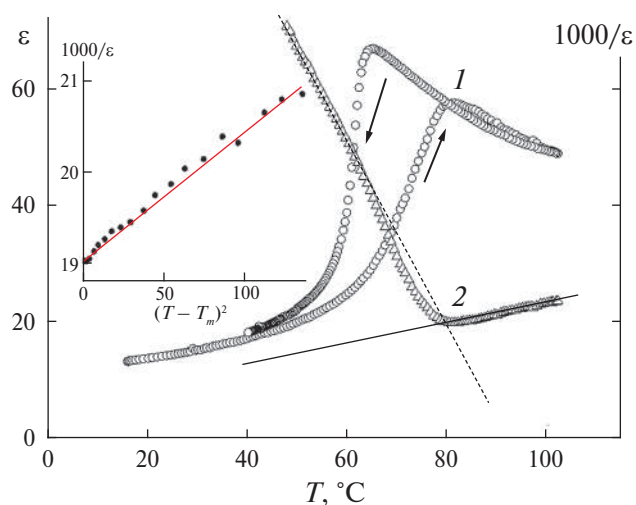


Рис. 1. Температурные зависимости ϵ , полученные при нагреве и охлаждении образца (1), и зависимость ϵ^{-1} от температуры (2). Прямые линии проведены в соответствии с формулами (1a) и (16). Вставка – зависимость ϵ^{-1} от $(T - T_m)^2$.

материала. Модель [14] предсказывает следующую зависимость диэлектрического отклика от температуры:

$$(\epsilon - \epsilon_i)^{-1} = \epsilon_m^{-1} + (T - T_m)^2 / 2\epsilon_m \delta^2, \quad (2)$$

где T_m — температура, приблизительно соответствующая максимуму диэлектрической проницаемости ϵ_m , δ — параметр размытия фазового перехода, имеющий смысл среднеквадратичного отклонения локальной температуры Кюри.

Можно убедиться, что соотношение (2) удовлетворительно описывает экспериментально полученную зависимость $\epsilon^{-1}(T)$ в интервале температур $T_m - (T_m + 10^\circ\text{C})$, что проиллюстрировано на вставке к рис. 1.

Анализ экспериментальных данных в рамках модели Смоленского–Исупова дал значение параметра $\delta \approx 8$ К.

Значение δ согласно модели [14] также можно оценить по формуле

$$\delta = [\gamma^2 x(1-x)/n]^{1/2}, \quad (3)$$

где параметр $\gamma = dT_C/dx$ отражает скорость изменения температуры Кюри при изменении

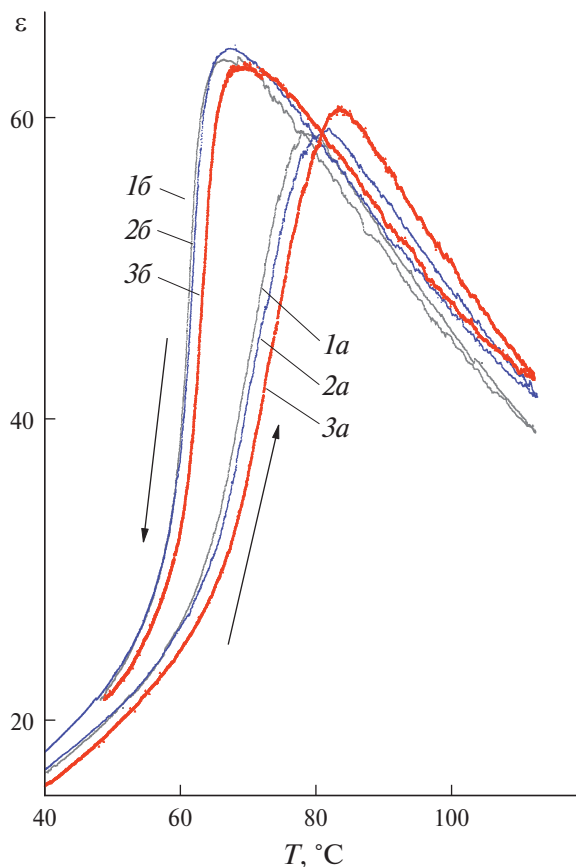


Рис. 2. Температурные зависимости ϵ , полученные при нагреве (1а–3а) и охлаждении образца (1б–3б) при различных значениях электрического смещающего поля $E = 0$ (1а и 1б), 7.5 (2а и 2б) и 10 (3а и 3б) кВ/см.

концентрации компонентов, n — число частиц в полярной микрообласти ($n = 16000-160000$ для полярных областей, имеющих размер критического зародыша ~ 10 нм [14]).

Принимая во внимание, что согласно фазовой диаграмме сополимеров VDF_(1-x)/Tr_x [3] значение $dT_C/dx \approx 330$ К/моль, и воспользовавшись выражением (3), получим оценку числа $n \approx 400$. Приняв за единицу полярной микрообласти элементарную ячейку, объем которой $V = 0.912 \times 0.525 \times 0.255 \approx 0.122$ нм³ [15], оценим объем полярной микрообласти $V_{PMO} \approx 50$ нм³. Полученная величина значительно меньше “термодинамически обоснованного” для сегнетоэлектриков со структурой перовскита объема критического зародыша $V_0 \sim 10^3$ нм³ [14] и еще меньше оценок, сделанных для близкого по составу сополимера VDF₇₅/Tr₂₅ в [11], согласно которым $V_0 \approx 4 \times 10^4$ нм³.

Таким образом, видно, что модель Смоленского–Исупова не позволяет объяснить размытие сегнетоэлектрического фазового перехода в исследуемом материале.

Обсудим влияние электрического смещающего поля E на диэлектрический отклик (рис. 2). Поле E до 5 кВ/см слабо влияет на диэлектрическую проницаемость исследуемого материала, поэтому кривые $\epsilon(T)$, полученные при $E < 5$ кВ/см, не представлены на рис. 2. Поле более высокой напряженности приводит к заметному уменьшению ϵ в полярной фазе и возрастанию в параэлектрической фазе. Это хорошо видно из рис. 3, где изображены температурные зависимости нелинейной диэлектрической проницаемости $\Delta\epsilon(T) = \epsilon(E) - \epsilon(0)$, полученные в ходе нагрева и охлаждения образца при $E = 10$ кВ/см.

При температурах несколько ниже T_{Ch} или ниже T_{Cc} на зависимостях $\Delta\epsilon(T)$, полученных соответственно в ходе нагрева и охлаждения, наблюдаются выраженные минимумы $\Delta\epsilon$. При этом в сегнетоэлектрической фазе $\Delta\epsilon$ остается отрицательной, асимптотически приближаясь к нулю с понижением температуры.

В параэлектрической фазе $\Delta\epsilon$ положительна и при этом заметно зависит от термической предистории. На кривой нагрева $\Delta\epsilon$ достигает максимума при 87°C, а затем медленно убывает с ростом температуры. Кривая $\Delta\epsilon(T)$, полученная в процессе охлаждения, монотонно убывает в пределах неполярной фазы с понижением температуры.

В параэлектрической фазе зависимости $\Delta\epsilon(T)$ качественно отличаются от аналогичных зависимостей, регистрируемых для обычных сегнетоэлектриков, претерпевающих фазовый переход первого рода. В случае последних выше температуры Кюри величина $\Delta\epsilon$, пройдя через максимум, быстро убывает, меняя знак с положительного на отрицательный, и асимптотически приближается к нулю с повышением температуры [16]. Механизмы,

приводящие к нетипичному поведению диэлектрической нелинейности в параэлектрической фазе исследуемого материала, очевидно, не связаны с сегнетоэлектрическим фазовым переходом, а могут быть обусловлены другими эффектами, например возрастанием электропроводности вследствие инъекции носителей заряда из электродов [17], интенсивность которой возрастает с повышением температуры [18].

С ростом напряженности поля E_+ происходит смещение температур T_{Ch} и T_{Cc} в высокотемпературном направлении (рис. 4). Это смещение не является равномерным. Когда E_+ меньше некоторого порогового поля E_c , температуры T_{Ch} и T_{Cc} практически не зависят от E_+ . При $E_+ > E_c$ наблюдается заметное повышение как T_{Ch} , так и T_{Cc} .

Феноменологическая теория [14] не предсказывает существования порогового поля. Такое поле присутствует в моделях [19, 20], описывающих сегнетоэлектрический фазовый переход в кристалле, содержащем источники случайных электрических полей. Поэтому можно предположить, что действие случайных полей является основной причиной размытия сегнетоэлектрического фазового перехода в исследуемом сополимере в соответствии с моделью [21].

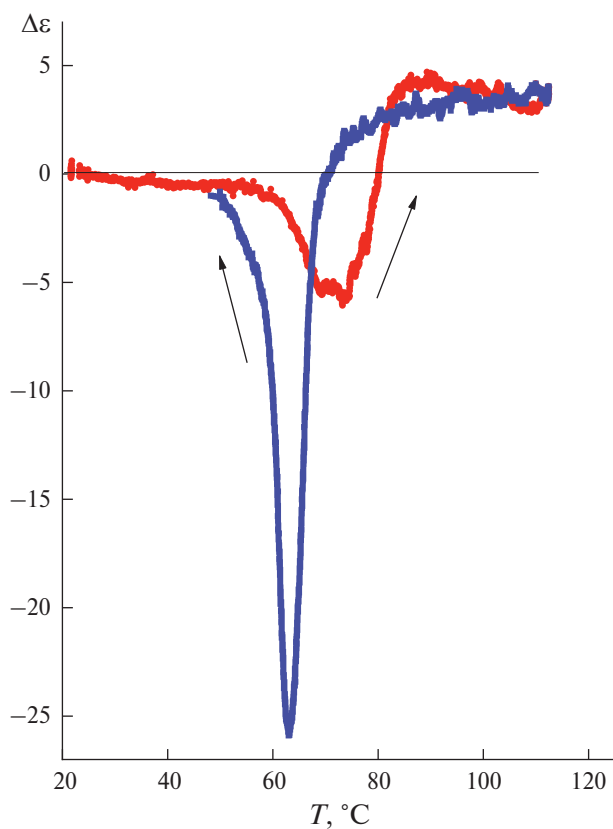


Рис. 3. Зависимость $\Delta\epsilon(T)$ при нагреве и охлаждении образца.

Результаты проведенного эксперимента показали, что значение E_c зависит от термической предыстории материала. При измерениях в ходе нагрева образца пороговое поле составило ~ 3 кВ/см, а при охлаждении ~ 6 кВ/см.

Когда $E_+ > E_c$, зависимости $T_{Ch}(E_+)$ и $T_{Cc}(E_+)$ могут быть удовлетворительно описаны соотношением, вытекающим из [14]:

$$T_C(E_+) = T_C(0) + (E_+ - E_c)\Delta P_s T_C(0)/Q, \quad (4)$$

где ΔP_s — скачок спонтанной поляризации в точке Кюри, Q — скрытая теплота фазового перехода. Возможность аппроксимации экспериментальных данных формулой (4) проиллюстрирована на рис. 4.

Эксперимент дал следующие значения скорости смещения температуры Кюри: $dT_{Ch}/dE_+ \approx 0.84$ и $dT_{Cc}/dE_+ \approx 0.6$ К×см/кВ. Видно, что $dT_{Ch}/dE_+ > dT_{Cc}/dE_+$, тогда как согласно (4) должно быть наоборот, поскольку скрытая теплота перехода при нагреве ($Q_h \approx 10800$ Дж/кг [9]) больше, чем при охлаждении ($Q_c \approx 7900$ Дж/кг [9]), а ΔP_s при охлаждении сегнетоэлектрика всегда превышает скачок спонтанной поляризации при нагреве. Кроме

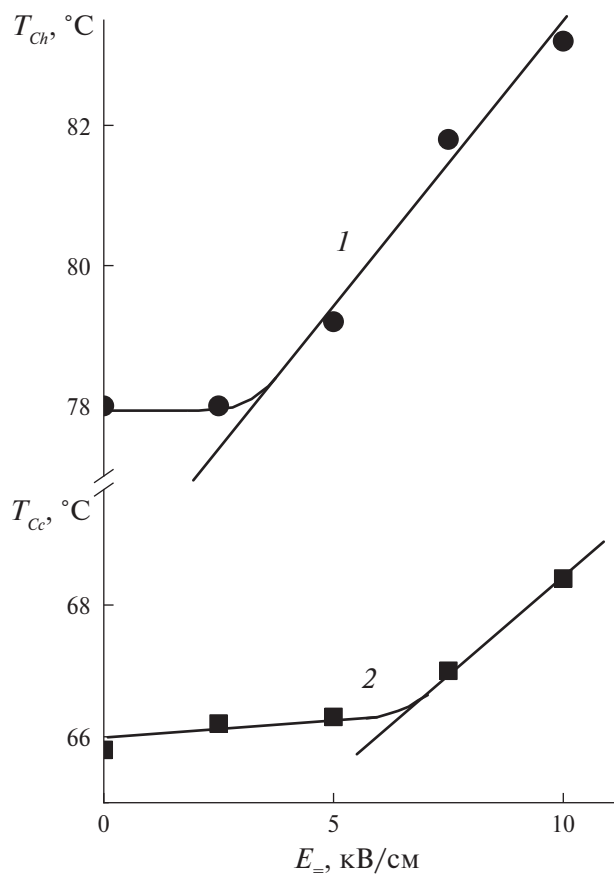


Рис. 4. Зависимости $T_{Ch}(E_+)$ (кривая 1) и $T_{Cc}(E_+)$ (кривая 2).

того, полученные экспериментально значения скорости смещения температуры Кюри оказались меньше, чем предсказывает соотношение (4). Подставив в (4) известные данные: $\Delta P_s = 100 \text{ мКл/м}^2$ [1], $T_c = 350 \text{ К}$, $Q_c = 10^4 \text{ Дж/кг}$ [9], получим $dT_c/dE_{\pm} \approx 3.5 \text{ К} \times \text{см/кВ}$.

Обнаруженные несоответствия между экспериментально полученными и рассчитанными по формуле (4) результатами можно объяснить тем, что смещающее электрическое поле, фактически действующее на кристаллические включения в исследуемом сополимере, зависит как от отношения объемов кристаллической и аморфной фракций, так и от отношения их диэлектрических проницаемостей (ϵ_{cr}/ϵ_a). Действующее на кристаллическую ламель поле значительно меньше $E_{\pm}$ из-за низкой в сравнении с ϵ_{cr} диэлектрической проницаемости аморфной фракции материала (ϵ_a).

Диэлектрическая проницаемость ϵ_a слабо изменяется с температурой, тогда как ϵ_{cr} в значительной степени определяет вид температурной зависимости ϵ (рис. 1). Поскольку $\epsilon(T_{ch}) < \epsilon(T_{cc})$, то электрическое поле, действующее на кристаллиты и смещающее температуру T_{ch} , будет выше, чем поле, действующее в ходе охлаждения и смещающее температуру T_{cc} .

Температурно зависимым перераспределением напряженности электрического поля, действующего на кристаллическую и аморфную фракции, можно на качественном уровне объяснить и более высокое значение порогового поля E_c при охлаждении образца по сравнению с E_c , регистрируемом при нагреве.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Подводя итог работе, отметим ее основные результаты. Анализ линейных и нелинейных диэлектрических свойств сополимера VDF₆₀/Tr₄₀ вблизи сегнетоэлектрического фазового перехода показал, что на качественном уровне они могут быть описаны в рамках феноменологической теории Ландау [14]. Учет неоднородной аморфно-кристаллической структуры материала позволяет объяснить различную скорость смещения температуры фазового перехода под действием постоянного электрического поля при измерениях в условиях нагрева и охлаждения образца (T_{ch} и T_{cc} соответственно). Наряду с этим установлено, что повышение температуры Кюри под действием поля $E_{\pm}$ не является равномерным. При $E_{\pm} < E_c$ температуры T_{ch} и T_{cc} практически не зависят от $E_{\pm}$. При $E_{\pm} > E_c$ наблюдается повышение как T_{ch} , так и T_{cc} . Наличие порогового поля согласно моделям [19, 20], рассматривающим сегнетоэлектрический фазовый переход в присутствии случайных электрических полей, свидетельствует о наличии источников таких полей в исследуемом материале. По-видимому, именно

случайные поля являются основной причиной размытия фазового перехода, благодаря которому в непосредственной близости к температуре Кюри температурная зависимость диэлектрической проницаемости следует так называемому “квадратичному” закону Кюри–Вейсса.

Установление природы источников случайных полей выходит за рамки настоящей работы. Однако можно предположить, что таковыми могут быть микрообласти, обогащенные ионами фтора, появившиеся из-за микронеоднородности состава сополимера VDF/Tr при замещении мономеров винилиденфторида (CH_2CF_2) трифторэтиленом (C_2HF_3).

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках выполнения государственного задания НИЦ “Курчатовский институт”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Forukawa T. // Phase Transitions. 1989. V. 18. P. 143. <https://doi.org/10.1080/01411598908206863>
2. Koizumi N., Hagino J., Murata Y. // Ferroelectrics. 1981. V. 32. P. 141. <https://doi.org/10.1080/00150198108238685>
3. Луцкейкин Г.А. Полимерные пьезоэлектрики. М.: Химия, 1990. 176 с.
4. Кочервинский В.В. // Успехи химии. 1999. Т. 68. № 10. С. 904. <https://doi.org/10.1070/RC1999v068n10ABEH000446>
5. Кочервинский В.В. Применение сегнетоэлектрических полимеров в технике и медицине. Palmarium Academic Publishing, 2021. 194 с.
6. Xu Q., Gao X., Zhao S. et al. // Adv. Mater. 2021. V. 33. P. 2008452. <https://doi.org/10.1002/adma.202008452>
7. Zhu L., Qing Q. // Macromolecules. 2012. V. 45. P. 2937. <https://doi.org/10.1021/ma2024057>
8. Budaev A.V., Belenkov R.N., Emelianov N.A. // Condens. Matter. 2019. V. 4. № 2. P. 56. <https://doi.org/10.3390/CONDMAT4020056>
9. Koizumi N., Haikawa N., Habuca H. // Ferroelectrics. 1984. V. 57. P. 99. <http://dx.doi.org/10.1080/00150198408012756>
10. Yagi T., Tatemoto M., Sako J. // Polymer J. 1980. V. 12. № 4. P. 209. <https://doi.org/10.1295/polymj.12.209>
11. Верховская К.А., Коротков Л.Н., Караева О.А. // Кристаллография. 2019. Т. 64. № 4. С. 586. <https://doi.org/10.1134/S0023476119040271>
12. Verkhovskaya K.A., Popov I.I., Korotkov L.N. // Ferroelectrics. 2020. V. 567. № 1. P. 223. <https://doi.org/10.1080/00150193.2020.1791608>

13. Verkhovskaya K.A., Popov I.I., Tolstykh N.A., Korotkov L.N. // *Ferroelectrics*. 2022. V. 591. № 1. P. 211. <https://doi.org/10.1080/00150193.2022.2041940>
14. Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А. и др. Физика сегнетоэлектрических явлений / Под ред. Смоленского Г.А. Л.: Наука, 1985. 396 с.
15. Tashiro K., Takano K., Kobayashi M. et al. // *Ferroelectrics*. 1984. V. 57. P. 297. <http://dx.doi.org/10.1080/00150198408012770>
16. Korotkov L.N. // *Phys. Status Solidi. B*. 2000. V. 222. № 2. P. R1. [https://doi.org/10.1002/1521-3951\(200011\)222:2<R3::AID-PSSB99993>3.0.CO;2-B](https://doi.org/10.1002/1521-3951(200011)222:2<R3::AID-PSSB99993>3.0.CO;2-B)
17. Ламнерт М., Марк П. Инжекционные токи в твердых телах. М.: Мир, 1973. 416 с.
18. Коротков Л.Н., Гриднев С.А., Климентова Т.И. // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2004. Т. 68. С. 982.
19. Дороговцев С.Н. // *ФТТ*. 1982. Т. 24. Вып. 6. С. 1661.
20. Glinchuk M.D., Stephanovich V.A. // *J. Phys. Condens. Matter*. 1998. V. 10. P. 11081. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/10/48/027>
21. Stephanovich V.A. // *Ferroelectrics*. 2000. V. 236. P. 209. <https://doi.org/10.1080/001501900008016053>

LINEAR AND NONLINEAR DIELECTRIC RESPONSE OF VDF₆₀/Tr₄₀ COPOLYMER IN THE VICINITY OF FERROELECTRIC PHASE TRANSITION

K. A. Verkhovskaya^a, M. A. Pankova^b, I. I. Popov^c, L. N. Korotkov^c

^a*Shubnikov Institute of Crystallography of Kurchatov Complex of Crystallography and Photonics of NRC "Kurchatov Institute", Moscow 119333, Russia*

^b*Voronezh Institute of the Ministry of Internal Affairs of the Russian Federation, Voronezh, 394065 Russia*

^c*Voronezh State Technical University, Voronezh, 394026 Russia*

*e-mail: l_korotkov@mail.ru

Abstract. The effect of the bias electric field E_+ (0–10 kV/cm) on the dielectric properties of the VDF₆₀/Tr₄₀ copolymer was studied within the temperature range of 20–110°C. It was found that the dielectric nonlinearity $\Delta\epsilon$, is negative in the polar phase and becomes positive above the Curie temperature (T_C). The increase in T_C under the field E_+ is not uniform. At $E_+ < E_c$ (E_c is the threshold field), the Curie temperature is practically independent of E_+ . At $E_+ > E_c$, the increase of T_C is observed. The presence of the threshold field indicates the presence of sources of random electric fields in the material under study. It is assumed that they are responsible for the smearing of the ferroelectric phase transition.

УДК 532.6:533.1/7:536-3:53.08:544.2: 54-14/-16: 548.3/5:54.03

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ И СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛА *n*-ТЕРФЕНИЛА, ВЫРАЩЕННОГО ИЗ РАСПЛАВА

© 2024 г. М. С. Лясникова^{1,*}, А. А. Кулишов¹, Г. А. Юрасик¹, Д. Н. Каримов¹,
В. А. Постников^{1,**}, А. Э. Волошин¹

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

*E-mail: mlyasnikova@yandex.ru,

**E-mail: postva@yandex.ru

Поступила в редакцию 19.08.2024 г.

После доработки 19.08.2024 г.

Принята к публикации 19.09.2024 г.

Представлены результаты исследования фотолюминесцентных и рентгенолюминесцентных свойств кристаллического элемента *n*-терфенила, изготовленного из монокристалла, выращенного из расплава по методу Бриджмена. Получены и проанализированы спектры пропускания, фото- и рентгенолюминесценции кристалла. Для монокристалла *n*-терфенила исследованы кинетики распада фото- и рентгенолюминесценции и определен абсолютный световыход рентгенолюминесценции.

DOI: 10.31857/S0023476124060102, EDN: YNAZPM

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в связи с задачами физики высоких энергий, атомной энергетики, биомедицины и радиационной безопасности существует острая необходимость в наличии широкого спектра доступных сцинтилляционных материалов. Световыход органических сцинтилляторов в несколько раз ниже, чем у неорганических. Однако органические сцинтилляторы характеризуются высоким быстродействием (малое время высвечивания $\sim 10^0\text{--}10^1$ нс), низкой плотностью и атомной массой ($Z_{\text{eff}} \sim 7$), что значительно уменьшает обратное рассеяние, линейностью сцинтилляционного отклика при возбуждении электронами, близостью спектра люминесценции, лежащего в голубой области, к спектральной чувствительности большинства коммерческих фотоэлектронных умножителей, низкой стоимостью и быстротой изготовления [1–4].

Среди органических люминофоров *n*-терфенил (ЗР) является одним из наиболее эффективных сцинтилляторов со сравнительно высокой термической, химической и радиационной устойчивостью [1, 5]. Температура плавления ЗР — 485 К, а в диапазоне температур до ~ 400 К он практически не возгоняется [6]. Спектр фотолюминесценции (ФЛ) ЗР в растворе гексана находится в пределах 320–400 нм и имеет несколько максимумов (наибольший при 340 нм), квантовый выход ФЛ достигает

почти 100% [6, 7]. По этой причине ЗР является одним из лучших активаторов жидких и пластиковых сцинтилляторов [2]. Для кристаллов ЗР максимум коротковолнового пика ФЛ смещен на 2700 см^{-1} в длинноволновую сторону относительно его положения в гексане [6], а квантовый выход ФЛ находится в пределах 70–80% [8].

В сравнении с жидкими и пластиковыми сцинтилляторами сцинтилляторы на основе монокристаллов более дорогие в изготовлении, однако обладают большим световыходом, высоким спектральным разрешением и характеризуются более высокой радиационной устойчивостью [9]. Объемные монокристаллы ЗР эффективны для регистрации короткопробежных излучений (α - и β -частиц) и нейтронов [10, 11]. Сегодня единственным способом получения объемных кристаллов ЗР является метод роста из расплава по Бриджмену. Данный способ позволяет получать как чистые [12, 13], так и допированные [14, 15] монокристаллы. Однако крупные низкодефектные кристаллы ($d > 2$ см) высокого оптического качества получить пока не удается, в связи с чем задача развития расплавных методов роста кристаллов *n*-терфенила является актуальной.

Цель данного исследования — разработка метода выращивания из расплава объемных монокристаллов *n*-терфенила и изучение их

спектрально-люминесцентных характеристик при УФ-возбуждении и сцинтилляционных свойств при γ - и рентгеновском облучении для использования в качестве элемента сцинтилляционного детектора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы. Для выращивания кристаллов использовали коммерческий *n*-терфенил (ОСЧ) (“Химкрафт”, Россия). Для повышения чистоты исходный коммерческий реактив был перекристаллизован в толуоле (ОСЧ). В качестве инертного газа для заполнения ростового тигля использовали аргон (марки 6.0). Для измерения спектров ФЛ и времен жизни ФЛ в растворе использовали циклогексан спектральной чистоты.

Рост кристаллов. Кристаллы выращивали методом направленной кристаллизации из расплава в вертикальной печи Бриджмена [16]. В качестве ростовых контейнеров использовали конические одноячеистые тигли специальной конструкции из алюминиевого сплава марки Д16Т (ГОСТ 4784-97). Для предотвращения окисления в процессе роста кристаллов воздух из тигля с ЗР был откачан до остаточного давления 10^{-2} Па при прогреве до 373 К и далее заполнен инертным газом. Герметизацию контейнеров проводили методом диффузионной сварки. Расплав ЗР предварительно выдерживали при 500–520 К в течение 3 ч для гомогенизации. Температурный градиент в зоне роста составлял ~ 15 К/см, скорость вывода тигля – 2.5 мм/ч, скорость охлаждения кристаллов не превышала 10 К/ч. Ориентацию кристаллов в процессе выращивания не контролировали. Получены кристаллы оптического качества диаметром 30 мм и длиной 100 мм (рис. 1а).

Рентгенофазовый анализ. Фазовый анализ и определение кристаллографической ориентации оптического элемента $15 \times 18 \times 3$ мм, изготовленного из выращенного монокристалла, выполнены

на рентгеновском дифрактометре Miniflex 600 (Rigaku, Япония). Излучение $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$.

Измерения спектров поглощения, фотолюминесценции и времен жизни фотолюминесценции. Спектры ФЛ и кинетики затухания ФЛ раствора в циклогексане и выращенного из расплава кристалла исследовали с помощью спектрофлуориметра с времякоррелированным счетом фотонов FluoTime 300 (PicoQuant, Германия). Спектры поглощения и пропускания исследовали с помощью спектрофотометра Cary300 (Agilent, США). Возбуждение ФЛ проводилось на длине волны $\lambda_{\text{ex}} = 275 \pm 10 \text{ нм}$ (импульсный светодиодный источник PLS 270). Оптическая плотность растворов на длине волны возбуждения < 0.7 . Измерения спектров поглощения, ФЛ и кинетики ФЛ раствора проводили в 3 мл кварцевой кювете $10 \times 10 \text{ мм}$ при 298 К. Сигнал регистрировали на длинах волн максимумов спектров люминесценции.

Измерения спектра рентгенолюминесценции и рентгенолюминесцентных свойств. Для измерения спектра рентгенолюминесценции (РЛ), кинетики распада РЛ и световыхода РЛ монокристалла ЗР использовали установки, описанные в [17] (разработаны в ФГАОУ ВО СПбПУ). Спектр РЛ снимали в диапазоне от 200 до 650 нм при непрерывном облучении с использованием монохроматора МДР-2 с решеткой на 1200 штрихов/мм и счетной головкой Hamamatsu H8259-01 в качестве приемника излучения. Для возбуждения РЛ в кристаллическом элементе ЗР использовали образцовые спектрометрические гамма-источники на изотопах Na-22, Cs-137 и Am-241.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рост кристаллов. На рис. 1а представлен выращенный из расплава монокристалл ЗР. Для исследования спектрально-люминесцентных и сцинтилляционных свойств из полученного кристалла был изготовлен элемент размером $15 \times 18 \times 3 \text{ мм}$ (рис. 1б).

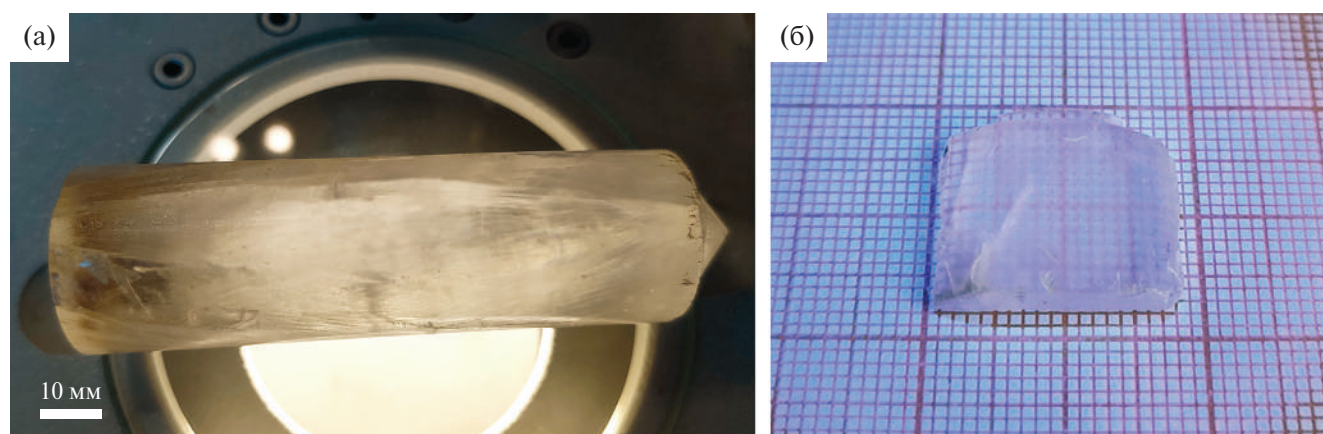


Рис. 1. Выращенный из расплава монокристалл *n*-терфенила (а) и изготовленный из него оптический элемент (б).

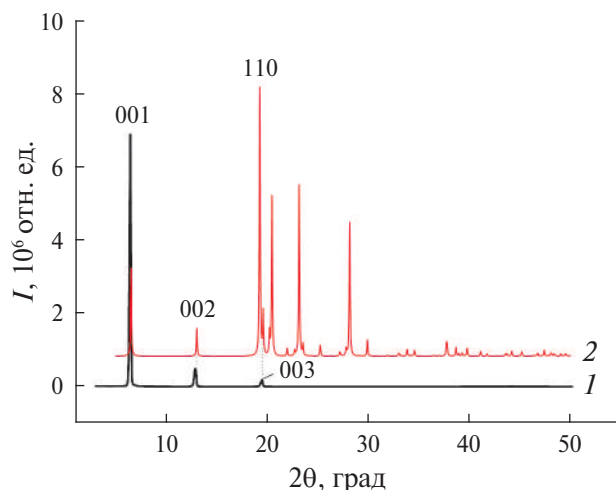


Рис. 2. Рентгеновская дифрактограмма монокристаллического образца (1) и реконструированная на основе данных монокристалльного эксперимента [6] порошковая дифрактограмма (2).

Рентгенофазовый анализ. Кристаллическая структура *n*-терфенила относится к моноклинной сингонии, пр. гр. $P2_1/a$ ($Z = 2$), параметры элементарной ячейки: $a = 8.089(1)$, $b = 5.603(1)$, $c = 13.592(1)$ Å; $\beta = 91.973(6)^\circ$ [6].

Рентгеновская дифрактограмма монокристаллического образца 3Р, снятая при отражении от рабочей поверхности, приведена на рис. 2 (спектр 1). Наиболее интенсивный пик находится при $2\theta_1 = 6.4^\circ$, а положение менее интенсивных второго и третьего дифракционных пиков приблизительно соответствует удвоенному (12.9°) и утроенному (19.5°) значению $2\theta_1$. Сравнение с данными монокристалльного рентгеноструктурного анализа, представленного на рис. 2 в виде реконструированной порошковой дифрактограммы (спектр 2) [6], показало, что наблюдаемая для монокристаллического элемента 3Р дифракционная картина является результатом отражения от семейства плоскостей $\{00l\}$ с межплоскостным расстоянием $d_{001} = 13.58$ Å. В кристалле 3Р плоскость (001) является плоскостью спайности с наименьшей поверхностной энергией [18].

Спектрально-люминесцентные свойства растворов и кристаллов. Спектр пропускания монокристаллического элемента 3Р приведен на рис. 3. Край поглощения находится на длине волны 351 нм, а величина пропускания в исследованном спектральном диапазоне не выше 60%.

На рис. 4 представлены нормированные спектры поглощения и ФЛ раствора в циклогексане и спектры ФЛ и РЛ кристалла 3Р. Положения максимумов идентифицированных полос фото- и рентгенолюминесценции и времена жизни возбужденных состояний приведены в табл. 1.

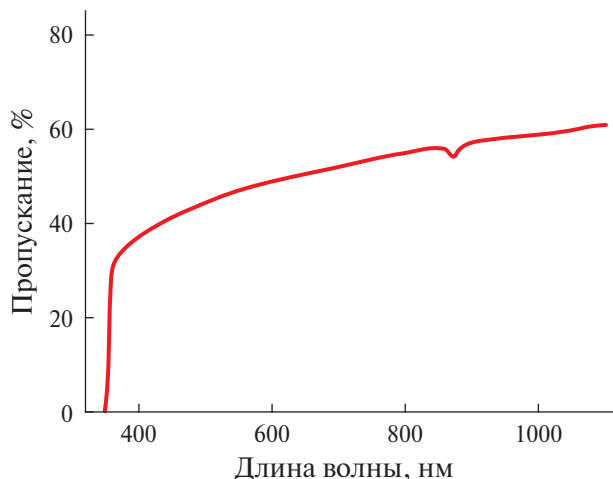


Рис. 3. Спектр пропускания монокристаллического элемента *n*-терфенила.

Спектр поглощения раствора 3Р в циклогексане состоит из двух полос колоколообразной формы. Наиболее интенсивной является коротковолновая полоса. Измерение спектра поглощения кристалла позволило определить лишь положение красного края полосы поглощения из-за высокой оптической плотности и большой толщины образца (351 нм/ 28490 см $^{-1}$).

На спектре ФЛ раствора 3Р в циклогексане просматриваются по меньшей мере три полосы с положениями максимумов от 325 до 352 нм, что совпадает с данными [1]. Спектры фото- и рентгенолюминесценции кристалла 3Р также состоят из нескольких полос в диапазоне 358–435 нм. Положение наиболее интенсивных полос испускания на обоих спектрах практически совпадают: 371 ± 1 нм. Для остальных полос в спектрах ФЛ и РЛ наблюдается расхождение: на спектре ФЛ коротковолновая полоса в области 358 нм почти не просматривается, тогда как на спектре РЛ наблюдается соответствующее плечо, примыкающее к основному максимуму. Кроме того, относительная интенсивность длинноволновых полос на спектре РЛ ниже.

Полученная кинетика затухания ФЛ в растворе 3Р в циклогексане хорошо описывается одной компонентой со временем 0.94 нс, что соответствует литературному значению — 0.98 нс [19]. Кинетики распада возбужденных состояний кристалла при возбуждении фото- и рентгеновским излучением имеют быструю (τ_1) и медленную (τ_2) компоненты (табл. 1). Первая — быстрая — обусловлена непосредственным испусканием света возбужденными молекулами 3Р. Ее величина в ~3 раза больше по сравнению с раствором. Это можно объяснить ограничением внутримолекулярных вращательных и колебательных степеней свободы молекул в кристалле и отсутствием взаимодействия с молекулами растворителя, что приводит к уменьшению доли

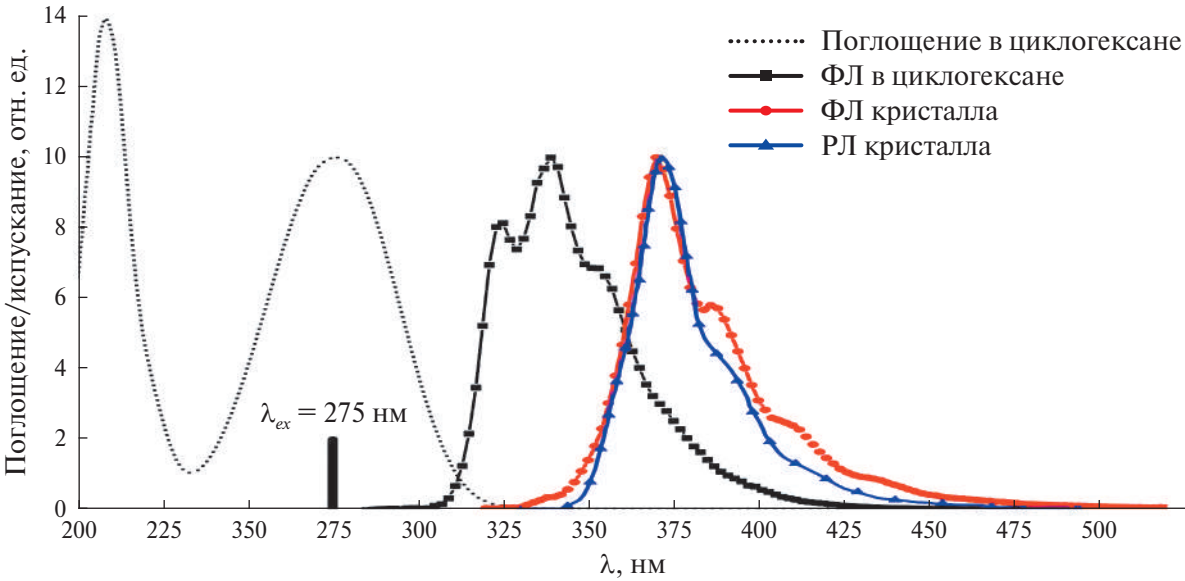


Рис. 4. Спектры поглощения и ФЛ раствора *n*-терфенила в циклогексане и спектры ФЛ и РЛ монокристалла *n*-терфенила.

Таблица 1. Абсорбционные, фото- и рентгенолюминесцентные характеристики раствора в циклогексане и монокристалла *n*-терфенила

Показатель	Раствор в циклогексане	Кристалл	
		ФЛ	РЛ
Максимумы полос поглощения, нм/см ⁻¹	208/48080 276/36230		
Максимумы полос люминесценции, нм/см ⁻¹	325/30770 339/29500 352/28410	370/27030 386/25910 408/24510 435/22990	358/27930 372/26880 389/25710
<τ ₁ >, нс	0.94	3.13 ± 0.04	4.6
<τ ₂ >, нс		19 ± 2	56

безызлучательных переходов [20]. Измеренное значение величины τ₁ = 3.1 нс близко к литературным: 3.3 [21] и 2.4 нс [15]. Вторая компонента — медленная — связана, по-видимому, с процессами передачи энергии и релаксации возбужденных состояний, а также наличием в энергетическом спектре локализованных состояний — ловушек, связанных с примесями и дефектами [21].

Световыход РЛ монокристаллического образца 3Р составил 17000 фотон/МэВ, что близко к значению 19400 фотон/МэВ [10]. По световыходу РЛ кристаллы 3Р немного уступают кристаллам антрацена (20000 фотон/МэВ [10]), однако значительно превосходят популярные коммерческие пластиковые и жидкие сцинтилляторы [9].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан метод выращивания из расплава образцов кристаллов *n*-терфенила размером 30 мм × 100 мм. Изготовленный на основе выращенного монокристалла оптический элемент толщиной 3 мм прозрачен в видимом и близком ИК-диапазонах (Т ~ 50%). Положения наиболее интенсивной полосы испускания в спектрах фото- и рентгенолюминесценции кристалла *n*-терфенила совпадают в пределах точности измерений (371 ± 1 нм). В растворе циклогексана кинетика распада фотолюминесценции характеризуется моноэкспоненциальной зависимостью со временем жизни τ₁ = 0.94 нс. Кинетики распада фото- и рентгенолюминесценции монокристалла *n*-терфенила

характеризуются двухэкспоненциальной зависимостью с быстрой и медленной компонентами (τ_1/τ_2): 3.1/19 нс – ФЛ, 4.6/56 нс – РЛ. Измерение абсолютного световыхода рентгенолюминесценции монокристалла *p*-терфенила дало значение 17000 фотон/МэВ, что в несколько раз превышает соответствующее значение для пластиковых и жидких сцинтилляторов на основе органических люминофоров.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (грант № 075-15-2024-637). В работе использовано оборудование ЦКП “Структурная диагностика материалов” Курчатова комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ “Курчатовский институт”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Birks J.B.* The Theory and Practice of Scintillation Counting: International Series of Monographs on Electronics and Instrumentation. Pergamon Press Ltd, 1967. 662 p.
2. *Красовицкий Б.М., Болотин Б.М.* Органические люминофоры. М.: Химия, 1984. 336 с.
3. *Дудник А.В., Андрющенко Л.А., Тарасов В.А. и др.* // Приборы и техника эксперимента. 2015. № 2. С. 41. <https://doi.org/10.7868/s003281621502007x>
4. *Лясникова М.С., Кулишов А.А., Юрасик Г.А. и др.* // Кристаллография. 2023. Т. 68. № 4. С. 628. <https://doi.org/10.31857/S0023476123600271>
5. *Ried W., Freitag D.* // Angew. Chem. 1968. V. 80. P. 932. <https://doi.org/10.1002/ange.19680802203>
6. *Постников В.А., Сорокина Н.И., Алексеева О.А. и др.* // Кристаллография. 2018. Т. 63. С. 801. <https://doi.org/10.1134/s0023476118050247>
7. *Berlman I.B.* Handbook of fluorescence spectra of Aromatic Molecules. N.Y.; London: Academic Press, 1971. 473 p.
8. *Katoh R., Katoh S., Furube A. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2009. V. 113. P. 2961. <https://doi.org/10.1021/jp807684m>
9. *Bell Z.W.* Scintillators and Scintillation Detectors. Chapter in Handbook of Particle Detection and Imaging. Second Edition. 2021. P. 413. https://doi.org/10.1007/978-3-319-93785-4_15
10. *Yanagida T., Watanabe K., Fujimoto Y.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2015. V. 784. P. 111. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2014.12.031>
11. *Scriven D.P., Christian G., Rogachev G.V. et al.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2021. V. 1010. P. 165492. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2021.165492>
12. *Selvakumar S., Sivaji K., Balamurugan N. et al.* // J. Cryst. Growth. 2005. V. 275. P. e265. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2004.10.120>
13. *Ai Q., Chen P., Feng Y. et al.* // AIP Conf. Proc. 2017. V. 1879. P. 030002. <https://doi.org/10.1063/1.5000464>
14. *Ai Q., Chen P., Xu Y. et al.* // Crystals. 2023. V. 13. P. 2. <https://doi.org/10.3390/cryst13010002>
15. *Yang W., Han P., Zhu S. et al.* // ACS Appl. Electron. Mater. Am. Chem. Soc. 2024. V. 6. P. 4223. <https://doi.org/10.1021/acsaelm.4c00328>
16. *Vojna D., Karimov D.N., Ivanova A.G. et al.* // Opt. Mater. 2023. V. 142. P. 114016. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2023.114016>
17. *Rodnyi P.A., Mikhrin S.B., Mishin A.N. et al.* // IEEE Trans. Nucl. Sci. 2001. V. 48. P. 2340. <https://doi.org/10.1109/23.983264>
18. *Постников В.А., Кулишов А.А., Островская А.А. и др.* // ФТТ. 2019. Т. 61. № 12. С. 2432. <https://doi.org/10.21883/ftt.2019.12.48572.45ks>
19. *Braem O., Penfold T.J., Cannizzo A. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2012. V. 14. P. 3513. <https://doi.org/10.1039/c2cp23167k>
20. *Hong Y., Lam J.W.Y., Tang B.Z.* // Chem. Commun. 2009. № 29. P. 4332. <https://doi.org/10.1039/b904665h>
21. *Selvakumar S., Sivaji K., Arulchakkaravarthi A. et al.* // Mater. Lett. 2007. V. 61. P. 4718. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.03.018>

SPECTRAL-LUMINESCENCE AND SCINTILLATION PROPERTIES OF *P*-TERPHENYL SINGLE CRYSTAL GROWN FROM MELT

**M. S. Lyasnikova*, A. A. Kylishov, G. A. Yurasik,
D. N. Karimov, V.A. Postnikov**, A. E. Voloshin**

*Shubnikov Institute of Crystallography of Kurchatov Complex of Crystallography and Photonics
of NRC “Kurchatov Institute”, Moscow 119333, Russia*

**e-mail: mlyasnikova@yandex.ru,*

***e-mail: postva@yandex.ru*

Abstract. The results of the study of the photoluminescent and X-ray luminescent properties of the *p*-terphenyl crystalline element made from a single crystal grown from a melt using the Bridgman method are presented. The transmission, photoluminescence and X-ray luminescence spectra of the crystals were obtained and analyzed. The kinetics of photoluminescence and X-ray luminescence decay have been studied for *p*-terphenyl single crystal and the absolute light yield of X-ray luminescence has been determined.

УДК 541.136

АТОМИСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КРИСТАЛЛА ПАРАТЕЛЛУРИТА α -TeO₂. I. ДЕФЕКТЫ И ИОННЫЙ ПЕРЕНОС

© 2024 г. А. К. Иванов-Шиц^{1,*}¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ “Курчатовский институт”, Москва, Россия

*E-mail: alexey.k.ivanov@gmail.com

Поступила в редакцию 16.07.2024 г.

После доработки 31.07.2024 г.

Принята к публикации 31.07.2024 г.

С помощью методов компьютерного моделирования исследованы структурные и дефектные особенности кристаллов парателлуриита α -TeO₂. Показано, что в α -TeO₂ предпочтительными точечными дефектами являются кислородные вакансии и междоузельные ионы кислорода. Вакансии кислорода могут быть как изолированными, так и образовывать сложные кластеры. Междоузельным ионам кислорода энергетически выгоднее всего располагаться в каналах, пронизывающих структуру парателлуриита вдоль оси *c*. Обсуждается природа возможного кислород-ионного переноса в α -TeO₂.

DOI: 10.31857/S0023476124060116, EDN: YGWVEB

ВВЕДЕНИЕ

К настоящему времени известны три кристаллические фазы оксида теллура: α -TeO₂ (парателлурит, пр. гр. $P4_12_1$) [1–3], β -TeO₂ (пр. гр. $Pbca$ [4]) и γ -TeO₂ (орторомбическая, пр. гр. $P2_12_1$ [5]), причем третья кристаллическая полиморфная модификация метастабильна при нормальных условиях [5]. Хотя парателлурит термодинамически стабилен [6, 7], он редко встречается в природе, тогда как минерал теллурит (β -TeO₂), напротив, встречается часто.

Парателлурит демонстрирует хорошие акусто-оптические свойства, что позволяет использовать эти кристаллы в оптических устройствах [8–12], работающих в ультрафиолетовом, видимом, ближнем и среднем инфракрасных диапазонах электромагнитных волн.

Поскольку кристаллы α -TeO₂ показывают высокую диэлектрическую проницаемость, они могут быть использованы в электронных устройствах сверхвысокой интеграции [13]. Кроме того, нитевидные нанокристаллы α -TeO₂ находят применение в качестве газовых датчиков [14].

В [15] был обнаружен эффект уширения дифракционных пиков монокристалла парателлуриита при воздействии постоянного внешнего электрического поля на кристалл, что указывает на возможность его использования в качестве рентгенооптического адаптивного элемента. Дальнейшие исследования показали [16], что структурные изменения

наблюдаются у границ раздела монокристалл TeO₂/металлический электрод при наложении постоянного электрического поля. Было высказано предположение, что указанные выше эффекты вызваны миграцией ионных носителей в приповерхностных слоях парателлуриита, однако природа этих носителей слабо изучена.

В настоящей работе с помощью методов компьютерного моделирования рассмотрены возникающие в парателлуриите точечные дефекты, их кластеры и обсуждается природа подвижности ионных носителей в кристаллах дефектного α -TeO₂.

МЕТОДЫ И ПОДХОДЫ

Кристаллы парателлуриита имеют тетрагональную нецентросимметричную модификацию (рис. 1). Для дальнейших расчетов параметры решетки брали равными $a = b = 4.810$, $c = 7.613$ Å [2]. Каждый атом теллура координирован четырьмя атомами кислорода, в результате чего образуется дисфеноид с двумя короткими экваториальными связями (1.95 Å) и двумя длинными аксиальными (2.005 Å). Каждый атом кислорода связан с двумя атомами теллура посредством одной аксиальной и одной экваториальной связей. Трехмерная структура образуется из дисфеноидов TeO₂, имеющих общие углы, с образованием асимметричных мостиков Te–_{eq}O_{ax}–Te.

Молекулярная статика (МС). Для моделирования идеальной и дефектной структуры

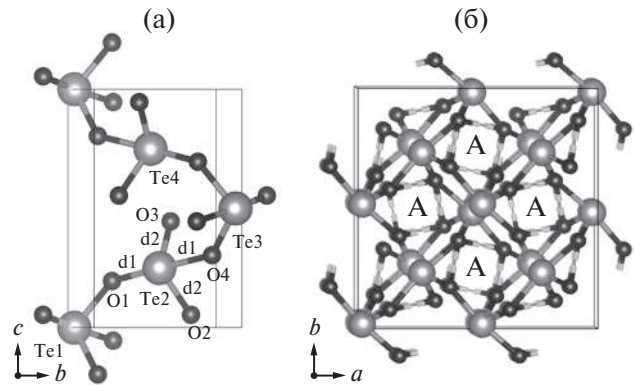


Рис. 1. Кристаллическая структура α - TeO_2 : в плоскости (bc) (а), в плоскости (ab) (б). O1...O4, Te1...Te4 – номера атомов, $d1$, $d2$ – связи Te–O. На рис. (б) буквой А отмечены “квадратные” сквозные каналы, пронизывающие структуру вдоль оси c .

парателлурита использовался атомистический подход, базирующийся на ионном представлении моделируемого кристалла. Потенциальная энергия взаимодействия между ионами $U(r_{ij})$ определяется электростатическим (кулоновским) взаимодействием и короткодействующим потенциалом Букингема:

$$U(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + A_{ij} \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}}\right) - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6}, \quad (1)$$

где r_{ij} – расстояние между ионами i и j ; q_i , q_j – заряды ионов, A_{ij} , ρ_{ij} и C_{ij} – параметры потенциала Букингема для частиц сорта i и j ; ϵ_0 – диэлектрическая постоянная.

Поляризация ионов определяется с помощью оболочечной модели Дика–Оверхаузера [17], в соответствии с которой потенциал взаимодействия описывается выражением:

$$U_{cs} = \frac{1}{2} k_2^{\text{cs}} x^2 + \frac{1}{24} k_4^{\text{cs}} x^4, \quad (2)$$

где x – расстояние между центрами ядра (c) и смещенной оболочки (s). В случае кислорода в

потенциале (2) учитывается только слагаемое с константой связи k_2^{cs} , в то время как для иона Te необходимо рассматривать еще и дополнительную составляющую с константой связи k_4^{cs} [18].

Взаимодействия между ионами включают в себя кулоновские взаимодействия ядро–ядро, ядро–оболочка и оболочка–оболочка, а также короткодействующие взаимодействия, которые принимались отличными от нуля лишь для взаимодействий теллур–кислород (область действия бралась равной 10 Å) и кислород–кислород (область действия составляла 12 Å).

Эмпирические значения параметров потенциала были приведены в [18–21], а используемые в проведенных расчетах параметры представлены табл. 1.

Моделирование проведено с помощью программы GULP [22], в основе которой лежит процедура минимизации энергии кристаллической структуры.

Расчет энергии точечных дефектов и кластеров дефектов осуществлялся в рамках подхода Мотта–Литтлтона [23], реализованного в GULP.

Молекулярная динамика (МД). Для МД-моделирования была создана расчетная ячейка (бокс) размером $7 \times 7 \times 5$ элементарных ячеек вдоль кристаллографических направлений a , b и c соответственно, т.е. расчетный бокс содержал 2940 атомов Te и O. Однако число “частиц” в боксе удваивается, поскольку каждый ион рассматривается состоящим из ядра и электронной оболочки, т.е. имеется 1960 “частиц” Te (ядро и оболочка) и 3920 “частиц” O (ядро и оболочка), всего 5880 “частиц”. При исследовании дефектного парателлурита из расчетной ячейки удалялось необходимое число ионов кислорода или теллура, т.е. создавались вакансии. Эти вакансии распределялись по кристаллу случайным образом. В случае изучения поведения междоузельного кислорода в расчетную ячейку добавлялись ионы кислорода, которые размещались в каналах типа А. Во всех случаях дефектных систем соблюдался принцип электронейтральности расчетной ячейки.

Таблица 1. Значения параметров модельного потенциала [18]

Короткодействующий потенциал Букингема			
	A , эВ	ρ , Å	C , эВ Å ⁶
$\text{Te}^{4+}_c\text{--O}^{2-}_s$	1631.8107	0.34633600	0.020139000
$\text{O}^{2-}_s\text{--O}^{2-}_s$	47902.536	0.17593000	33.029759
Модель ядро–оболочка			
	k_2 , эВ Å ^{−2}	k_4 , эВ Å ^{−4}	q_s , э
Te^{4+}	30.827429	35.0	−1.975415
O^{2-}	61.616005	0.0	−3.122581

Расчеты велись в NpT -ансамбле при температурах 900–1800 К и давлении 100 атм с использованием программного пакета DL_POLY [24]. Временной шаг при расчетах составлял 2–5 фс. После уравнивания системы на траектории длиной 50–100 пс проводился сбор данных с последующим их усреднением на интервалах до 800 пс для каждой температуры.

Для анализа структурных особенностей моделируемого кристалла изучались радиальные парные корреляционные функции (РПКФ):

$$g_{ij}(r) = \frac{\langle n_{ij}(r) \rangle}{\rho \cdot 4\pi r^2 dr},$$

где n — среднее число частиц j -типа в сферическом слое толщиной dr на расстоянии r от частицы типа i ; ρ — среднее значение атомной плотности моделируемой системы.

Подвижность частиц в кристаллической решетке характеризовалась с помощью функций среднеквадратичных смещений:

$$\langle r_k^2(t) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \left[[x_k(t) - x_k(0)]^2 + [y_k(t) - y_k(0)]^2 + [z_k(t) - z_k(0)]^2 \right],$$

где $x_k(t)$, $y_k(t)$ и $z_k(t)$ — координаты частиц сорта k в момент времени t . Временные зависимости $\langle r_k^2(t) \rangle$ (за исключением начального участка) аппроксимировались прямыми, из величины тангенса угла наклона которых рассчитывались коэффициенты

диффузии ионов (D_k) с использованием соотношения Эйнштейна:

$$\langle r_k^2(t) \rangle = 6D_k t + B_k, \quad (3)$$

где коэффициент B_k описывает тепловые колебания частиц около положения равновесия.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Идеальная кристаллическая решетка. На первом этапе были проведены расчеты идеальной кристаллической решетки α -TeO₂ с использованием параметров межатомного потенциала из табл. 1. В табл. 2 приведены расчетные и экспериментальные значения структурных параметров кристаллов парателлурита.

На рис. 2 показаны РПКФ бездефектного кристалла при разных температурах (МД-расчет). При комнатной температуре (рис. 2а) для всех ионных пар хорошо различимы пики, отвечающие первой и второй координационным сферам. При повышенных температурах (рис. 2б) первый пик размывается, а пик, отвечающий второй координационной сфере, проявляется как “плечо” на первом пике либо вообще исчезает.

Представленные в табл. 2 и на рис. 2 результаты в целом показывают хорошее согласие рассчитанных и экспериментальных структурных характеристик.

Найденные значения упругих и диэлектрических постоянных, а также теплоемкости, механических и пьезоэлектрических характеристик приведены в табл. 3.

Таблица 2. Структурные характеристики кристалла α -TeO₂ по расчетным и экспериментальным данным

Характеристики	Расчет	Эксперимент при 300 К
Параметр решетки, Å		
a	4.848 (МС)	4.81 [2]
c	7.628 (МС)	7.621 [2]
Объем элементарной ячейки, Å ³	179.30 (МС)	176.32 [2]
Коэффициент линейного расширения, 10 ⁻⁵ /град		
α_{xx}	1.91 (МД), 1.92 (МС)	
α_{zz}	1.91 (МД), 1.62 (МС)	1.548 [25] 0.493 [25]
Длины связей, Å		
Te—Te	3.671, 3.862 (МС), 3.67, 3.82 (МД)	3.665, 3.7157 [1, 2]
O—O	2.33199, 2.67605, 2.859 (МС), 2.77, 3.07 (МД)	2.7195, 2.8382 [1, 2]
Te—O _{eq}	1.8302 (МС), 1.88 (МД)	1.879 [1, 2]
Te—O _{ax}	2.144 (МС), 2.11 (МД)	2.121 [1, 2]

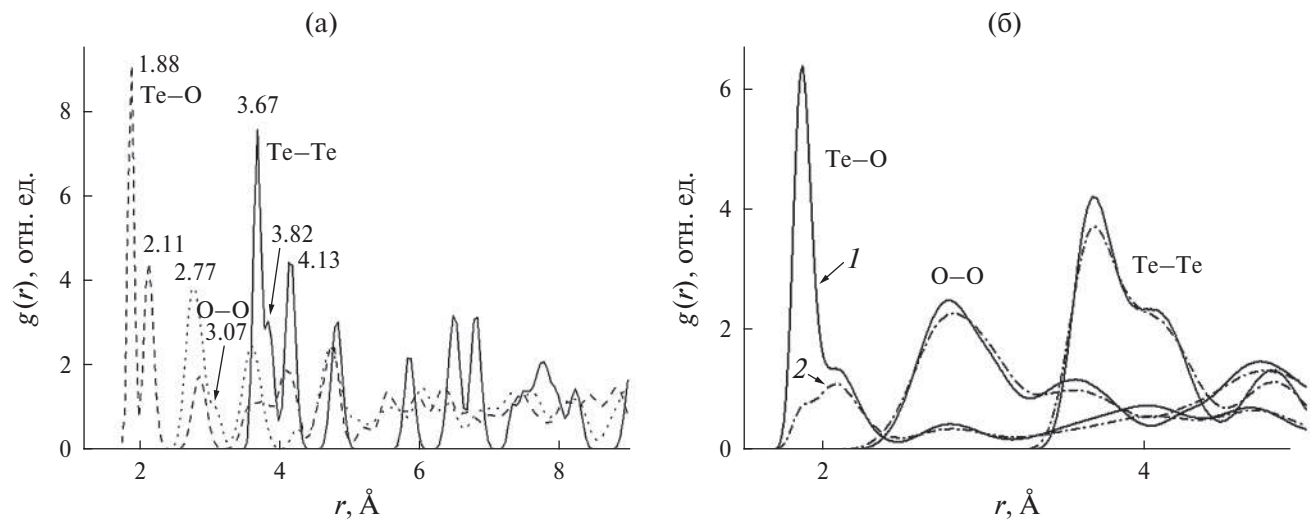
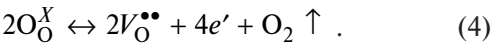


Рис. 2. РПКФ идеального α-TeO₂ при температуре 300 К, цифры на кривых обозначают максимумы соответствующих пиков РПКФ для первой и второй координационных сфер (а); 1 – расчет при 900 К, 2 – расчет при 1200 К (б).

Таблица 3. Характеристики кристалла α-TeO₂ по расчетным и экспериментальным данным

Характеристики	Расчет (МС)	Эксперимент (при 300 К)
Энергия решетки, эВ	–111.34	
Упругие постоянные, ГПа		
C ₁₁	55.1302	56.16 [25], 59.5 [26]
C ₁₂	40.2343	51.59 [25], 55.1 [26]
C ₁₃	10.8816	23.03 [25], 24.7 [26]
C ₃₃	99.6876	105.94 [25], 115.6 [26]
C ₄₄	31.5964	26.65 [25], 26.9 [26]
C ₆₆	61.8404	66.14 [25], 72.9 [26]
Модуль объемной упругости	36.90029	48.7 [26]
Коэффициент Пуассона (x, y)	0.72386, 0.11411	0.9, 0.01 [26]
Коэффициент Пуассона (z)	0.03014, 0.03014	
Диэлектрическая постоянная (статическая) x, y	17.86867	22.9 [27] 29.0, 500 К [28]
z	24.65528	24.7 [27] 27.1, 500 К [28]
Теплоемкость c _p , Дж/мольК	56.4 (6%)	63.93 [29], 60.61 [30]

Собственные дефекты. Наличие и концентрация собственных дефектов в TeO₂ во многом зависят от парциального давления кислорода в окружающей среде при росте кристалла. Кристаллы, полученные при низких парциальных давлениях кислорода (давление кислорода в окружающей атмосфере P_{O₂} ниже давления P_{O₂}⁰, соответствующего точной катион-анионной стехиометрии), могут характеризоваться повышенной концентрацией вакансий кислорода и электронов в соответствии с уравнением квазихимической реакции (с использованием обозначений Крегера–Винка):



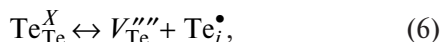
При P_{O₂} >> P_{O₂}⁰ в кристалле может быть получен относительный избыток кислорода за счет образования междоузельных атомов кислорода и дырок в валентной зоне:



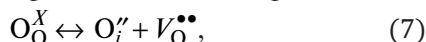
Однако даже в идеальном стехиометрическом кристалле при T > 0 за счет тепловых колебаний возникают равновесные точечные дефекты – вакансии и междоузельные ионы. Кроме того, могут возникать более сложные так называемые дефекты по Шоттки и по Френкелю. Для парателлурита

образование дефектов по Френкелю и Шоттки может описываться квазихимическими уравнениями:

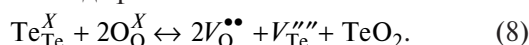
дефект по Френкелю для теллура:



дефект по Френкелю для кислорода:



дефект по Шоттки:



Значения энергий образования дефектов Шоттки и Френкеля можно рассчитать двумя способами: отдельные точечные дефекты можно объединить с помощью уравнений (6)–(8) или смоделировать кластер. В первом подходе расстояние между дефектами не определено, считается, что рассматривается случай бесконечного “разбавления решетки” дефектами. Однако расстояние между вакансиями, междоузельными ионами и ионами матрицы будет влиять на значение энергии образования, поэтому его необходимо учитывать. Во втором подходе создается кластер с определенными положениями дефектов для ряда различных конфигураций. Для такого кластера можно рассчитать энергию образования дефекта и энергию связи, которая представляет собой разность энергий несвязанных дефектов при бесконечном разбавлении и связанных дефектов в кластере.

В табл. 4 приведены рассчитанные значения энергий образования дефектов различного типа.

Смоделировать создание междоузельного иона теллура не удалось, что коррелирует с результатами экспериментальной работы [31].

Кластеризация дефектов позволяет дополнительно снизить энергии разноименно заряженных

дефектов за счет вклада энергии связи. Для кластера V_{Te}''' (в позиции Te3)– V_{O} (в позиции O4)– V_{O} (в позиции O3) энергия образования дефекта составляет 4.16 эВ, в то время как для похожего кластера V_{Te}''' (в позиции Te3)– V_{O} (в позиции O4)– V_{O} (в позиции O2) аналогичная энергия составляет 2.87 эВ. Таким образом, на энергию образования тройного дефекта влияет изменение расположения второй кислородной вакансии (изменяется длина связи Te–O) при условии, что расположения вакансий теллура и первого кислорода остаются неизменными.

Поскольку дефекты, возникающие при термодинамическом равновесии, увеличивают энтропию кристалла, это повышает вероятность их образования даже при сравнительно высоких энергиях образования. Для несвязанных точечных дефектов показано, что френкелевский дефект для кислорода будет иметь самую низкую энергию образования 4.19 эВ, что составляет примерно половину энергии образования дефекта по Шоттки (9.35 эВ). Кластерные расчеты показывают, что в случае “связанного” кислородного дефекта по Френкелю энергия дефекта снижается почти до нуля. Для “связанных” дефектов по Шоттки значения энергии образования могут составлять менее трети значения энергии несвязанного дефекта. Таким образом, можно предполагать, что равновесная концентрация дефектов (при заданной температуре) будет преимущественно состоять из кислородных вакансий, которые могут участвовать в образовании как кислородных дефектов по Френкелю, так и входить в состав кластеров типа дефектов по Шоттки.

Структурные характеристики изученных систем. На рис. 3, 4 представлены РПКФ для ионов в системах с различными типами дефектов при различных температурах (показаны данные для первых

Таблица 4. Энергии образования точечных дефектов (расположение атомов показано на рис. 1а)

Дефект	Координаты дефектов, отн. ед.	Энергия образования, эВ
Вакансия O^{2-} , $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$	O1, O2	19.19
Вакансия Te^{4+} , V_{Te}'''	Te1	82.31
Междоузельный O^{2-} , O_i''	0.25 0.52 0.122	–15.00
Дефект по Френкелю для O $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet} + \text{O}_i''$		4.19 (расчет по уравнению (5)) 4.5 [31]
Дефект по Шоттки, $V_{\text{Te}}''' + 2V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$		9.35 (расчет по уравнению (6))
Парные дефекты кислорода по Френкелю	O_i'' 0.2 0.5 0.12; $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ O1	0
	O_i'' 0.9 2.1 2.3; $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ O1	0
	O_i'' 0.2 0.5 0.4; $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ O3	0

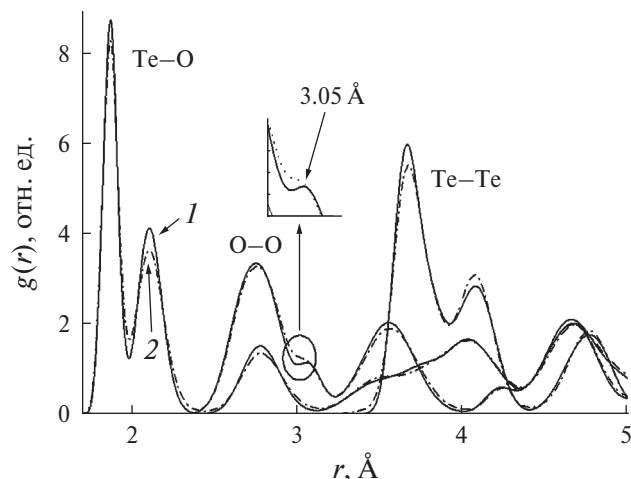


Рис. 3. РПКФ парателлурида при 300 К для идеального кристалла (1) и образца с 15 вакансиями кислорода (2).

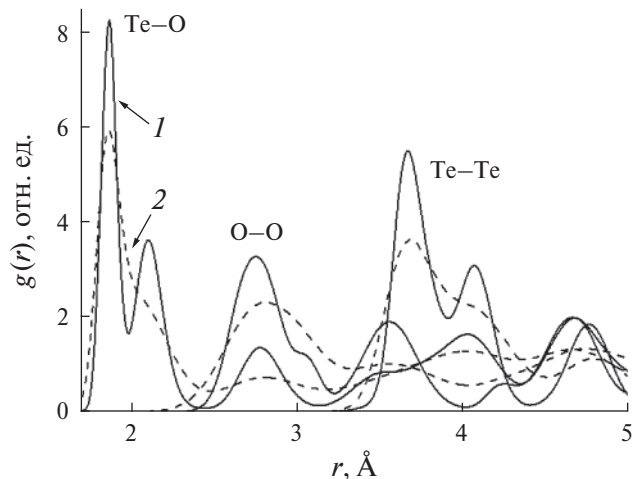


Рис. 4. РПКФ дефектного парателлурида с пятью междоузельными атомами кислорода в каналах типа А при температурах 300 (1) и 1100 К (2).

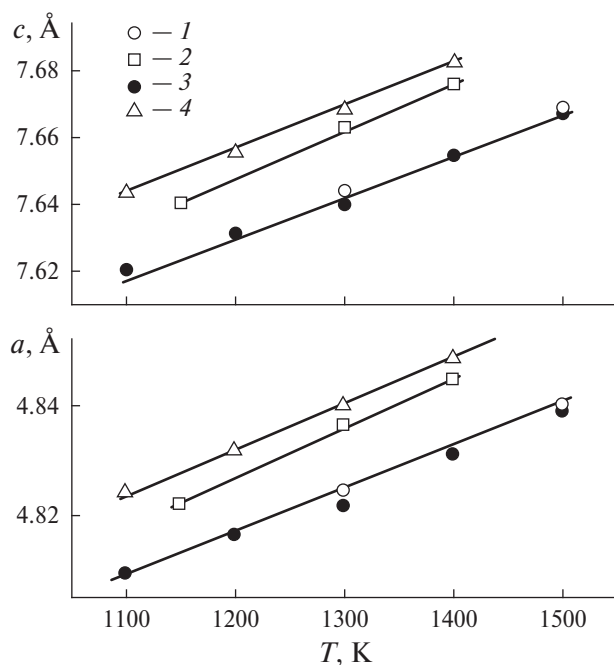


Рис. 5. Параметры решетки TeO_2 различной степени дефектности в температурном диапазоне 1100–1500 К: 1 — стехиометрический состав, 2 — пять вакансий кислорода, 3 — 10 междоузельных атомов кислорода, 4 — 15 вакансий кислорода.

двух координационных сфер, где разница РПКФ наиболее заметна). На вставке на рис. 3а видно, что при введении вакансий наблюдается фактическое исчезновение пика на РПКФ для пары О–О для второй координационной сферы.

Видно, что все моделируемые фазы при 300 К образуют кристаллическую решетку и сохраняют эту упорядоченность при повышении температуры. Рассчитанные РПКФ для различных дефектных

систем в целом воспроизводят корреляционные функции для бездефектного (идеального) кристалла парателлурида.

При повышении температуры ход $g(r)$ качественно не изменяется, однако наблюдается “разупорядочение” кислородной подрешетки; наиболее заметный признак разупорядочения — “размытие” максимумов РПКФ для пар О–О и Те–О.

Изменение параметра решетки в дефектных кристаллах различного типа показано на рис. 5.

Ионный перенос. В работе исследовался только кислород-ионный перенос, поскольку образование катионных дефектов, как было показано выше, энергетически невыгодно.

Для изучения подвижности ионов в кристаллах парателлурида использовали метод МД. Поскольку ранее было указано, что наиболее вероятными дефектами в TeO_2 являются дефекты, связанные с вакансиями атомов, то в работе исследовались системы с различными концентрациями вакансий как кислорода, так и теллура. Помимо систем с дополнительными вакансиями были проведены расчеты в системе с введением только междоузельных ионов кислорода в позиции, располагающиеся в “сквозных” каналах типа А, показанных на рис. 16. При создании дефектов для соблюдения общей электронейтральности расчетной системы изменялся заряд теллура или кислорода.

Отметим, что ни в одной из изученных дефектных систем диффузии теллура не наблюдалось: это означает, что $D_{\text{Te}} \ll 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$. Отсутствие диффузии теллура согласуется с экспериментальными данными по ЯМР (Те) [31, 32], из которых следует, что $D_{\text{Te}}(950 \text{ К}) < 10^{-15} \text{ см}^2/\text{с}$.

Коэффициенты диффузии подвижных ионов кислорода (D_{O}) были определены из временных

зависимостей среднеквадратичных смещений, (уравнение (3)); температурные изменения коэффициентов диффузии кислорода для дефектных систем показаны на рис. 6. Для кристаллов с кислородными вакансиями энергия активации диффузии составляет $E_a = 0.74–1.01$ эВ, в то время как в кристаллах с дополнительными междоузельными атомами кислорода E_a варьируется в диапазоне от 0.31 до 0.44 эВ, т.е. примерно в 2 раза меньше. Несколько неожиданным представляется существенное увеличение коэффициента диффузии для кислорода (!) в кристалле, содержащем пять вакансий теллура (V_{Te}). По-видимому, в этом случае происходит сильное локальное искажение структуры в дефектных областях, что облегчает перемещение ионов кислорода.

При введении атомов кислорода в каналы типа А происходит образование междоузельных ионов кислорода и электронных дырок в валентной зоне (уравнение (5)), т.е. в кристалле наряду с ионной проводимостью будет наблюдаться электронно-дырочная. Об этом свидетельствуют и результаты прямых измерений электропроводности (σ) монокристаллов парателлуриата [28, 31–33]. Согласно [31, 33] в низкотемпературной области ($300 < T < 500$ К) проводимость обусловлена миграцией “примесных” кислородных вакансий, а в высокотемпературной области ($T > 900$ К) наблюдается электронно-дырочная проводимость. В среднетемпературной (500–800 К) области проводимость зависит от давления кислорода в окружающей атмосфере [31] – $\sigma \propto p_{O_2}^{-1/6}$.

В [31, 32] были изучены спин-решеточная релаксация подрешетки теллура и временной отклик изменения электропроводности кристаллов парателлуриата после скачкообразного изменения парциального давления кислорода в окружающей атмосфере. Полученные результаты позволили рассчитать коэффициент химической диффузии при 950 К – $D_{chem} = (1 \pm 0.3) \times 10^{-5}$ см²/с. В этом случае наблюдается амбиполярная диффузия, обусловленная переносом электронных дырок и междоузельных анионов кислорода [31, 32]:

$$D_{chem} = \frac{\sigma_i \sigma_h}{e(\sigma_i + \sigma_h)} \frac{\partial \mu_O}{\partial n_O},$$

где σ_i , σ_h – ионная и электронно-дырочная проводимости образца, μ_O и n_O – химический потенциал и концентрация избыточных нейтральных атомов кислорода.

Если преобладает диффузия медленно движущихся дефектов O_i'' , то можно показать, что $D_O \approx D_{chem}$, где D_O – коэффициент диффузии кислородных междоузлий O_i'' .

Согласно полученным МД-данным величина D_O при повышенных температурах составляет $\sim 10^{-7}$ см²/с, т.е. на 2 порядка меньше величины,

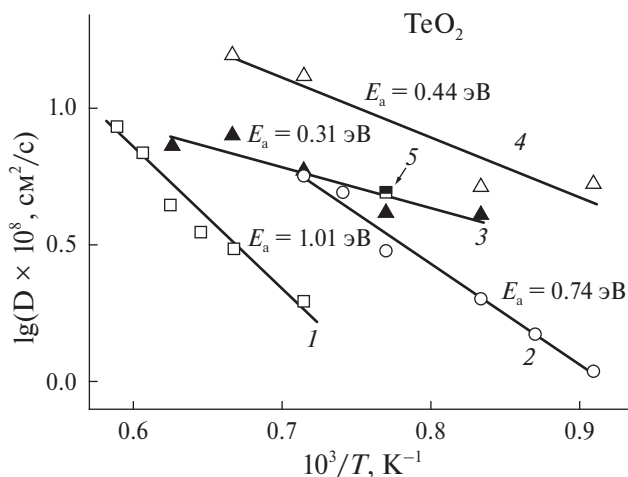


Рис. 6. Температурные зависимости коэффициентов диффузии кислорода для TeO_2 различной степени дефектности: 1 – пять вакансий кислорода, 2 – 15 вакансий кислорода, 3 – пять междоузельных ионов кислорода, 4 – 10 междоузельных ионов кислорода, 5 – пять вакансий теллура. Цифры у прямых – энергии активации диффузии.

полученной из коэффициента химической диффузии.

Попробуем оценить величину ионной проводимости кристалла в предположении, что концентрация носителей составляет 3.5×10^{20} см⁻³, т.е. как в моделируемой системе. Если считать, что коэффициент диффузии $D_O = 10^{-5}$ см²/с, то величину проводимости можно рассчитать по формуле

$$\sigma = \frac{q^2 D_O n}{kT}.$$

Получим (при 1000 К) $\sigma \approx 2 \times 10^{-4}$ Ом⁻¹см⁻¹, в то время как экспериментальное значение составляет 2×10^{-6} Ом⁻¹см⁻¹. Следовательно, необходимо либо на 2 порядка понизить концентрацию носителей заряда, либо признать, что проводимость реальных кристаллов парателлуриата в высокотемпературной области обусловлена электронными носителями (электронными дырками).

Следующий этап работы будет включать в себя анализ анизотропии ионного транспорта в кристаллах парателлуриата и выяснение микроскопических аспектов ионного переноса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное компьютерное моделирование позволило определить, что в кристаллах парателлуриата α - TeO_2 предпочтительными точечными дефектами являются кислородные вакансии и междоузельные ионы кислорода. Междоузельным ионам кислорода энергетически выгоднее всего располагаться в каналах, пронизывающих структуру парателлуриата вдоль оси c . МД-расчеты подтверждают

высказанное предположение, что в высокотемпературной области проводимость кристаллов обусловлена электронно-дырочными носителями, в то время как кислород-ионная проводимость существенно (примерно на 2 порядка) меньше.

Автор выражает благодарность Ю.В. Писаревскому за интерес и внимание к исследованию.

Работа выполнена по Государственному заданию НИЦ “Курчатовский институт”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кондратюк И.П., Мурадян Л.А., Писаревский Ю.В. и др. // Кристаллография. 1987. Т. 32. С. 609.
2. Thomas P.A. // J. Phys. C. 1988. V. 21. P. 4611. <http://stacks.iop.org/0022-3719/21/i=25/a=009>
3. Дудка А.П., Головина Т.Г., Константинова А.Ф. // Кристаллография. 2019. Т. 64. С. 930. <https://doi.org/10.1134/S0023476119060043>
4. Ceriotti M., Pietrucci F., Bernasconi M. // Phys. Rev. B. 2006. V. 73. P. 104304. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.104304>
5. Champarnaud-Mesjard J.C., Blanchandin S., Thomas P. et al. // J. Phys. Chem. Solids. 2000. V. 61. P. 1499. [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(00\)00012-3](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(00)00012-3)
6. Малютин С.А., Саплавская К.К., Карпетянц М.Х. // Журн. неорган. химии. 1971. Т. 16. С. 781.
7. Deringer V.L., Stoffel R.P., Dronskowski R. // Cryst. Growth Des. 2014. V. 14. P. 871. <http://doi.org/10.1021/cg401822g>
8. Uchida N., Ohmachi Y. // J. Appl. Phys. 1969. V. 40. P. 4692. <https://doi.org/10.1063/1.1657275>
9. Arlt G., Schweppe H. // Solid State Commun. 1968. V. 6. P. 783. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(68\)90119-1](https://doi.org/10.1016/0038-1098(68)90119-1)
10. Gupta N., Voloshinov V. // Opt. Lett. 2005. V. 30. P. 985. <https://doi.org/10.1364/OL.30.000985>
11. Wang P., Zhang Z. // Appl. Opt. 2017. V. 56. P. 1647. <https://doi.org/10.1364/AO.56.001647>
12. El-Mallawany R.A.H. Tellurite Glasses Handbook: Physical Properties and Data; CRC Press: Boca Raton, FL, 2002.
13. Li Y., Fan W., Sun H. et al. // J. Appl. Phys. 2010. V. 107. P. 093506. <https://doi.org/10.1063/1.3406135>
14. Liu Z., Yamazaki T., Shen Y. et al. // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 90. P. 173119. <https://doi.org/10.1063/1.2732818>
15. Ковальчук М.В., Благоев А.Е., Куликов А.Г. и др. // Кристаллография. 2014. Т. 59. С. 950.
16. Куликов А.Г. // Образование приповерхностных структур в кристаллах парателлуриата и тетрабората лития при миграции носителей заряда во внешнем электрическом поле. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Москва. 2019.
17. Dick B.G., Overhauser A.W. // Phys. Rev. 1958. V. 112. P. 90.
18. Torzuoli L., Bouzid A., Thomas P., Masson O. // Mater. Res. Express. 2020. V. 7. P. 015202. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab6128>
19. Mayo S.L., Olafson B.D., Goddard W.A. // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. P. 8897. <http://dx.doi.org/10.1021/j100389a010>
20. Gulenko A., Masson O., Berghout A. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. V. 16. P. 14150. <https://doi.org/10.1039/c4cp01273a>
21. Achouri M.M., Ziani N., Bouamrane R., Abderrahmane A. // Indian J. Phys. 2018. V. 92. P. 1373. <https://doi.org/10.1007/s12648-018-1232-2>
22. Gale J.D., Rohl A.L. // Mol. Simul. 2003. V. 29. P. 291. <http://dx.doi.org/10.1080/0892702031000104887>
23. Mott N.F., Littleton M.J. // Trans. Faraday Soc. 1932. V. 34. P. 485.
24. Smith W., Todorov I.T., Leslie M. // Z. Kristallogr. 2005. B. 220. S. 563. <https://doi.org/10.1524/zkri.220.5.563.65076>
25. Silvestrova I.M., Pisarevskii Y.V., Senyushenkov P.A. et al. // Phys. Status Solidi. A. 1987. V. 101. P. 437. <https://doi.org/10.1002/pssa.2211010215>
26. Ledbetter H., Leisure R.G., Migliori A. et al. // J. Appl. Phys. 2004. V. 96. P. 6201. <https://doi.org/10.1063/1.1805717>
27. Ohmachi Y., Uchida N. // J. Appl. Phys. 1970. V. 41. P. 2307. <https://doi.org/10.1063/1.1659223>
28. Jain H., Nowick A.S. // Phys. Status Solidi. A. 1981. V. 67. P. 701. <https://doi.org/10.1002/pssa.2210670242>
29. Mezaki R., Margrave J.L. // J. Phys. Chem. 1962. V. 62. P. 66. <https://doi.org/10.1021/j100815a037>
30. Pashinkin A.S., Rabinovich I.B., Sheiman M.S. et al. // J. Chem. Thermodynamics. 1985. V. 17. P. 43. [https://doi.org/10.1016/0021-9614\(85\)90030-8](https://doi.org/10.1016/0021-9614(85)90030-8)
31. Wegener J., Kanert O., Kuchler R. et al. // Z. Naturforsch. A. 1994. B. 49. S. 1151. <https://doi.org/10.1515/zna-1994-1208>
32. Wegener J., Kanert O., Kuchler R. et al. // Rad. Eff. Defects Solids. 1995. V. 114. P. 277.
33. Hartmann E., Kovács L. // Phys. Status Solidi. A. 1982. V. 74. P. 59. <https://doi.org/10.1002/pssa.2210740105>

**ATOMISTIC SIMULATION OF PARATELLURITE α -TeO₂
CRYSTAL: I. DEFECTS AND IONIC TRANSPORT****A. K. Ivanov-Schitz****Shubnikov Institute of Crystallography of Kurchatov Complex of Crystallography and Photonics
of NRC "Kurchatov Institute", Moscow, 119333 Russia***e-mail: alexey.k.ivanov@gmail.com*

Abstract. The structure and defects of α -TeO₂ paratellurite crystals have been studied using computer modeling. It has been shown that in α -TeO₂ the preferred point defects are oxygen vacancies and interstitial oxygen ions. Oxygen vacancies can be either isolated or form complex clusters. It is energetically most favorable for interstitial oxygen ions to be located in channels that penetrate the paratellurite structure along the *c*-axis. The origin of possible oxygen – ion transport in α -TeO₂ is discussed.

УДК 535.135, 137

ПЛАЗМОН-ПОЛЯРИТОНЫ TE - И TM -ТИПОВ В ПЛЕНКЕ МЕТАЛЛА, ГРАНИЧАЩЕЙ СО СВЕРХРЕШЕТКОЙ. I. СВОЙСТВА ИМПЕДАНСОВ ПОЛУБЕСКОНЕЧНЫХ СРЕД И ПЛЕНОК

© 2024 г. А. Н. Даринский^{1,*}¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ “Курчатовский институт”, Москва, Россия

*E-mail: Alexandre_Dar@mail.ru

Поступила в редакцию 09.09.2024 г.

После доработки 09.09.2024 г.

Принята к публикации 16.09.2024 г.

Теоретически исследуются TE - и TM -поляризованные поверхностные плазмон-поляритоны в пленке металла, находящейся между периодической сверхрешеткой и однородным диэлектриком или между двумя периодическими сверхрешетками. Получены дисперсионные уравнения в виде условия равенства нулю определителя действительной симметричной матрицы, составленной из поверхностных импедансов сред и импеданса пленки. Установлен ряд общих свойств импедансов и собственных значений матриц, входящих в дисперсионные уравнения.

DOI: 10.31857/S0023476124060123, EDN: YGWQZT

ВВЕДЕНИЕ

Поверхностные электромагнитные волны на границе металл–диэлектрик, или поверхностные плазмон-поляритоны (ППП), изучаются теоретически и экспериментально в течение достаточно длительного времени. Результаты многочисленных публикаций систематизированы в серии монографий [1–8]. В связи с постоянно растущим применением PPP во многих областях техники, в частности в телекоммуникационных системах и сенсорах различного предназначения, исследование закономерностей существования и распространения PPP представляет не только научный, но и значительный практический интерес [9–13].

Поверхностные плазмон-поляритоны возникают на границах металл–диэлектрик, в том числе в пленке металла [2, 6, 14, 15]. Путем прямых вычислений было показано, что в пленке, находящейся в изотропной диэлектрической среде, может существовать не более двух PPP с поперечной магнитной поляризацией (TM -ППП) [15]. При этом PPP с поперечной электрической поляризацией (TE -ППП) в таких условиях не существуют. Напомним, что электромагнитные волны разделяются на TE - и TM -поляризованные в изотропных средах, а также в кристаллах определенной симметрии. В TE -волне электрическое поле перпендикулярно сагиттальной плоскости, т.е. плоскости, задаваемой направлением распространения и нормалью к некоторой поверхности, в частности к границе раздела двух

сред, а магнитное поле лежит в этой плоскости. В TM -волне, наоборот, магнитное поле перпендикулярно, а электрическое поле параллельно сагиттальной плоскости.

В [16] доказано, что не более двух PPP могут существовать и в случае, когда пленка металла граничит с оптически двусосными диэлектриками. Если один из диэлектриков оказывается магнитооптически активным или бианизотропным, то могут существовать до трех PPP, а если оба диэлектрика будут магнитооптически активными или бианизотропными, то допустимое число PPP увеличивается до четырех [16].

С увеличением толщины металлической пленки число PPP не растет без ограничения в отличие от поведения мод планарных диэлектрических волноводов [17]. Поскольку электромагнитное поле в металле меняется экспоненциально с глубиной, PPP в пределе бесконечной толщины пленки трансформируются в PPP на одиночной границе металл–диэлектрик. Максимально допустимое число PPP на одиночной границе металл–диэлектрик тоже зависит от того, является диэлектрик только оптически анизотропным (в частном случае — изотропным) либо он обладает магнитооптической активностью или бианизотропией [16, 18, 19].

Цель данной работы — установить максимально допустимое число TE - и TM -поляризованных PPP в пленке металла, граничащей с диэлектрической периодической сверхрешеткой (СР) и

полубесконечным однородным диэлектриком или с двумя СР. Имеются в виду ППП в запрещенных зонах СР, где по определению не существует объемных блоховских волн, а при наличии однородного диэлектрика считается, что в обсуждаемом интервале частот тоже нет объемных волн, поэтому ППП не могут затухать за счет излучения. Предполагается, что диэлектрики не обладают ни магнитооптической активностью, ни бианизотропией. Пленка может состоять из нескольких слоев разных металлов. При этом полагаем, что диэлектрики имеют самую низкую симметрию, допускающую разделение волн на *TE*- и *TM*-поляризованные. Далее будет видно, что повышение симметрии вплоть до оптической изотропии не упрощает ход рассуждений.

В конкретной структуре ППП можно найти численно, но таким способом нельзя решить вопрос о существовании ППП в общем случае. Для этого требуется аналитическое рассмотрение проблемы. В настоящей работе выводы о числе ППП делаются на основании анализа возможного числа корней дисперсионного уравнения, представленного в виде равенства нулю определителя действительной симметричной матрицы, которая строится из импедансов пленки и окружающих ее полубесконечных сред.

Применительно к *TE*- и *TM*-волнам дисперсионные уравнения, в принципе, можно выписать в явном виде [20]. Однако получить необходимые результаты весьма затруднительно даже для двуслойных СР и вообще вряд ли возможно, если период СР содержит более двух слоев, и пленка будет многослойной. Во всяком случае при использовании дисперсионных уравнений, представленных в явном виде, необходимо разбирать по отдельности все возможные варианты устройства периода СР и состава пленки. Для описанного в настоящей работе подхода этого не требуется.

Работа разделена на три части. В части I выводятся дисперсионные уравнения ППП в нужной форме, затем выясняются свойства импедансов и собственных значений матриц, определяющих дисперсионное уравнение. В части II с помощью результатов, полученных в части I, находится максимально допустимое число ППП в одной и той же запрещенной зоне в разных структурах. В части III обсуждаются некоторые особенности частотной зависимости импедансов двуслойных СР, выводы общей теории иллюстрируются конкретными примерами существования ППП, а также рассматривается роль поглощения электромагнитных волн в пленке.

УРАВНЕНИЯ МАКСВЕЛЛА ДЛЯ *TE*- И *TM*-ВОЛН

Поверхностные плазмон-поляритоны запишутся в виде

$$\begin{pmatrix} \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) \\ \mathbf{H}(\mathbf{r}, t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{E}(z) \\ \mathbf{H}(z) \end{pmatrix} e^{i(kx - \omega t)}, \quad (1)$$

где функции $\mathbf{E}(z)$ и $\mathbf{H}(z)$ описывают зависимость электрического и магнитного полей от координаты z системы координат x, y, z с осями z и x , направленными соответственно перпендикулярно и параллельно границам в среде, $\mathbf{r} = (x, z)^t$ — радиус-вектор, ω — частота, k — волновое число, символ t в верхнем индексе обозначает транспонирование.

Предполагается, что тангенциальные компоненты $\mathbf{E}$ и $\mathbf{H}$ непрерывны на всех границах:

$$E_{x,y}^{(+)} = E_{x,y}^{(-)}, \quad H_{x,y}^{(+)} = H_{x,y}^{(-)}, \quad (2)$$

где верхние индексы (+) и (−) отмечают компоненты x и y полей соответственно выше и ниже границы $z = \text{const}$.

Считаем, что материалы не обладают магнитооптической активностью. Кроме того, пренебрегаем поглощением, но не исключаем частотную зависимость материальных констант, и это позволяет убедиться в том, что частотная дисперсия не влияет на допустимый максимум числа ППП. Таким образом, диэлектрики и металлы будут характеризоваться вещественными симметричными тензорами диэлектрической $\hat{\epsilon}$ и магнитной проницаемости $\hat{\mu}$. Положительность энергии электромагнитного поля приводит к условию

$$\frac{\partial(\omega\hat{\epsilon})}{\partial\omega} > 0, \quad \frac{\partial(\omega\hat{\mu})}{\partial\omega} > 0, \quad (3)$$

т.е. производные должны быть положительно определенными тензорами [21].

Электромагнитные волны (1) становятся *TE*- и *TM*-поляризованными, когда плоскость xz ориентирована таким образом, что компоненты u_x и u_z тензоров $\hat{\epsilon}$ и $\hat{\mu}$ равны нулю. В этом случае, подставляя (1) в уравнения Максвелла и исключая электрическую индукцию $\mathbf{D}$, магнитную индукцию $\mathbf{B}$, а также z -компоненты полей $\mathbf{E}$ и $\mathbf{H}$, с помощью уравнений связи $\mathbf{D} = \hat{\epsilon}\mathbf{E}$ и $\mathbf{B} = \hat{\mu}\mathbf{H}$ приходим к уравнениям для *TE*- и *TM*-мод [19]:

$$\frac{1}{i} \frac{d\xi^{(g)}}{dz} = \hat{\mathbf{N}}^{(g)} \xi^{(g)}, \quad g = TE, TM, \quad (4)$$

где

$$\xi^{(TE)} = \begin{pmatrix} -E_y \\ H_x \end{pmatrix}, \quad \xi^{(TM)} = \begin{pmatrix} H_y \\ E_x \end{pmatrix}, \quad (5)$$

$$\hat{\mathbf{N}}^{(TE)} = \begin{pmatrix} -k \frac{\mu_{xz}}{\mu_{zz}} & \omega m_{xx} \\ \omega \epsilon_{yy} - \frac{k^2}{\omega \mu_{zz}} & -k \frac{\mu_{xz}}{\mu_{zz}} \end{pmatrix}, \quad (6)$$

$$\hat{\mathbf{N}}^{(TM)} = \begin{pmatrix} -k \frac{\epsilon_{xz}}{\epsilon_{zz}} & \omega \tau_{xx} \\ \omega \mu_{yy} - \frac{k^2}{\omega \epsilon_{zz}} & -k \frac{\epsilon_{xz}}{\epsilon_{zz}} \end{pmatrix}, \quad (7)$$

$$\tau_{xx} = \epsilon_{xx} - \epsilon_{xz}^2 / \epsilon_{zz} \text{ и } m_{xx} = \mu_{xx} - \mu_{xz}^2 / \mu_{zz}.$$

ДИСПЕРСИОННЫЕ УРАВНЕНИЯ

Рассмотрим ППП в пленке металла, помещенной между СР и однородной средой или между двумя СР, и представим дисперсионные уравнения в виде условия на импедансы сред, образующих исследуемые структуры. Соответственно, в дисперсионные уравнения войдут импедансы полубесконечной однородной среды, полубесконечной СР и пленки металла.

Предполагая, что однородная среда находится выше пленки, определим поверхностные импедансы $Z_h^{(TE)}$ и $Z_h^{(TM)}$ однородной среды соотношениями

$$H_x = -iZ_h^{(TE)} E_y, \quad E_x = iZ_h^{(TM)} H_y \quad (8)$$

на внешней границе.

Поверхностные импедансы $Z_A^{(g)}$ полубесконечной СР, находящейся выше пленки, и $Z_B^{(g)}$ полубесконечной СР, находящейся ниже пленки, вводим посредством следующих соотношений на внешних границах СР:

$$H_x = -iZ_A^{(TE)} E_y, \quad E_x = iZ_A^{(TM)} H_y, \quad (9)$$

$$H_x = iZ_B^{(TE)} E_y, \quad E_x = -iZ_B^{(TM)} H_y. \quad (10)$$

В [22] предложено записывать дисперсионное уравнение для акустических волн в пластине с помощью некоторой эрмитовой матрицы, которая связывает вектор, построенный из компонент механических смещений на обоих гранях пластины, и вектор, построенный из компонент механических напряжений также на обоих гранях пластины. Аналогичный прием применим к электромагнитным волнам в пленках [16, 23]. Введем 2×2 матрицы импедансов пленки $\hat{\mathbf{Z}}_f^{(TE)}$ и $\hat{\mathbf{Z}}_f^{(TM)}$ так, чтобы

$$\begin{pmatrix} H_x^{(h)} \\ -H_x^{(0)} \end{pmatrix} = i\hat{\mathbf{Z}}_f^{(TE)} \begin{pmatrix} E_y^{(h)} \\ E_y^{(0)} \end{pmatrix}, \quad (11)$$

$$\begin{pmatrix} E_x^{(h)} \\ -E_x^{(0)} \end{pmatrix} = -i\hat{\mathbf{Z}}_f^{(TM)} \begin{pmatrix} H_y^{(h)} \\ H_y^{(0)} \end{pmatrix}, \quad (12)$$

где компоненты, помеченные индексами (0) и (h), относились к граням пленки $z = 0$ и $z = h$ соответственно.

Записав условия (2) на гранях пленки $z = 0$ и $z = h$, с использованием импедансов (8)–(12) получаем равенства

$$\hat{\mathbf{Z}}_{st}^{(TE)} \begin{pmatrix} E_y^{(h)} \\ E_y^{(0)} \end{pmatrix} = 0, \quad \hat{\mathbf{Z}}_{st}^{(TM)} \begin{pmatrix} H_y^{(h)} \\ H_y^{(0)} \end{pmatrix} = 0, \quad (13)$$

где

$$\hat{\mathbf{Z}}_{st}^{(g)} = \hat{\mathbf{Z}}_f^{(g)} + \begin{pmatrix} Z_h^{(g)} & 0 \\ 0 & Z_B^{(g)} \end{pmatrix} \quad (14)$$

в структуре СР–пленка металла–однородная среда, и

$$\hat{\mathbf{Z}}_{st}^{(g)} = \hat{\mathbf{Z}}_f^{(g)} + \begin{pmatrix} Z_{A,1}^{(g)} & 0 \\ 0 & Z_{B,2}^{(g)} \end{pmatrix} \quad (15)$$

в структуре СР–пленка металла–СР. Дополнительные индексы 1 и 2 у импедансов в (15) указывают на то, что СР по обеим сторонам пленки отличаются друг от друга.

В результате дисперсионные уравнения для ТЕ–ППП и ТМ–ППП сводятся к равенству нулю определителей матриц $\hat{\mathbf{Z}}_{st}^{(g)}$, $g = TE, TM$. Анализ этих уравнений будет основан на использовании свойств собственных значений матриц $\hat{\mathbf{Z}}_{st}^{(g)}$. В свою очередь, эти свойства устанавливаются исходя из свойств импедансов $Z_h^{(g)}$, $Z_{A,B}^{(g)}$ и $\hat{\mathbf{Z}}_f^{(g)}$, которые обсуждаются в следующих трех разделах.

ОДНОРОДНЫЙ ДИЭЛЕКТРИК

В однородной среде решениями уравнений (4) являются $\xi_{\pm}^{(g)}(z) = \xi_{0,\pm}^{(g)} e^{ip_{\pm}^{(g)} z}$, где $\xi_{0,\pm}^{(g)}$ – постоянный вектор,

$$p_{\pm}^{(TE)} = -k \frac{\epsilon_{xz}}{\epsilon_{zz}} \pm i \sqrt{\frac{m_{xx}}{\mu_{zz}} (k^2 - \omega^2 \epsilon_{yy} \mu_{zz})}, \quad (16)$$

$$p_{\pm}^{(TM)} = -k \frac{\mu_{xz}}{\mu_{zz}} \pm i \sqrt{\frac{\tau_{xx}}{\epsilon_{zz}} (k^2 - \omega^2 \mu_{yy} \epsilon_{zz})}. \quad (17)$$

Предполагается, что в диэлектриках $\hat{\epsilon}$ и $\hat{\mu}$ являются положительно определенными тензорами, поэтому τ_{xx} , m_{xx} , ϵ_{ii} и μ_{ii} , $i = y, z$, положительны. В этом случае $p_{\pm}^{(g)}$ будут комплексными в интервалах $\omega < \Omega_{lim}^{(g)}$, где

$$\Omega_{lim}^{(TE)} = \frac{k}{\sqrt{\epsilon_{yy} \mu_{zz}}}, \quad \Omega_{lim}^{(TM)} = \frac{k}{\sqrt{\mu_{yy} \epsilon_{zz}}}. \quad (18)$$

Следовательно, мода $\xi_{+}^{(g)}(z)$ убывает до нуля при $z \rightarrow +\infty$, так что

$$Z_h^{(TE)} = \frac{\sqrt{k^2 - \omega^2 \epsilon_{yy} \mu_{zz}}}{\omega \sqrt{m_{xx} \mu_{zz}}}, \quad (19)$$

$$Z_h^{(TM)} = \frac{\sqrt{k^2 - \omega^2 \epsilon_{zz} \mu_{yy}}}{\omega \sqrt{\tau_{xx} \epsilon_{zz}}}. \quad (20)$$

В интервалах $\omega < \Omega_{lim}^{(g)}$

$$\text{Im}(Z_h^{(g)}) = 0, \quad Z_h^{(g)} > 0, \quad (21)$$

$$\frac{\partial Z_h^{(g)}}{\partial \omega} < 0. \quad (22)$$

Справедливость (22) непосредственно видна из (19) и (20), если $\hat{\epsilon}$ и $\hat{\mu}$ не зависят от частоты. Для доказательства (22) при наличии частотной дисперсии можно воспользоваться равенствами

$$-i \frac{d}{dz} (\xi^{(g)\dagger} \hat{T} \frac{\partial \xi^{(g)}}{\partial \omega}) = \xi^{(g)\dagger} \hat{T} \frac{\partial \hat{N}^{(g)}}{\partial \omega} \xi^{(g)} = 4W, \quad (23)$$

где $W = W(z)$ – усредненная по времени локальная плотность энергии,

$$\hat{T} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad (24)$$

символ $\dagger$ обозначает эрмитовое сопряжение. Первое равенство в (23) следует из (4) ввиду того, что

$$(\hat{T} \hat{N}^{(g)})^t = \hat{T} \hat{N}^{(g)}, \quad (25)$$

а второе равенство было доказано в [19]. Заменяя $\xi^{(g)}$ на $\xi_+^{(g)}$ в (23), проинтегрировав (23) по z от 0 до $+\infty$ и учтя то, что $\xi_+^{(g)} \rightarrow 0$ при $z \rightarrow +\infty$, заключаем, что неравенство (22) выполняется, поскольку $W > 0$.

Неравенство (22) также можно проверить, вычислив производную $Z_h^{(g)}$ и приняв во внимание (3).

СВЕРХРЕШЕТКА

Пусть трансфер-матрица слоя $\hat{M}_L^{(g)}$ связывает векторы $\xi^{(g)}(h)$ и $\xi^{(g)}(0)$, относящиеся к граням слоя $z = h$ и $z = 0$, а именно $\xi^{(g)}(h) = \hat{M}_L^{(g)} \xi^{(g)}(0)$, причем (4) позволяет представить $\hat{M}_L^{(g)}$ в виде $\hat{M}_L^{(g)} = e^{i h \hat{N}^{(g)}}$. Соответственно, если период СР состоит из n слоев толщиной h_j , $j = 1, \dots, n$, то в силу (2) трансфер-матрица периода $\hat{M}^{(g)}$ равна произведению

$$\hat{M}^{(g)} = \prod_{j=1}^n \hat{M}_{L,j}^{(g)} = \prod_{j=1}^n e^{i h_j \hat{N}_j^{(g)}}, \quad (26)$$

где $\hat{N}_j^{(g)}$ – $N^{(g)}$ -матрица (6) или (7) j -го слоя. Матрица (26) связывает векторы $\xi^{(g)}(z)$ на

границах периода $z = 0$ и $z = H$, где $H = \sum_{j=1}^n h_j$, $\xi^{(g)}(H) = \hat{M}^{(g)} \xi^{(g)}(0)$.

В матрицах $\hat{N}^{(g)}$ (6) и (7) выделим диагональные части, $\hat{N}^{(g)} = d^{(g)} \hat{I} + \hat{N}^{(g)'}$, где $d^{(TE)} = -k \mu_{xz} / \mu_{zz}$, $d^{(TM)} = -k \epsilon_{xz} / \epsilon_{zz}$, $\hat{I} - 2 \times 2$ единичная матрица. Тогда

$$\hat{M}^{(g)} = e^{i \theta^{(g)} \hat{I}} \prod_{j=1}^n e^{i h_j \hat{N}_j^{(g)'}} = e^{i \theta^{(g)} \hat{I}} \hat{M}^{(g)'}, \quad (27)$$

где $\theta^{(g)} = \sum_{j=1}^n d_j^{(g)} h_j$. В силу (25)

$$\hat{M}^{(g)-1} = \hat{T} \hat{M}^{(g)} \hat{T}. \quad (28)$$

Кроме того, определитель матрицы $\det \hat{M}^{(g)'} = 1$, поскольку диагональные элементы $\hat{N}^{(g)'}$ равны нулю, и поэтому $\det e^{i h_j \hat{N}_j^{(g)'}} = e^{i h_j \text{Tr}(\hat{N}_j^{(g)'})} = 1$, где символ Tr обозначает след матрицы. Из (28) и $\det \hat{M}^{(g)'} = 1$ следует, что

$$\hat{M}^{(g)'} = \begin{pmatrix} m_{11}^{(g)} & i m_{12}^{(g)} \\ i m_{21}^{(g)} & m_{22}^{(g)} \end{pmatrix}, \quad (29)$$

где $m_{ij}^{(g)}$ принимают вещественные значения.

Матрица $\hat{M}^{(g)}$ имеет два собственных значения $\chi_{\pm}^{(g)} = e^{i \theta^{(g)}} \gamma_{\pm}^{(g)}$, где $\gamma_{\pm}^{(g)}$ – собственные значения матрицы $\hat{M}^{(g)'}$:

$$\gamma_{\pm}^{(g)} = \frac{1}{2} \left(m_{11}^{(g)} + m_{22}^{(g)} \pm \sqrt{(m_{11}^{(g)} - m_{22}^{(g)})^2 + 4 m_{12}^{(g)} m_{21}^{(g)}} \right) \quad (30)$$

и $\gamma_-^{(g)} = 1 / \gamma_+^{(g)}$.

Собственные значения $\chi_{\pm}^{(g)}$ можно записать в виде $\chi_{\pm}^{(g)} = e^{i k_{\pm} H}$, где $k_{\pm}$ – блоховские волновые числа. Значения $k_{\pm}$ будут вещественными в тех областях плоскости (k, ω) , где $|\chi_{\pm}^{(g)}| = 1$ (разрешенные зоны блоховского спектра), и комплексными там, где $|\chi_{\pm}^{(g)}| \neq 1$ (запрещенные зоны). В частности, примеры зонной структуры оптических СР можно найти в [24]. Ниже рассматриваются только запрещенные зоны и считается, что всегда

$$|\gamma_+^{(g)}| < 1. \quad (31)$$

В бесконечной СР в качестве границ периода можно выбрать любые две плоскости $z = \text{const}$, разделенные расстоянием H . Матрица $\hat{M}^{(g)}$ и ее собственные векторы $\zeta_{\pm}^{(g)}$ меняются в зависимости от выбора границ периода, а собственные значения $\chi_{\pm}^{(g)}$ не меняются. В полубесконечных СР

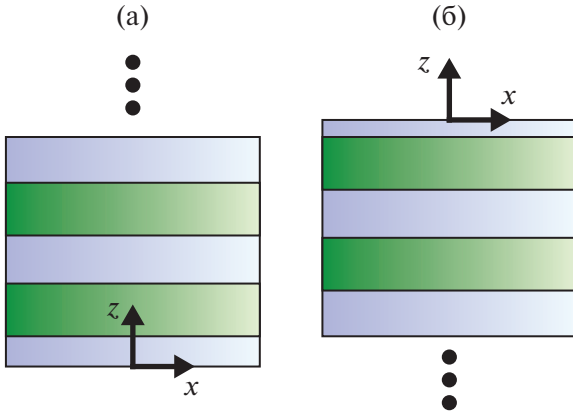


Рис. 1. Полубесконечные взаимодействующие СР-А (а) и СР-В (б). Изображены СР с периодом из двух слоев. Слои одного цвета — из одинакового материала и имеют одинаковую толщину, кроме внешних слоев, толщина которых меньше толщины внутренних слоев того же материала.

целесообразно выбирать внешнюю поверхность в качестве одной из границ периода.

Из определения (26) видно, что $\widehat{\mathbf{M}}^{(g)}$ будет трансфер-матрицей периода сверхрешетки А (СР-А), занимающей полупространство $z > 0$ (рис. 1а), поэтому согласно (31) волна, убывающая до нуля при $z \rightarrow +\infty$, характеризуется собственным значением $\chi_+^{(g)}$. Пусть сверхрешетка В (СР-В) занимает полупространство $z < 0$ (рис. 1б) и образована из тех же слоев, что и СР-А. Слои следуют в том же порядке, что и в СР-А, если считать их от поверхности $z = 0$ вниз. При этом толщина внешнего слоя может отличаться от толщины внешнего слоя СР-А, но сумма толщин внешних слоев обеих СР равна толщине внутреннего слоя того же материала. Соединив СР-А и СР-В, получим бесконечную периодическую СР, поэтому СР-А и СР-В можно назвать взаимодействующими СР.

Принимая во внимание выражение (26) для матрицы $\widehat{\mathbf{M}}^{(g)}$ и строение СР-В, находим выражение для трансфер-матрицы $\widehat{\mathbf{M}}_B^{(g)}$ периода СР-В: $\widehat{\mathbf{M}}_B^{(g)} = \prod_{j=n}^1 e^{-ih_j \widehat{\mathbf{N}}_j^{(g)}}$, т.е. $\widehat{\mathbf{M}}_B^{(g)} = \widehat{\mathbf{M}}^{(g)-1}$. Следовательно, собственными векторами и собственными значениями матрицы $\widehat{\mathbf{M}}_B^{(g)}$ будут $\xi_{\pm}^{(g)}$ и $1/\chi_{\pm}^{(g)}$. Соответственно, со спадающей модой в СР-В связано собственное значение $1/\chi_+^{(g)} = e^{-i\theta^{(g)}}/\gamma_+$, так как $\xi^{(g)}(-nH) = \chi_+^{(g)n} \xi^{(g)}(0) \rightarrow 0$ при $n \rightarrow \infty$.

В итоге, используя соотношения $\widehat{\mathbf{M}}^{(g)} \xi_+^{(g)} = \gamma_+ \xi_+^{(g)}$, (9) и (10), находим импедансы $Z_A^{(g)}$ и $Z_B^{(g)}$ для СР-А и СР-В:

$$Z_A^{(g)} = \frac{m_{11}^{(g)} - \gamma_+^{(g)}}{m_{12}^{(g)}} = \frac{m_{21}^{(g)}}{\gamma_+^{(g)} - m_{22}^{(g)}}, \quad (32)$$

$$Z_B^{(g)} = \frac{1/\gamma_+^{(g)} - m_{11}^{(g)}}{m_{12}^{(g)}} = \frac{m_{21}^{(g)}}{m_{22}^{(g)} - 1/\gamma_+^{(g)}}. \quad (33)$$

Обозначим нижний и верхний края запрещенных зон через $\omega_l^{(g)}$ и $\omega_u^{(g)}$ соответственно. Одна из частот $\omega_l^{(g)}$ равна нулю. Зону $0 < \omega < \omega_u^{(g)}$ будем называть нижней, остальные зоны — верхними. Значения $\omega_l^{(g)} \neq 0$ и $\omega_u^{(g)}$ определяются условием $|m_{11}^{(g)} + m_{22}^{(g)}| = 2$. Необходимо различать нижнюю и верхнюю зоны, поскольку импедансы в них обладают разными свойствами. Перечисленные ниже свойства импедансов касаются их частотной зависимости при фиксированном значении волнового числа k в (1).

Поскольку $m_{11}^{(g)}$, $m_{12}^{(g)}$ и $\gamma_+^{(g)}$ вещественны,

$$\text{Im}(Z_A^{(g)}) = \text{Im}(Z_B^{(g)}) = 0. \quad (34)$$

В силу того что $Z_{A,B}^{(g)}$ связаны с энергией статического электрического поля и магнитного [18, 19], получим

$$Z_A^{(g)} \rightarrow +\infty, Z_B^{(g)} \rightarrow +\infty \text{ при } \omega \rightarrow 0. \quad (35)$$

Проинтегрируем равенство (23) в запрещенной зоне по периоду от $z = 0$ до $z = H$ в СР-А и от $z = 0$ до $z = -H$ в СР-В и положим, что в соответствии с (9) и (10) на границе $z = 0$ вектор $\xi^{(g)}$ в СР-А и СР-В равен

$$\xi_A^{(g)} = \begin{pmatrix} 1 \\ \mp i Z_A^{(g)} \end{pmatrix}, \xi_B^{(g)} = \begin{pmatrix} 1 \\ \pm i Z_B^{(g)} \end{pmatrix}, \quad (36)$$

где верхние знаки относятся к $g = TE$. Ввиду непрерывности $\xi^{(g)}$ и $\partial \xi^{(g)} / \partial \omega$ внутри СР, а также учитывая, что $\xi_A^{(g)\dagger} \widehat{\mathbf{T}} \xi_A^{(g)} = \xi_B^{(g)\dagger} \widehat{\mathbf{T}} \xi_B^{(g)} = 0$, получаем

$$\begin{aligned} (\gamma_+^{(g)2} - 1) \frac{\partial Z_A^{(g)}}{\partial \omega} &= 4\bar{W}_A, \\ (1 - \gamma_+^{(g)-2}) \frac{\partial Z_B^{(g)}}{\partial \omega} &= 4\bar{W}_B, \end{aligned} \quad (37)$$

где $\bar{W}_{A,B}$ — энергия электромагнитного поля, проинтегрированная по периоду. Поскольку $|\gamma_+^{(g)}| < 1$ и $\bar{W}_{A,B} > 0$,

$$\frac{\partial Z_{A,B}^{(g)}}{\partial \omega} < 0 \text{ в запрещенных зонах.} \quad (38)$$

Кроме того, $\partial Z_{A,B}^{(g)} / \partial \omega \rightarrow -\infty$ при частоте, стремящейся к краям зоны, так как в этом случае $|\gamma_+^{(g)}| \rightarrow 1$, а $\bar{W}_{A,B}$ остаются конечными.

Далее из (32) и (33) следует, что

$$Z_A^{(g)} + Z_B^{(g)} \neq 0 \text{ в запрещенных зонах,} \quad (39)$$

поскольку там $\gamma_+^{(g)} \neq 1/\gamma_+^{(g)}$, но

$$Z_A^{(g)} + Z_B^{(g)} = 0 \text{ при } \omega_l^{(g)} \neq 0 \text{ и } \omega_u^{(g)}, \quad (40)$$

поскольку $\gamma_+^{(g)} = \pm 1$ при $\omega_l^{(g)} \neq 0$ и $\omega_u^{(g)}$.

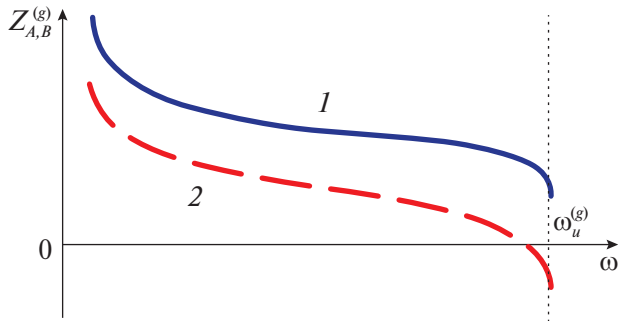


Рис. 2. Частотная зависимость импедансов $Z_A^{(g)}$ и $Z_B^{(g)}$ в нижней запрещенной зоне: 1 – $Z_A^{(g)}(\omega)$, 2 – $Z_B^{(g)}(\omega)$.

Комбинируя свойства (35), (38)–(40), заключаем, что в нижней запрещенной зоне $Z_A^{(g)}$ и $Z_B^{(g)}$ непрерывно убывают так, как показано на рис. 2. Вследствие (35) и (40) либо $Z_A^{(g)}$, либо $Z_B^{(g)}$ обязательно проходит через ноль. Ни $Z_A^{(g)}$, ни $Z_B^{(g)}$ не могут иметь полюс, поскольку в противном случае внутри зоны было бы $Z_A^{(g)} + Z_B^{(g)} = 0$, в чем можно убедиться, построив зависимости $Z_A^{(g)}(\omega)$ и $-Z_B^{(g)}(\omega)$.

Напротив, в силу (38)–(40) в верхней запрещенной зоне либо $Z_A^{(g)}$, либо $Z_B^{(g)}$ обязательно имеет один полюс (рис. 3). Большее число полюсов, а также отсутствие полюса несовместимо ни с (39), ни с (40). Кроме того, либо $Z_A^{(g)}$, либо $Z_B^{(g)}$ обязательно обращается в ноль. Если бы оба $Z_A^{(g)}$ и $Z_B^{(g)}$ обратились в ноль, или ни один из них не обратился в ноль, то равенство (40) не могло бы выполняться. Данные утверждения проверяются построением кривых $Z_A^{(g)}(\omega)$ и $-Z_B^{(g)}(\omega)$.

Полюсу импедансов отвечает $m_{12}^{(g)} = 0$, при этом $m_{11}^{(g)} = \gamma_+^{(g)}$ и $m_{22}^{(g)} = 1/\gamma_+^{(g)}$ или $m_{11}^{(g)} = 1/\gamma_+^{(g)}$ и $m_{22}^{(g)} = \gamma_+^{(g)}$. Согласно (32) и (33) в первом случае $Z_B^{(g)}$ имеет полюс, а во втором – $Z_A^{(g)}$.

В результате получаются три варианта зависимости импедансов $Z_A^{(g)}$ и $Z_B^{(g)}$ от частоты в верхней запрещенной зоне (рис. 3).

На рис. 3б и 3в кривые $Z_A^{(g)}(\omega)$ и $Z_B^{(g)}(\omega)$ пересекаются. Из (32) и (33) следует, что $Z_A^{(g)} = Z_B^{(g)}$ при $m_{11}^{(g)} = m_{22}^{(g)}$, а это накладывает дополнительное условие на волновое число k и частоту ω . Например, в части III будет показано, что вариант рис. 3б не реализуется в двухслойных СР, если толщина внешнего слоя равна толщине внутреннего слоя того же материала. В то же время частотная зависимость рис. 3а не связана с дополнительными условиями.

На границе зоны может быть так, что $Z_{A,B}^{(g)} \rightarrow +\infty$ при $\omega \rightarrow \omega_l^{(g)} + 0$ или $Z_{A,B}^{(g)} \rightarrow -\infty$ при $\omega \rightarrow \omega_u^{(g)} - 0$. Согласно (32) и (33) это происходит в случае $m_{12}^{(g)} = 0, m_{21}^{(g)} \neq 0$ на граничной частоте, тогда в силу равенств $m_{11}^{(g)} m_{22}^{(g)} = 1$, $m_{11}^{(g)} + m_{22}^{(g)} = \pm 2$ получается $m_{11}^{(g)} = m_{22}^{(g)} = \gamma_+^{(g)} = \pm 1$. Сдвигая полюс импеданса к краю зоны на рис. 3, можно проследить переход от равенства (40) к $Z_{A,B}^{(g)} \rightarrow \pm\infty$.

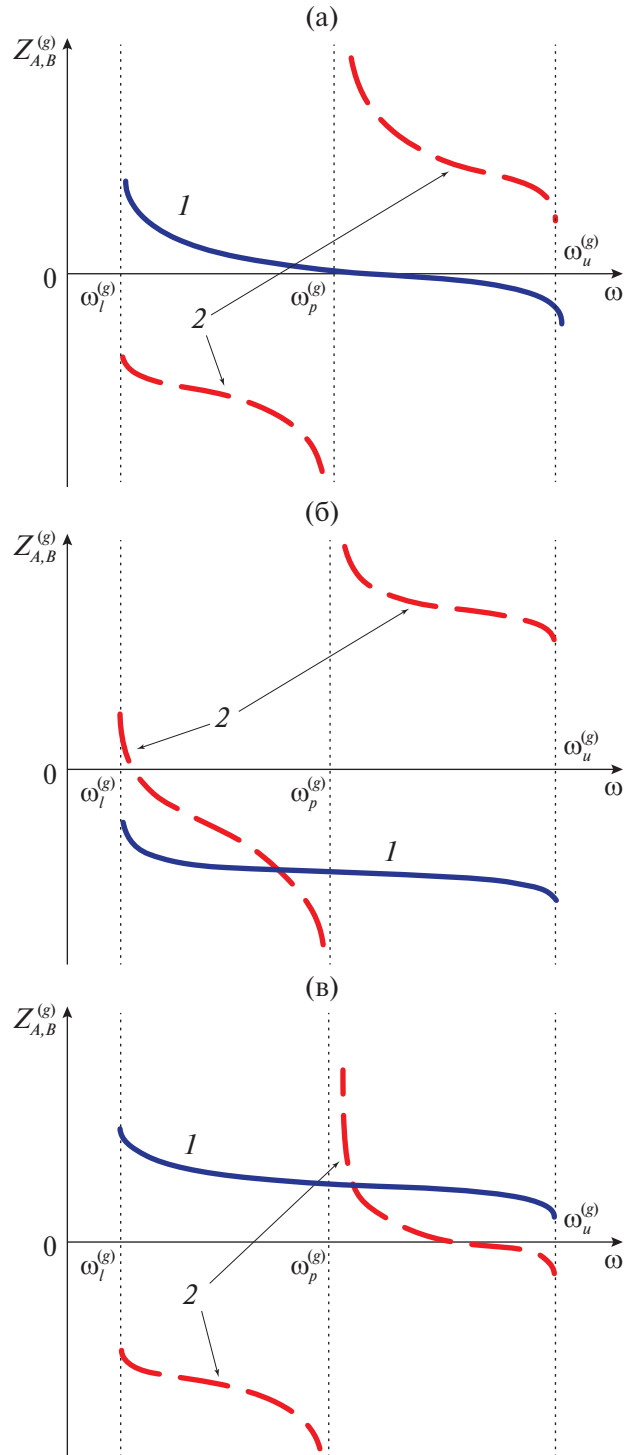


Рис. 3. Частотные зависимости импедансов $Z_A^{(g)}$ и $Z_B^{(g)}$ в верхней запрещенной зоне: 1 – $Z_A^{(g)}(\omega)$, 2 – $Z_B^{(g)}(\omega)$.

Ввиду (9) и (10) обращение импедансов $Z_{A,B}^{(TE)}$ или $Z_{A,B}^{(TM)}$ в бесконечность означает, что в бесконечной СР на границах периода $z = nH, n = 0, \pm 1, \dots$, отсчитываемых от поверхности $z = 0$ полубесконечной СР (рис. 1), в объемной блоховской волне на

краю зоны $E_y = 0$ при $H_x \neq 0$ или $H_y = 0$ при $E_x \neq 0$ соответственно. Но если на краю зоны $Z_{A,B}^{(TE)} = 0$ или $Z_{A,B}^{(TM)} = 0$, то на границах периода у объемной блоховской волны на этой частоте будет $H_x = 0$ при $E_y \neq 0$ или $E_x = 0$ при $H_y \neq 0$ соответственно.

Импедансы (32) и (33) характеризуют СР, в которой порядок слоев произволен в пределах периода. Такой период будем называть асимметричным. Пусть теперь период симметричен относительно своей средней плоскости, т.е. число n слоев на период нечетно, $n = 2m + 1$, а слой $j \leq m$ идентичен слою $n + 1 - j$. Трансфер-матрица симметричного периода удовлетворяет равенствам [18]:

$$\widehat{\mathbf{M}}^{(g)-1} = \widehat{\mathbf{M}}^{(g)*}, (\widehat{\mathbf{T}}\widehat{\mathbf{M}}^{(g)})^t = \widehat{\mathbf{T}}\widehat{\mathbf{M}}^{(g)}, \quad (41)$$

откуда следует, что $m_{11}^{(g)} = m_{22}^{(g)}$ в (29). Тогда $Z_A^{(g)} \equiv Z_B^{(g)} \equiv Z_s^{(g)}$,

$$\begin{aligned} Z_s^{(g)} &= \text{sign}(m_{11}^{(g)}) \frac{\sqrt{m_{11}^{(g)2} - 1}}{m_{12}^{(g)}} = \\ &= \text{sign}(m_{11}^{(g)} m_{12}^{(g)}) \sqrt{-\frac{m_{21}^{(g)}}{m_{12}^{(g)}}}. \end{aligned} \quad (42)$$

В силу свойств (35), (38)–(40):

$$Z_s^{(g)} \rightarrow +\infty \text{ при } \omega \rightarrow 0, \quad (43)$$

$$Z_s^{(g)} \neq 0, \quad \frac{\partial Z_s^{(g)}}{\partial \omega} < 0 \text{ в запрещенных зонах.} \quad (44)$$

Из (42) следует, что на краях запрещенной зоны либо $Z_s^{(g)} = 0$ при $\omega \rightarrow \omega_l^{(g)} + 0$ и $Z_s^{(g)} \rightarrow -\infty$ при $\omega \rightarrow \omega_u^{(g)} - 0$, либо $Z_s^{(g)} \rightarrow +\infty$ при $\omega \rightarrow \omega_l^{(g)} + 0$ и $Z_s^{(g)} = 0$ при $\omega \rightarrow \omega_u^{(g)} - 0$. В силу (38) $Z_s^{(g)}(\omega)$ не может обращаться в ноль на обоих краях зоны, а неравенство (39) исключает ситуацию, когда $Z_s^{(g)} \rightarrow +\infty$ при $\omega \rightarrow \omega_u^{(g)} - 0$ и $Z_s^{(g)} \rightarrow -\infty$ при $\omega \rightarrow \omega_l^{(g)} - 0$. В итоге кривая 1 на рис. 4 показывает допустимую частотную зависимость $Z_s^{(g)}$ в нижней запрещенной зоне, а в верхних запрещенных

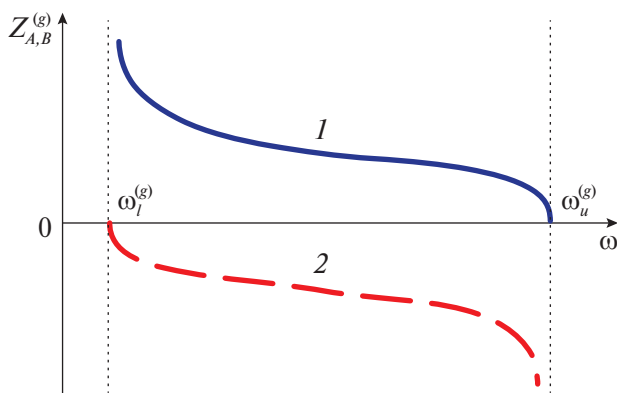


Рис. 4. Частотная зависимость импеданса $Z_s^{(g)}$ в нижней запрещенной зоне (1) и верхней запрещенной зоне (1 и 2).

зонах возможны два типа поведения $Z_s^{(g)}(\omega)$ (кривые 1 и 2).

ПЛЕНКА МЕТАЛЛА

Будем считать, что в металле можно пренебречь поглощением электромагнитных волн в интервале частот $\omega_{a1} < \omega < \omega_{a2}$, диэлектрическая проницаемость ϵ_m изотропна и отрицательна, магнитная проницаемость μ_m изотропна и положительна. Частотная зависимость ϵ_m и μ_m может быть произвольной, но при этом, естественно, должны быть выполнены условия (3).

Выпишем в явном виде трансфер-матрицы $\widehat{\mathbf{M}}_{m1}^{(g)}$ однородной пленки толщиной h :

$$\widehat{\mathbf{M}}_{m1}^{(TE)} = \begin{pmatrix} \cosh(ph) & i \frac{\omega \mu_m}{p} \sinh(ph) \\ -i \frac{p}{\omega \mu_m} \sinh(ph) & \cosh(ph) \end{pmatrix}, \quad (45)$$

$$\widehat{\mathbf{M}}_{m1}^{(TM)} = \begin{pmatrix} \cosh(ph) & -i \frac{\omega |\epsilon_m|}{p} \sinh(ph) \\ i \frac{p}{\omega |\epsilon_m|} \sinh(ph) & \cosh(ph) \end{pmatrix}, \quad (46)$$

где $p = \sqrt{k^2 + \omega^2 |\epsilon_m| \mu_m}$. Диагональные элементы матриц оказываются положительными вещественными величинами. Недиagonalные элементы $\bar{M}_{ij}^{(g)}$ – чисто мнимые, причем $\text{Im}(\bar{M}_{12}^{(TE)}) > 0$ и $\text{Im}(\bar{M}_{21}^{(TE)}) < 0$, тогда как $\text{Im}(\bar{M}_{12}^{(TM)}) < 0$ и $\text{Im}(\bar{M}_{21}^{(TM)}) > 0$. Перемножив две матрицы $\widehat{\mathbf{M}}_{m1}^{(g)}$ и $\widehat{\mathbf{M}}_{m2}^{(g)}$, обнаруживаем, что элементы получившейся матрицы обладают теми же свойствами. Следовательно, если пленка состоит из нескольких слоев разных металлов, то трансфер-матрицы многослойной пленки задаются выражениями

$$\widehat{\mathbf{M}}_m^{(TE)} = \begin{pmatrix} M_{11}^{(TE)} & iM_{12}^{(TE)} \\ -iM_{21}^{(TE)} & M_{22}^{(TE)} \end{pmatrix}, \quad (47)$$

$$\widehat{\mathbf{M}}_m^{(TM)} = \begin{pmatrix} M_{11}^{(TM)} & -iM_{12}^{(TM)} \\ iM_{21}^{(TM)} & M_{22}^{(TM)} \end{pmatrix}, \quad (48)$$

где $M_{ij}^{(g)} > 0$.

Используя (11), (12), (47), (48) и равенство $\det \widehat{\mathbf{M}}_m^{(g)} = 1$, выразим импедансы $\widehat{Z}_f^{(g)}$ через элементы матриц $\widehat{\mathbf{M}}_m^{(g)}$:

$$\widehat{Z}_f^{(TE)} = \frac{1}{M_{12}^{(TE)}} \begin{pmatrix} M_{22}^{(TE)} & -1 \\ -1 & M_{11}^{(TE)} \end{pmatrix}, \quad (49)$$

$$\widehat{Z}_f^{(TM)} = -\frac{1}{M_{12}^{(TM)}} \begin{pmatrix} M_{22}^{(TM)} & -1 \\ -1 & M_{11}^{(TM)} \end{pmatrix}. \quad (50)$$

Согласно (49) и (50)

$$\hat{\mathbf{Z}}_f^{(g)} - \text{вещественные симметричные матрицы.} \quad (51)$$

Поскольку $M_{ij}^{(g)} > 0$,

у элементов $Z_{f,ij}^{(g)}$ матриц $\hat{\mathbf{Z}}_f^{(g)}$ нет полюсов, (52)

$$\hat{\mathbf{Z}}_f^{(TE)} - \text{положительно определенная матрица,} \quad (53)$$

$$\hat{\mathbf{Z}}_f^{(TM)} - \text{отрицательно определенная матрица.} \quad (54)$$

Проинтегрировав соотношение (23) по толщине пленки и воспользовавшись выражениями (11) и (12), получаем, что

$$\frac{\partial \hat{\mathbf{Z}}_f^{(g)}}{\partial \omega} - \text{отрицательно определенные матрицы.} \quad (55)$$

СОБСТВЕННЫЕ ЗНАЧЕНИЯ МАТРИЦ $\hat{\mathbf{Z}}_{st}^{(g)}$

Согласно (13)–(15) зависимость частоты ППП от волнового числа k находится из уравнения

$$\det \hat{\mathbf{Z}}_{st}^{(g)} = 0, \quad (56)$$

где

$$\hat{\mathbf{Z}}_{st}^{(g)} = \hat{\mathbf{Z}}_f^{(g)} + \begin{pmatrix} Z_1 & 0 \\ 0 & Z_2 \end{pmatrix}, \quad (57)$$

Z_1 и Z_2 – импедансы полубесконечных сред по обе стороны пленки.

Определитель матрицы равен произведению ее собственных значений, поэтому анализ числа корней уравнения (56) эквивалентен исследованию обращения в ноль собственных значений $\lambda_{\pm}^{(g)}$ матрицы $\hat{\mathbf{Z}}_{st}^{(g)}$:

$$\lambda_{\pm}^{(g)} = \frac{1}{2}(\text{Tr} \hat{\mathbf{Z}}_{st}^{(g)} \pm \sqrt{D}), \quad (58)$$

где

$$D = (Z_{f,11}^{(g)} + Z_1 - Z_{f,22}^{(g)} - Z_2)^2 + 4Z_{f,12}^{(g)2}. \quad (59)$$

Из свойств импедансов $Z_h^{(g)}$, $Z_A^{(g)}$, $Z_B^{(g)}$ и $\hat{\mathbf{Z}}_f^{(g)}$ следует, что $\hat{\mathbf{Z}}_{st}^{(g)}$ – вещественная симметричная матрица в запрещенных зонах СР и интервалах $\omega < \Omega_{lim}^{(g)}$ однородных сред, поэтому $\lambda_{\pm}^{(g)}$ – вещественные функции частоты. В силу (22), (28), (44) и (48) матрица $\partial \hat{\mathbf{Z}}_{st}^{(g)} / \partial \omega$ будет отрицательно определенной, и можно доказать, что $\partial \lambda_{\pm}^{(g)} / \partial \omega < 0$ (заметьте, что $\partial \lambda_{\pm}^{(g)} / \partial \omega$ не являются собственными значениями матрицы $\partial \hat{\mathbf{Z}}_{st}^{(g)} / \partial \omega$).

Если, например, Z_1 имеет полюс при $\omega = \omega_p^{(g)}$, то $\lambda_{\pm}^{(g)}$ испытывают разрыв второго рода. Ввиду (22), (38) и (44) $Z_1 \rightarrow \mp \infty$ при $\omega \rightarrow \omega_p^{(g)} \mp 0$, а тогда, согласно (58), $\lambda_+^{(g)} \rightarrow c$, $\lambda_-^{(g)} \rightarrow -\infty$ при $\omega \rightarrow \omega_p^{(g)} - 0$, но $\lambda_+^{(g)} \rightarrow +\infty$, $\lambda_-^{(g)} \rightarrow c$ при $\omega \rightarrow \omega_p^{(g)} + 0$, где $c = (\text{Tr} \hat{\mathbf{Z}}_f^{(g)} + Z_2)/2$ на частоте $\omega_p^{(g)}$.

Интерес представляют нули одного из собственных значений, а не конкретно $\lambda_+^{(g)}$ или $\lambda_-^{(g)}$, поэтому, помечая далее собственные значения $\lambda_i^{(g)}$ матрицы $\hat{\mathbf{Z}}_{st}^{(g)}$ индексами $i = 1, 2$ и считая, что один из импедансов $Z_{1,2}$ имеет полюс в точке $\omega_p^{(g)}$, полагаем

$$\lambda_1^{(g)} = \begin{cases} \lambda_-^{(g)}, & \omega < \omega_p^{(g)}, \\ \lambda_+^{(g)}, & \omega > \omega_p^{(g)}, \end{cases} \quad (60)$$

$$\lambda_2^{(g)} = \begin{cases} \lambda_+^{(g)}, & \omega \leq \omega_p^{(g)}, \\ \lambda_-^{(g)}, & \omega > \omega_p^{(g)}. \end{cases} \quad (61)$$

Если один из импедансов имеет полюс в точке $\omega_{p1}^{(g)}$, а другой – в точке $\omega_{p2}^{(g)} > \omega_{p1}^{(g)}$, то

$$\lambda_1^{(g)} = \begin{cases} \lambda_-^{(g)}, & \omega < \omega_{p1}^{(g)}, \\ \lambda_+^{(g)}, & \omega_{p1}^{(g)} < \omega \leq \omega_{p2}^{(g)}, \\ \lambda_-^{(g)}, & \omega > \omega_{p2}^{(g)}, \end{cases} \quad (62)$$

$$\lambda_2^{(g)} = \begin{cases} \lambda_+^{(g)}, & \omega \leq \omega_{p1}^{(g)}, \\ \lambda_-^{(g)}, & \omega_{p1}^{(g)} < \omega < \omega_{p2}^{(g)}, \\ \lambda_+^{(g)}, & \omega > \omega_{p2}^{(g)}. \end{cases} \quad (63)$$

В обоих случаях одно из собственных значений имеет полюс на тех же частотах, что и $Z_{1,2}$, а другое при этом непрерывно.

Таким образом,

$$\lambda_1^{(g)}, \lambda_2^{(g)} - \text{вещественные функции частоты,} \quad (64)$$

$$\frac{\partial \lambda_1^{(g)}}{\partial \omega} < 0, \quad \frac{\partial \lambda_2^{(g)}}{\partial \omega} < 0, \quad (65)$$

$$\lambda_1^{(g)} \text{ и } \lambda_2^{(g)} \text{ монотонно убывают,} \quad (66)$$

если ни Z_1 , ни Z_2 не имеют полюсов.

В соответствии с (60)–(63),

$$\text{если } Z_1 \text{ или } Z_2 \text{ имеет полюс} \quad (67)$$

то $\lambda_1^{(g)}$ имеет полюс,

если Z_1 и Z_2 имеют полюс,

$$\lambda_1^{(g)} \text{ и } \lambda_2^{(g)} \text{ имеют по одному полюсу.} \quad (68)$$

Из (65) следует, что

$$\text{собственное значение может дважды} \\ \text{обращаться в нуль, если оно имеет полюс.} \quad (69)$$

Согласно (49) и (50) $Z_{f,12}^{(g)} \neq 0$, поэтому

$$\lambda_1^{(g)} \neq \lambda_2^{(g)}, \quad (70)$$

так что кривые $\lambda_1^{(g)}(\omega)$ и $\lambda_2^{(g)}(\omega)$ не пересекаются.

Матрица $\hat{\mathbf{Z}}_f^{(TE)}$ будет положительно определенной при всех частотах. Следовательно,

$$\begin{aligned} \text{если } Z_1 > 0 \text{ и } Z_2 > 0, \text{ то } \lambda_1^{(TE)} > 0 \\ \text{и } \lambda_2^{(TE)} > 0. \end{aligned} \quad (71)$$

$$\begin{aligned} Z_1 < 0 \text{ и } Z_2 < 0 - \text{необходимое условие} \\ \text{для того, чтобы } \lambda_1^{(TE)} < 0 \text{ и } \lambda_2^{(TE)} < 0. \end{aligned} \quad (72)$$

В самом деле, если $\lambda_1^{(TE)} < 0$ и $\lambda_2^{(TE)} < 0$, то свертка $\mathbf{e}^\dagger \hat{\mathbf{Z}}_{st}^{(TE)} \mathbf{e}$ должна быть отрицательной для произвольного вектора $\mathbf{e}$, но если, например, $Z_1 < 0$ и $Z_2 > 0$, то при $\mathbf{e} = (0 \ 1)^t$

$$\mathbf{e}^\dagger \hat{\mathbf{Z}}_{st}^{(TE)} \mathbf{e} = \mathbf{e}^\dagger \hat{\mathbf{Z}}_f^{(TE)} \mathbf{e} + Z_2 > 0, \quad (73)$$

так как $\mathbf{e}^\dagger \hat{\mathbf{Z}}_f^{(TE)} \mathbf{e} > 0$ ввиду (53). Аналогично можно доказать, что

$$\begin{aligned} Z_1 > 0 \text{ и } Z_2 > 0 - \text{необходимое условие} \\ \text{для того, чтобы } \lambda_1^{(TM)} > 0 \text{ и } \lambda_2^{(TM)} > 0, \end{aligned} \quad (74)$$

поскольку $\hat{\mathbf{Z}}_f^{(TM)}$ — отрицательно определенная матрица. По той же причине

$$\begin{aligned} \text{если } Z_1 < 0 \text{ и } Z_2 < 0, \text{ то } \lambda_1^{(TM)} < 0 \\ \text{и } \lambda_2^{(TM)} < 0. \end{aligned} \quad (75)$$

В силу (65) максимальное число нулей собственных значений $\lambda_{1,2}^{(g)}$ и, соответственно, максимальное число ППП возникает, когда $\lambda_{1,2}^{(g)} > 0$ на нижнем краю $\omega_u^{(g)}$ зоны и $\lambda_{1,2}^{(g)} < 0$ на верхнем краю $\omega_u^{(g)}$. Эти условия подразумевают, что матрица $\hat{\mathbf{Z}}_{st}^{(g)}$ должна быть положительно определенной при $\omega_l^{(g)}$ и отрицательно определенной при $\omega_u^{(g)}$, поэтому необходимо, чтобы

$$Z_{f,ii}^{(g)} + Z_i > 0, i = 1, 2, \text{ при } \omega \rightarrow \omega_l^{(g)} + 0, \quad (76)$$

$$Z_{f,ii}^{(g)} + Z_i < 0, i = 1, 2, \text{ при } \omega \rightarrow \omega_u^{(g)} - 0, \quad (77)$$

Кроме того, если собственные значения имеют одинаковые знаки, то

$$\det \hat{\mathbf{Z}}_{st}^{(g)} = (Z_{f,11}^{(g)} + Z_1)(Z_{f,22}^{(g)} + Z_2) - Z_{f,12}^{(g)2} > 0. \quad (78)$$

В этом случае $|\text{Tr} \hat{\mathbf{Z}}_{st}^{(g)}| > \sqrt{D}$ в (58), так что $\lambda_{1,2}^{(g)} > 0$, если $\text{Tr} \hat{\mathbf{Z}}_{st}^{(g)} > 0$, и $\lambda_{1,2}^{(g)} < 0$, если $\text{Tr} \hat{\mathbf{Z}}_{st}^{(g)} < 0$.

Ввиду свойств (38) и (40) импедансов СР неравенства (76)–(78) могут повлечь за собой весьма

жесткие требования к параметрам пленки. Например, пусть $Z_1(\omega)$ и $Z_2(\omega)$ описываются кривой 2 на рис. 3в. Применительно к TE -волнам неравенства (76) и (77) сводятся к $F_{f,ii}^{(TE)} > |Z_i|$ и $Z_{f,ii}^{(TE)} < |Z_i|$ соответственно. Несмотря на то что в силу (38) и (40) $|Z_i(\omega_l^{(TE)})| > |Z_i(\omega_u^{(TE)})|$, неравенства (76) и (77) могут выполняться, поскольку $Z_{f,ii}^{(TE)}$ убывает с увеличением частоты. Однако значения $|Z_i(\omega_l^{(TE)})|$ и $|Z_i(\omega_u^{(TE)})|$ могут различаться в несколько раз из-за наличия полюсов, а то и в несколько десятков раз, если полюс оказывается вблизи края зоны. В то же время из (45) и (49) видно, что $Z_{f,ii}^{(TE)}$ достаточно медленно убывает в пределах запрещенной зоны, если только диэлектрическая проницаемость пленки не меняется аномально сильно в этом интервале частот, поэтому может оказаться, что невозможно одновременно выполнить условия (76) и (77).

Из (71), (72), (74) и (75) следует, что

$$\begin{aligned} \text{только одно собственное значение} \\ \text{матрицы } \hat{\mathbf{Z}}_{st}^{(TE)} \text{ может быть отрицательным,} \\ \text{если } Z_1 < 0 \text{ или } Z_2 < 0, \end{aligned} \quad (79)$$

$$\begin{aligned} \text{только одно собственное значение} \\ \text{матрицы } \hat{\mathbf{Z}}_{st}^{(TM)} \text{ может быть положительным,} \\ \text{если } Z_1 > 0 \text{ или } Z_2 > 0. \end{aligned} \quad (80)$$

Одно собственное значение матрицы $\hat{\mathbf{Z}}_{st}^{(g)}$ будет положительным, а другое — отрицательным, если

$$\det \hat{\mathbf{Z}}_{st}^{(g)} = (Z_{f,11}^{(g)} + Z_1)(Z_{f,22}^{(g)} + Z_2) - Z_{f,12}^{(g)2} < 0. \quad (81)$$

В этом случае $|\text{Tr} \hat{\mathbf{Z}}_{st}^{(g)}| < \sqrt{D}$ в (58), поэтому собственные значения имеют разные знаки при любом знаке $\text{Tr} \hat{\mathbf{Z}}_{st}^{(g)}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Записав условия (2) на границах пленка–полубесконечная среда через импедансы полубесконечных сред и пленки, можно представить дисперсионные уравнения для ППП в виде равенств нулю определителей действительных симметричных матриц $\hat{\mathbf{Z}}_{st}^{(g)}$. В результате анализ существования решений дисперсионных уравнений сводится к анализу обращения в ноль собственных значений матриц $\hat{\mathbf{Z}}_{st}^{(g)}$. Используя установленные в данной части работы свойства этих собственных значений, а также принимая во внимание возможные частотные зависимости импедансов полубесконечных СР (рис. 2–4) и полубесконечной однородной среды, в части II работы будут найдены допустимые числа TE -ППП и TM -ППП в пленке металла в зависимости от типа запрещенной зоны при различном окружении пленки.

Отметим, что свойства 2×2 трансфер-матрицы и импедансов оптических СР аналогичны

свойствам трансфер-матрицы и импеданса сдвиговых акустических волн в СР без пьезоэффекта [25–27]. В акустике материальные константы не зависят от частоты, но, несмотря на то что материальные константы в оптике зависят от частоты и на то что явная зависимость матриц (5) и (6) от частоты, а также волнового числа существенно отличается от зависимости их акустического аналога от этих параметров, почти все свойства импеданса полубесконечных акустических СР сохраняются в оптических СР. Разница возникает в поведении импедансов при $\omega \rightarrow 0$. Акустический импеданс остается конечным, а $Z_{A,B,s}^{(g)} \propto \omega^{-1} \rightarrow +\infty$ в силу того, что при $\omega \rightarrow 0$ электромагнитное поле становится потенциальным, поэтому $E_y \rightarrow 0$, $H_y \rightarrow 0$, в то время как E_x и H_x остаются конечными [18, 19].

Независимость свойств импедансов и матриц от конкретной реализации структуры и природы волн обусловлена, в частности, тем, что эти свойства либо вытекают из закона сохранения энергии, либо из связи импеданса с энергией волнового поля, либо следуют из общезначимых соотношений, хотя при доказательстве ряда свойств использовался для краткости явный вид тех или иных величин.

Например, неравенство (39) следует из того, что согласно (9) и (10) $Z_A^{(g)} + Z_B^{(g)} = 0$ внутри зоны означало бы существование локализованной волны в однородно периодической бесконечной СР. Такая волна не может существовать, поскольку нет выделенной границы, где она могла бы появиться. В свою очередь, равенство (40) отражает тот факт, что в бесконечной СР при $\omega = \omega_l^{(g)}$ и $\omega = \omega_u^{(g)}$ существует объемная блоховская волна с групповой скоростью, параллельной границам между слоями. Соотношение (25) следует из уравнения (4) и закона сохранения энергии применительно к волне (1), согласно которому $dP_z/dz = 0$, где P_z – z -компонента усредненного по времени потока энергии, причем ввиду (5) $P_z = \xi^\dagger \mathbf{T} \xi$. Подставив (4) в $dP_z/dz = 0$, приходим к (25). Аналогично можно получить тождество (28) для трансфер-матрицы.

При учете диссипации импедансы становятся неэрмитовыми матрицами или комплексными числами, утрачивая указанные выше свойства. Однако можно заметить, что при малой мнимой добавке ϵ'' в диэлектрической проницаемости $\epsilon = \epsilon' + i\epsilon''$ поправка к действительной части $Z'(\omega)$ импеданса будет порядка $(\epsilon''/\epsilon')^2$, поэтому поведение $Z'(\omega)$ будет мало отличаться от $Z(\omega)$ при $\epsilon'' = 0$. Кроме того, во многих диэлектриках интервал полной прозрачности попадает в видимый и ближний ИК-диапазоны [28, 29]. В металлах электромагнитные волны поглощаются заметно сильнее, но, с одной стороны, в некоторых металлах, например в серебре, поглощение все же достаточно мало для видимого и ближнего ИК-излучения [28, 29], а с

другой – вклад поглощения в пленке может оказаться весьма незначительным даже при большой величине ϵ'' из-за малости толщины пленки по сравнению с глубиной проникновения волнового поля в диэлектрики. Роль поглощения обсуждается на конкретных примерах в части III.

Автор выражает благодарность В.И. Альшицу за полезные обсуждения результатов и ценные замечания.

Работа выполнена в рамках государственного задания НИЦ “Курчатовский институт”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Raether H.* Surface-Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings. Berlin, Heidelberg: Springer, 1988. 117 p.
2. *Maïer С.А.* Плазмоники. Теория и приложения. М.; Ижевск: НИЦ “Регулярная и хаотическая динамика”, 2011. 226 с.
3. *Plasmonic Nanoguides and Circuits / Ed. Bozhevolnyi S.I.* Singapore: Pan Stanford Publishing Pte. Ltd, 2009. 441 p.
4. *Metamaterials and Plasmonics: Fundamentals, Modelling, Applications / Eds. Zouhdi S. et al.* Springer Science + Business Media B.V., 2009. 305 p.
5. *Климов В.В.* Наноплазмоники. М.: Наука, 2010. 480 с.
6. *Polo J., Mackay T., Lakhtakia A.* Electromagnetic Surface Waves: A Modern Perspective. Amsterdam: Elsevier, 2013. 293 p.
7. *Quantum Plasmonics / Eds. Bozhevolnyi S.I. et al.* Switzerland: Springer International Publishing, 2017. 327 p.
8. *Moradi A.* Canonical Problems in the Theory of Plasmonics. Springer Nature Switzerland AG, 2020. 349 p.
9. *Gupta B.D., Shrivastav A.M., Usha S.P.* Optical Sensors for Biomedical Diagnostics and Environmental Monitoring. London: CRC Press, 2018. 250 p.
10. *Oliveira L.C., Lima A.M.N., Thirstrup C. et al.* Surface Plasmon Resonance Sensors, 2nd ed. Springer Series in Surface Sciences. New York: Springer, 2019. 326 p.
11. *Raghuwanshi S.K., Kumar S., Singh Y.* 2D Materials for Surface Plasmon Resonance-based Sensors. CRC Press, 2022. 315 p.
12. *Geng J., Ren Ch., Wang R. et al.* Spoof Surface Plasmon Polaritons Antenna. Springer Nature Singapore Pte Ltd, 2022. 172 p.
13. *Gupta B.D., Sharma A.K., Li J.* Plasmonics-Based Optical Sensors and Detectors. Singapore: Jenny Stanford Publishing Pte Ltd, 2023. 509 p.
14. *Economou E.N.* // Phys. Rev. 1969. V. 182. P. 539. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.182.539>
15. *Burke J.J., Stegeman G.I., Tamir T.* // Phys. Rev. B. 1986. V. 33. P. 5186. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.33.5186>

16. *Darinskii A.N.* // Phys. Rev. A. 2021. V. 104. P. 023507.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.104.023507>
17. *Гончаренко А.М., Карпенко В.А., Гончаренко И.А.* Основы теории оптических волноводов. Минск: Беларуская навука, 2009. 296 с.
18. *Darinskii A.N., Shuvalov A.L.* // Phys. Rev. A. 2020. V. 102. P. 033515.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.102.033515>
19. *Darinskii A.N.* // Phys. Rev. A. 2021. V. 103. P. 033501.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.103.033501>
20. *Konopsky V.N.* // New J. Phys. 2010. V. 12. P. 093006.
<http://dx.doi.org/10.1088/1367-2630/12/9/093006>
21. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теоретическая физика. Электродинамика сплошных сред. 2-е изд. М.: Наука, 1982. 621 с.
22. *Shuvalov A.L.* // Proc. R. Soc. A. 2020. V. 456. P. 2197. <https://doi.org/10.1098/rspa.2000.0609>
23. *Darinskii A.N.* // Phys. Rev. A. 2022. V. 106. P. 033513.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.102.033515>
24. *Yariv A., Yeh P.* Photonics: Optical Electronics in Modern Communications. 6th ed. Oxford University Press, 2007. 850 p.
25. *Shuvalov A.L., Poncelet O., Golkin S.V.* // Proc. R. Soc. A. 2009. V. 465. P. 1489.
<http://dx.doi.org/doi:10.1098/rspa.2008.0457>
26. *Kutsenko A.A., Shuvalov A.L., Poncelet O., Norris A.N.* // Math. Mech. Solids. 2012. V. 18. P. 677.
<https://doi.org/10.1177/1081286512444750>
27. *Shuvalov A.L., Kutsenko A.A., Korotyaeva M.E., Poncelet O.* // Wave Motion. 2013. V. 50. P. 809.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.wavemoti.2013.02.005>
28. <https://refractiveindex.info>
29. Handbook of Optical Constants of Solids / Ed. Palik E. San Diego: Academic Press, 1998. 800 p.

PLASMON POLARITONS OF THE TE AND TM TYPES IN A METAL FILM BORDERING A SUPERLATTICE I. PROPERTIES OF IMPEDANCES OF HALF-INFINITE MEDIA AND FILMS

A. N. Darinskii*

*Shubnikov Institute of Crystallography of Kurchatov Complex of Crystallography
and Photonics of NRC "Kurchatov Institute", Moscow 119333, Russia*

*e-mail: Alexandre_Dar@mail.ru

Abstract. A theoretical investigation is conducted into the behaviour of TE and TM-polarised surface plasmon polaritons in a metal film situated between a periodic superlattice and a homogeneous dielectric, or alternatively, between two periodic superlattices. The dispersion equations are derived in the form of the determinant of a real symmetric matrix equalling zero. The matrix is constituted by the surface impedances of the media and the film. A number of general properties of the impedances and eigenvalues of the matrices entering the dispersion equations are established.

УДК 535.135, 137

ПЛАЗМОН-ПОЛЯРИТОНЫ *ТЕ*- И *ТМ*-ТИПОВ В ПЛЕНКЕ МЕТАЛЛА, ГРАНИЧАЩЕЙ СО СВЕРХРЕШЕТКОЙ. II. АНАЛИЗ СУЩЕСТВОВАНИЯ ПЛАЗМОН-ПОЛЯРИТОНОВ

© 2024 г. А. Н. Даринский^{1,*}¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ “Курчатовский институт”, Москва, Россия

*E-mail: Alexandre_Dar@mail.ru

Поступила в редакцию 09.09.2024 г.

После доработки 09.09.2024 г.

Принята к публикации 16.09.2024 г.

Установлено максимально возможное число *ТЕ*- и *ТМ*-поляризованных поверхностных плазмон-поляритонов в запрещенной зоне блоховского спектра электромагнитных волн периодической сверхрешетки в структурах, содержащих пленку металла между однородной средой и периодической сверхрешеткой или между двумя сверхрешетками. Показано, что ключевую роль в определении максимального числа таких волн играет характер частотной зависимости импеданса сверхрешетки. Кроме того, максимальное число решений поверхностных плазмон-поляритонов зависит от типа структуры и поляризации волны.

DOI: 10.31857/S0023476124060136, EDN: YGQEMW

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время имеется значительное число работ по теории поверхностных плазмон-поляритонов (ППП), результаты которых достаточно подробно изложены в монографиях [1–7]. При этом дисперсионные уравнения выводились в явном виде и решались для конкретных материалов. Иной подход, не использующий дисперсионные уравнения в явном виде, был развит в [8, 9], где анализировалось существование ППП на границе полубесконечного металла и сверхрешетки (СР), образованной из диэлектриков произвольной анизотропии, а также в пленке металла, находящейся между однородными диэлектриками произвольной анизотропии.

В данной работе рассматриваются ППП *ТЕ*- и *ТМ*-типов в пленке металла, помещенной между диэлектрической периодической СР и полубесконечным однородным диэлектриком или между двумя СР. В части I [10] дисперсионные уравнения ППП были получены в виде

$$\det \hat{\mathbf{Z}}_{st}^{(g)} = 0, \quad g = TE, TM, \quad (1)$$

где $\hat{\mathbf{Z}}_{st}^{(g)}$ — 2×2 действительная симметричная матрица. В [10] установлен ряд общих свойств собственных значений $\lambda_{1,2}^{(g)}$ матриц $\hat{\mathbf{Z}}_{st}^{(g)}$. Кроме того, в [10] обсуждались частотные зависимости импедансов полубесконечных СР с асимметричным

периодом $Z_A^{(g)}$ и $Z_B^{(g)}$, с симметричным периодом $Z_s^{(g)}$ и частотная зависимость импеданса полубесконечной однородной среды $Z_h^{(g)}$. Напомним, что в симметричном варианте слои расположены симметрично относительно середины периода, а в асимметричном — произвольно.

В данной работе будет установлено допустимое число нулей собственных значений $\lambda_{1,2}^{(g)}$ при заданном волновом числе k в различных случаях и тем самым определено допустимое число корней дисперсионного уравнения (1), т.е. допустимое число ППП, поскольку $\det \hat{\mathbf{Z}}_{st}^{(g)} = \lambda_1^{(g)} \lambda_2^{(g)}$. Далее будем ссылаться на [10] как на часть I, соответственно, ссылка на выражение (n) части I будет обозначаться ($I.n$), ссылка на рис. n — рис. $I.n$.

В основном разбираются варианты, в которых число ППП максимально. В ряде случаев получается, что абсолютный максимум числа ППП может достигаться, когда импедансы СР описываются кривой 2 на рис. I.3б и I.3в. В части I отмечалось, что такие частотные зависимости реализуются при выполнении некоторого дополнительного условия на характеристики СР, а также на значения k и ω , в то время как зависимости, показанные на рис. I.3а, не связаны с дополнительными условиями. Принимая во внимание это обстоятельство, в работе обсуждаются случаи, когда $Z_A^{(g)}$ и $Z_B^{(g)}$ описываются кривыми, изображенными не только на рис. I.3б, I.3в, но и на рис. I.3а.

С помощью частотных зависимостей импедансов и свойств собственных значений матриц $\hat{Z}_{st}^{(g)}$ удастся установить максимально допустимое число ППП, и оно не зависит от конкретных характеристик СР и пленки металла. Вместе с тем следует иметь в виду, что число ППП, существующих в заданной зоне конкретной структуры, определяется в итоге выполнением неравенств (I.76)–(I.78) и (I.81). Естественно, это число не может превышать допустимого максимума при заданном типе частотной зависимости импедансов $Z_A^{(g)}$ и $Z_B^{(g)}$.

В части I упоминалось, что диссипация в металле достаточно мала в частотном интервале, ограниченном некоторыми частотами ω_{a1} и $\omega_{a2} > \omega_{a1}$, так что, решая определенные задачи, в этом интервале ее можно не учитывать. Частоты ω_{a1} и ω_{a2} могут попасть в запрещенную зону СР, тогда ω_{a1} и ω_{a2} станут нижней и верхней границей зоны. Например, пренебрежение поглощением означает, что нижняя запрещенная зона должна быть ограничена снизу частотой ω_{a1} , а не $\omega_l^{(g)} = 0$. Тем не менее будем ссылаться на рис. I.2–I.4 в предположении, что при $\omega \rightarrow \omega_{a1,a2}$ поведение импедансов СР такое же, как и при $\omega \rightarrow \omega_{l,u}^{(g)}$. Допустимое максимальное число ППП не увеличится, поскольку в части интервала $\omega_l^{(g)} < \omega < \omega_u^{(g)}$ оно не больше, чем во всем интервале.

По ходу рассмотрения различных вариантов комбинаций сред, окружающих пленку, речь будет идти о числе нулей собственных значений матриц $\hat{Z}_{st}^{(g)}$, а итоги подводятся в таблицах, где результаты уже указываются как число ППП.

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ПЛАЗМОН-ПОЛЯРИТОНЫ В СТРУКТУРЕ СР–ПЛЕНКА МЕТАЛЛА–ОДНОРОДНАЯ СРЕДА

Вариант A1. Асимметричный период. В этом случае $Z_1 = Z_h^{(g)}$ и $Z_2 = Z_B^{(g)}$, ППП могут существовать при $\omega < \Omega_{lim}^{(g)}$, где $\Omega_{lim}^{(g)}$ задается выражениями (I.18); предполагаем, что запрещенные зоны попадают в этот интервал.

TE-поляризация. Учитывая (I.64)–(I.81), заключаем, что только одно из собственных значений $\lambda_{1,2}^{(TE)}$ матрицы $\hat{Z}_{st}^{(TE)}$ может 1 раз обратиться в ноль в нижней запрещенной зоне. Для обращения собственного значения в ноль необходимо, чтобы функция $Z_B^{(TE)}(\omega)$ описывалась кривой 2 на рис. I.2, так как, согласно (I.79), только в этом случае одно из собственных значений может быть отрицательным при $\omega \rightarrow \omega_u^{(TE)}$.

В верхней запрещенной зоне каждое из собственных значений может 1 раз обратиться в ноль, если функция $Z_B^{(TE)}(\omega)$ описывается кривой 2 на рис. I.3в. Ввиду (I.70) одно собственное значение не может обращаться в ноль дважды, поскольку

в противном случае кривые, представляющие $\lambda_1^{(TE)}(\omega)$ и $\lambda_2^{(TE)}(\omega)$, обязательно пересекутся.

Однако только одно из собственных значений может пройти через ноль, когда $Z_B^{(TE)}(\omega)$ описывается любой из кривых на рис. I.3а.

TM-поляризация. В нижней запрещенной зоне оба собственных значения $\lambda_{1,2}^{(TM)}$ матрицы $\hat{Z}_{st}^{(TM)}$ могут пройти через ноль 1 раз при любой из показанных на рис. I.2 частотных зависимостей $Z_B^{(TM)}(\omega)$. В случае, описываемом кривой 1, должны выполняться неравенства (I.76)–(I.78), а в другом случае достаточно, чтобы выполнялись неравенства (I.76) и (I.78) при $\omega \rightarrow \omega_u^{(TE)} = 0$.

В соответствии с (I.60) и (I.61) в верхней запрещенной зоне $\lambda_1^{(TM)}$ может обратиться в ноль дважды, а $\lambda_2^{(TM)}$ – 1 раз (рис. 1), если $Z_B^{(TM)}(\omega)$ описывается кривой 2 на рис. I.3б. Ввиду (I.21) и (I.74) только при таком условии $\lambda_{1,2}^{(TM)}$ могут быть положительными в окрестности $\omega_l^{(TM)}$.

Если $Z_B^{(TM)}(\omega)$ описывается кривой 2 на рис. I.3а, то $\lambda_1^{(TM)}$ и $\lambda_2^{(TM)}$ могут по одному разу обратиться в ноль. Обращение в ноль $\lambda_1^{(TM)}$ 2 раза исключается, поскольку согласно (I.80) только одно собственное значение может быть больше нуля в окрестности $\omega_l^{(TM)}$, поэтому ввиду (I.70) $\lambda_1^{(TM)} < 0$ в интервале $\omega_l^{(TM)} < \omega < \omega_p^{(TM)}$.

Оба собственных значения тоже могут обратиться в ноль по одному разу, когда $Z_B^{(TM)}(\omega)$ описывается кривой 1 на рис. I.3а.

Вариант A2. Симметричный период. Пусть период СР симметричен. Например, период полубесконечной СР, образованной двумя чередующимися слоями, окажется симметричным, если толщина внешнего слоя равна половине толщины внутренних слоев того же материала.

TE-поляризация. Учитывая частотную зависимость $Z_2 = Z_s^{(g)}$ (кривая 1 на рис. I.4), а также (I.21), (I.71), (I.74) и (I.79), заключаем, что в нижней запрещенной зоне ни одно из собственных

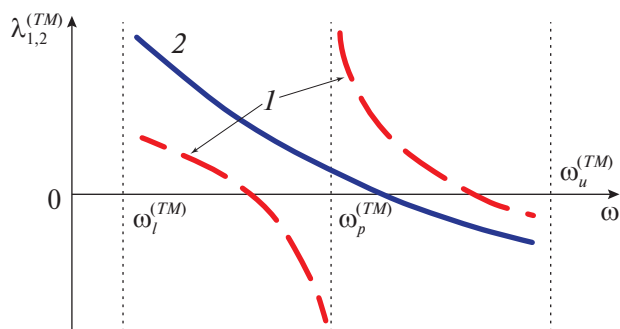


Рис. 1. Возможное поведение собственных значений $\lambda_1^{(TM)}$ (кривая 1) и $\lambda_2^{(TM)}$ (кривая 2) как функций частоты в верхней запрещенной зоне.

Таблица 1. Максимальное число ППП при заданном k в структуре СР—пленка металла—однородная среда

Поляризация	TE		TM	
Вариант	A1	A2	A1	A2
L	1	0	2	1
U_{BC}	2	1	3	2
U_A	1		2	

Примечание. В строках L , U_{BC} и U_A указано число ППП для нижней запрещенной зоны (L) и верхней запрещенной зоны (U_{BC} , U_A) соответственно. Строки U_{BC} и U_A относятся к случаям, когда импеданс СР с асимметричным периодом описывается кривыми на рис. 1.3б, 1.3в и 1.3а соответственно. Число ППП в СР с симметричным периодом для верхней запрещенной зоны указано в строке U_{BC} .

значений $\lambda_{1,2}^{(TE)}$ не обращается в ноль, и $\lambda_{1,2}^{(TE)}$ не обращаются в ноль в верхней запрещенной зоне, если частотная зависимость $Z_s^{(g)}$ описывается кривой 1. Одно из собственных значений обязательно обращается в ноль 1 раз в верхней запрещенной зоне, если частотная зависимость $Z_s^{(g)}$ описывается кривой 2 на рис. 1.4, так как $Z_s^{(g)} \rightarrow -\infty$ при $\omega \rightarrow \omega_u^{TE} - 0$.

TM-поляризация. Каждое из двух собственных значений $\lambda_{1,2}^{(TM)}$ может 1 раз обратиться в ноль в любой из запрещенных зон, причем в верхней запрещенной зоне зависимость $Z_s^{(TM)}(\omega)$ должна описываться кривой 1 на рис. 1.4, поскольку согласно (1.75) только в этом случае неравенства (1.76)–(1.78) могут выполняться, и поэтому $\lambda_{1,2}^{(TM)}$ будут положительными при $\omega \rightarrow \omega_l^{TM} + 0$ и отрицательными при $\omega \rightarrow \omega_u^{TM} - 0$.

Напомним, что число нулей собственных значений $\lambda_{1,2}^{(g)}$ равно числу ППП соответствующей поляризации. Допустимые максимумы числа ППП в случаях, обсуждавшихся в данном параграфе, указаны в табл. 1.

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ПЛАЗМОН-ПОЛЯРИТОНЫ В СТРУКТУРАХ СР—ПЛЕНКА МЕТАЛЛА—СР

Присвоим номера 1 и 2 СР, находящимся сверху и снизу пленки соответственно. Края запрещенных зон СР обозначим $\omega_{l,J}^{(g)}$ и $\omega_{u,J}^{(g)}$, $J = 1, 2$. В общем случае запрещенные зоны СР не совпадают, поэтому ППП может возникать в пределах пересечений запрещенных зон, т.е. в интервалах $\omega_l^{(g)} < \omega < \omega_u^{(g)}$, где $\omega_l^{(g)} = \max(\omega_{l,1}^{(g)}, \omega_{l,2}^{(g)})$ и $\omega_u^{(g)} = \min(\omega_{u,1}^{(g)}, \omega_{u,2}^{(g)})$. Учитывая это, используем характеристики “нижняя” по отношению к пересечению нижних запрещенных зон СР и “верхняя” по отношению к пересечению пары верхних зон. Пересечение нижней зоны одной СР с верхней зоной другой СР будем называть смешанной запрещенной зоной.

Предположим, что импедансы СР ведут себя в пределах пересечения $\omega_l^{(g)} < \omega < \omega_u^{(g)}$ двух зон так,

как если бы этот интервал совпадал с запрещенной зоной каждой из СР, поэтому будем ссылаться на рис. 1.2–1.4.

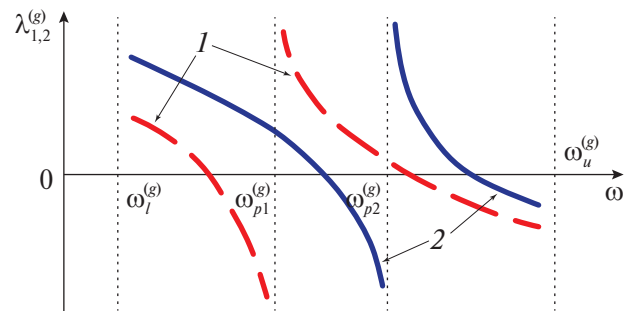
Впрочем, можно сделать так, чтобы СР имели одинаковый спектр блоховских электромагнитных волн, и тогда их запрещенные зоны совпадают. Представим себе две одинаковые бесконечные СР X и Y . Рассечем СР X по плоскости внутри слоя одного материала, а СР Y по плоскости внутри слоя другого материала. В качестве СР1 и СР2 выбираем, например, верхнюю часть СР X и нижнюю часть СР Y соответственно. Запрещенные зоны СР1 и СР2 совпадают, а импедансы будут разными, за исключением специальных случаев.

Вариант В1. Асимметричный период. Если периоды обеих СР асимметричны, то $Z_1 = Z_{A,1}^{(g)}$ и $Z_2 = Z_{B,2}^{(g)}$ в выражении $\hat{Z}_{st}^{(g)}$ (1.57), где $Z_{A,1}^{(g)}$ и $Z_{B,2}^{(g)}$ — импедансы $Z_A^{(g)}$ и $Z_B^{(g)}$ (1.32) и (1.33), относящиеся к СР1 и СР2 соответственно.

TE-поляризация. В нижней запрещенной зоне каждое из собственных значений $\lambda_{1,2}^{(TE)}$ может 1 раз обратиться в ноль. Для этого необходимо, чтобы $Z_{A,1}^{(TE)}(\omega)$ и $Z_{B,2}^{(TE)}(\omega)$ описывались кривой 2 на рис. 1.2.

Если $Z_{A,1}^{(TE)}(\omega)$ и $Z_{B,2}^{(TE)}(\omega)$ в верхней запрещенной зоне описываются кривой 2 на рис. 1.3в, т.е. $Z_{A,1}^{(TE)}(\omega)$ и $Z_{B,2}^{(TE)}(\omega)$ имеют полюсы и отрицательны в окрестности $\omega_u^{(TE)}$, то оба собственных значения могут дважды обратиться в ноль (рис. 2).

Собственные значения $\lambda_{1,2}^{(TE)}$ могут обратиться в ноль только по одному разу, когда $Z_{A,1}^{(TE)}(\omega)$ и $Z_{B,2}^{(TE)}(\omega)$ описываются кривыми на рис. 1.3а. Если оба импеданса описываются кривой 2, то $\lambda_{1,2}^{(TE)}$ проходят через ноль до точек $\omega_{p1,p2}^{(TE)}$, а затем $\lambda_1^{(TE)} > 0$ и $\lambda_2^{(TE)} > 0$ при $\omega > \omega_{p1}^{(TE)}$ и $\omega > \omega_{p2}^{(TE)}$ соответственно. Если один из импедансов описывается кривой 2, а другой — кривой 1, то $\lambda_1^{(TE)}$, имеющее полюс согласно (1.60), обращается в ноль при $\omega < \omega_p^{(TE)}$, и $\lambda_1^{(TE)} > 0$ при $\omega > \omega_p^{(TE)}$. Ввиду (1.79) монотонно убывающее $\lambda_2^{(TE)}$ может пройти через ноль в интервале $\omega > \omega_p^{(TE)}$ (рис. 3).

**Рис. 2.** Четыре нуля собственных значений $\lambda_1^{(g)}$ (кривая 1) и $\lambda_2^{(g)}$ (кривая 2), $g = TE, TM$.

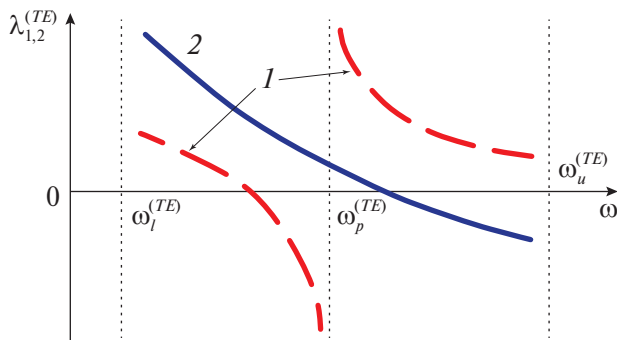


Рис. 3. Возможные частотные зависимости $\lambda_1^{(TE)}$ (кривая 1) и $\lambda_2^{(TE)}$ (кривая 2) в верхней запрещенной зоне.

Если частотная зависимость $Z_{A,1}^{(TE)}(\omega)$ и $Z_{B,2}^{(TE)}(\omega)$ описывается кривыми на рис. 1.3б, то $\lambda_{1,2}^{(TE)}$ обязательно пройдут через ноль по одному разу независимо от параметров пленки, поскольку в силу (1.53) и (1.68) оба собственных значения больше нуля при $\omega \rightarrow \omega_l^{(g)} + 0$ и оба имеют полюс. Это означает, что в данном случае независимо от параметров пленки обязательно существуют два TE -ППП.

В смешанной запрещенной зоне, возникающей, например, из-за перекрытия верхней запрещенной зоны $CP1$ с нижней запрещенной зоной $CP2$, $\lambda_1^{(TE)}$ может обратиться в ноль дважды, при этом $\lambda_2^{(TE)}$ может обращаться в ноль 1 раз, когда функции $Z_{A,1}^{(TE)}(\omega)$ и $Z_{B,2}^{(TE)}(\omega)$ описываются кривыми 2 на рис. 1.3в и 1.2 соответственно. Частотная зависимость $\lambda_{1,2}^{(TE)}$ аналогична зависимости $\lambda_{1,2}^{(TM)}$, показанной на рис. 1.

Если $Z_{B,2}^{(TE)}(\omega)$ описывается любой из кривых на рис. 1.3а, то $\lambda_{1,2}^{(TE)}$ могут обратиться в ноль по одному разу при условии, что зависимость $Z_{A,1}^{(TE)}(\omega)$ описывается кривой 2 на рис. 1.2.

ТМ-поляризация. В нижней запрещенной зоне каждое из собственных значений $\lambda_{1,2}^{(TM)}$ может 1 раз обратиться в ноль независимо от поведения $Z_{A,1}^{(TM)}(\omega)$ и $Z_{B,2}^{(TM)}(\omega)$. Если частотные зависимости $Z_{A,1}^{(TM)}(\omega)$ и $Z_{B,2}^{(TM)}(\omega)$ описываются кривыми 2 на рис. 1.2, то $\lambda_{1,2}^{(TM)}$ обязательно станут отрицательными при приближении частоты к верхней границе зоны, поэтому оба собственных значения пройдут через ноль, если на реальной границе нижней зоны ω_{a1} выполняются неравенства (1.76) и (1.78). (Напомним, что ω_{a1} — частота, выше которой можно не учитывать поглощение волн в металле. Если пренебречь поглощением вплоть до нулевой частоты, то можно было бы утверждать, что $\lambda_{1,2}^{(TM)}$ обязательно проходят через ноль, т.е. независимо от параметров пленки существовало бы два TM -ППП.)

В верхней запрещенной зоне как $\lambda_1^{(TM)}$, так и $\lambda_2^{(TM)}$ могут дважды обратиться в ноль (рис. 2). Ввиду (1.69), (1.70) и (1.74) это может быть, если оба

$Z_{A,1}^{(TM)}(\omega)$ и $Z_{B,2}^{(TM)}(\omega)$ имеют полюсы и положительные в окрестности $\omega_l^{(TM)}$ (кривая 2 на рис. 1.3б).

Собственные значения могут обращаться в ноль только по одному разу, если частотная зависимость импедансов описывается кривыми на рис. 1.3а, для этого необходимо, чтобы хотя бы один из импедансов имел полюс. Собственные значения, имеющие полюс, обращаются в ноль правее полюса и отрицательны левее полюса. Непрерывное собственное значение может обращаться в ноль.

В то же время, если поведение $Z_{A,1}^{(TM)}(\omega)$ и $Z_{B,2}^{(TM)}(\omega)$ описывается кривой 2 на рис. 1.3в, то каждое собственное значение обязательно обращается в ноль 1 раз. Согласно (1.75) оба собственных значения будут отрицательными при $\omega \rightarrow \omega_l^{(TM)} + 0$ и $\omega \rightarrow \omega_u^{(TM)} - 0$, поэтому они должны проходить через ноль правее точки полюса. Следовательно, независимо от параметров пленки два TM -ППП обязательно существуют при указанной частотной зависимости импедансов CP .

В смешанной запрещенной зоне, возникающей из-за перекрытия верхней запрещенной зоны $CP1$ с нижней запрещенной зоной $CP2$, $\lambda_{1,2}^{(TM)}$ могут обратиться в ноль по одному разу, если $Z_{B,2}^{(TM)}(\omega)$ описывается любой из кривых на рис. 1.3а. Но при этом импеданс $Z_{A,1}^{(TM)}(\omega)$ должен описываться кривой 1 на рис. 1.2. Вместе с тем, если поведение $Z_{A,1}^{(TM)}(\omega)$ и $Z_{B,2}^{(TM)}(\omega)$ описывается соответственно кривой 1 на рис. 1.2 и кривой 2 на рис. 1.3б, то $\lambda_{1,2}^{(TM)}$ могут трижды обратиться в ноль. Согласно (1.56) в этом случае $\lambda_{1,2}^{(TM)}$ могут быть положительными в окрестности $\omega_l^{(TM)}$ и тогда они могут зависеть от частоты так, как показано на рис. 1.

Вариант В2. Симметричный период. Если периоды обеих CP симметричны, то $Z_{A,1}^{(g)}(\omega)$ и $Z_{B,2}^{(g)}(\omega)$ в $\hat{Z}_{st}^{(g)}$ заменяются импедансами $Z_{s,1}^{(g)}(\omega)$ и $Z_{s,2}^{(g)}(\omega)$ (1.42).

ТЕ-поляризация. Из рис. 1.4 (кривая 1) заключаем, что ни одно из собственных значений $\lambda_{1,2}^{(TE)}$ не может обратиться в ноль в нижней запрещенной зоне. Оба собственных значения могут 1 раз обратиться в ноль в верхней запрещенной зоне при условии, что функции $Z_{s,1}^{(TE)}(\omega)$ и $Z_{s,2}^{(TE)}(\omega)$ описываются кривой 2 на рис. 1.4.

В смешанной запрещенной зоне только одно собственное значение может 1 раз обратиться в ноль, так как только один из импедансов может описываться кривой 2 на рис. 1.4.

ТМ-поляризация. Оба собственных значения $\lambda_{1,2}^{(TM)}$ могут по одному разу обратиться в ноль в нижней и верхней запрещенных зонах. В верхней зоне $Z_{A,1}^{(TM)}(\omega)$ и $Z_{B,2}^{(TM)}(\omega)$ должны описываться кривой 1 на рис. 1.4, так как только в этом случае $\lambda_{1,2}^{(TM)}$ могут быть положительными у нижней границы зоны. В смешанной зоне может обращаться в ноль только одно собственное значение.

Вариант В3. Симметричный и асимметричный периоды. Предположим, что период $CP1$ симметричен, а период $CP2$ асимметричен. В этом случае импеданс $Z_{B,2}^{(g)}$ входит в $\hat{Z}_{st}^{(g)}$ вместо $Z_{s,2}^{(g)}$.

TE -поляризация. В нижней запрещенной зоне только одно из собственных значений $\lambda_{1,2}^{(TE)}$ может 1 раз обратиться в ноль, для этого необходимо, чтобы $Z_{B,2}^{(TE)}(\omega)$ описывалась кривой 2 на рис. 1.2. В противном случае ни одно из собственных значений не обращается в ноль.

Максимальное число нулей $\lambda_{1,2}^{(TE)}$ в верхней запрещенной зоне равно трем, поскольку $\lambda_1^{(TE)}$ может обращаться в ноль дважды, а $\lambda_2^{(TE)}$ — 1 раз (рис. 1). Такой случай может возникнуть при условии, что поведение $Z_{s,1}^{(TE)}(\omega)$ и $Z_{B,2}^{(TE)}(\omega)$ описывается кривыми 2 на рис. 1.4 и 1.3в соответственно. Между тем при той же зависимости $Z_{s,1}^{(TE)}(\omega)$ собственные значения могут обратиться в ноль только по одному разу, если $Z_{B,2}^{(TE)}(\omega)$ описывается любой из кривых на рис. 1.3а.

Ситуация в смешанной запрещенной зоне зависит от того, как эта зона формируется. Пусть смешанная зона появляется в результате перекрытия нижней запрещенной зоны $CP1$, имеющей симметричный период, и верхней запрещенной зоны $CP2$, имеющей асимметричный период. В этом случае $\lambda_1^{(TE)}$ может дважды обратиться в ноль, если функция $Z_{B,2}^{(TE)}(\omega)$ описывается кривой 2 на рис. 1.3в. Если $\lambda_1^{(TE)}$ проходит через ноль только в интервале $\omega < \omega_p^{(TE)}$, то $\lambda_2^{(TE)}$ может обращаться в ноль при $\omega > \omega_p^{(TE)}$.

Если функция $Z_{B,2}^{(TE)}(\omega)$ описывается любой кривой на рис. 1.3а, то согласно (1.79) одно из собственных значений может обращаться в ноль только 1 раз, так как в данном случае импеданс $Z_{B,2}^{(TE)}(\omega)$ становится отрицательным только в одном интервале частот, а не в двух.

Предположим теперь, что верхняя запрещенная зона $CP1$ попадает в нижнюю запрещенную зону $CP2$. В этом варианте каждое из собственных значений $\lambda_{1,2}^{(TE)}$ может 1 раз обратиться в ноль. Для этого необходимо, чтобы поведение $Z_{s,1}^{(TE)}(\omega)$ описывалось кривой 2 на рис. 1.4, а $Z_{B,2}^{(TE)}(\omega)$ — кривой 2 на рис. 1.2.

TM -поляризация. Каждое из собственных значений $\lambda_{1,2}^{(TM)}$ может 1 раз обратиться в ноль в нижней запрещенной зоне.

В верхней запрещенной зоне $\lambda_1^{(TM)}$ может обращаться в ноль дважды, а $\lambda_2^{(TM)}$ — 1 раз (рис. 1). С учетом (1.67) и (1.74) необходимо, чтобы $Z_{s,1}^{(TM)}(\omega)$ и $Z_{B,2}^{(TM)}(\omega)$ описывались соответственно кривой 1 на рис. 1.4 и кривой 2 на рис. 1.3б, поскольку только в этом случае $\lambda_{1,2}^{(TM)}$ могут быть положительными в окрестности $\omega_i^{(TM)}$.

Таблица 2. Максимальное число ППП в структуре CP —пленка металла— CP

Поляризация	TE			TM		
Вариант	$B1$	$B2$	$B3$	$B1$	$B2$	$B3$
L	1	0	1	2	2	1
U_{BC}	4	2	3	4	2	3
M_{BC}	3	1	2	3	1	2 или 3
U_A	2		2	2		2
M_A	2		1	2		2

Примечание. В строках L , U_{BC} , U_A и M_{BC} , M_A указано число ППП для нижней запрещенной зоны (L), верхней запрещенной зоны (U_{BC} , U_A) и смешанной запрещенной зоны (M_{BC} , M_A). Строки U_{BC} , M_{BC} и U_A , M_A относятся к случаям, когда импедансы CP с асимметричным периодом описываются кривыми на рис. 1.3б, 1.3в и 1.3а соответственно. Число ППП в CP с симметричным периодом для верхней и смешанной запрещенных зон указано в строках U_{BC} и M_{BC} .

Если $Z_{B,2}^{(TM)}(\omega)$ описывается любой кривой на рис. 1.3а, то собственные значения могут обратиться в ноль только по одному разу. Такой случай может реализоваться при условии, что $Z_{s,1}^{(TM)}(\omega)$ описывается кривой 1 на рис. 1.4.

Пусть смешанная зона появляется в результате перекрытия нижней запрещенной зоны $CP1$, имеющей симметричный период, и верхней запрещенной зоны $CP2$, имеющей асимметричный период. Если функция $Z_{B,2}^{(TM)}(\omega)$ описывается кривой 2 на рис. 1.3б, то собственные значения $\lambda_{1,2}^{(TM)}$ могут обращаться в ноль трижды. Одно собственное значение может обращаться в ноль дважды, а другое — 1 раз. Однако $\lambda_{1,2}^{(TM)}$ могут обращаться в ноль только по одному разу, когда $Z_{B,2}^{(TM)}(\omega)$ описывается любой кривой на рис. 1.3а.

Если верхняя запрещенная зона $CP1$ попадает в нижнюю запрещенную зону $CP2$, то $\lambda_{1,2}^{(TM)}$ могут обратиться в ноль по одному разу, если $Z_{s,1}^{(TM)}(\omega)$ описывается кривой 1 на рис. 1.4, а $Z_{B,2}^{(TM)}(\omega)$ — кривой 1 на рис. 1.2.

В табл. 2 приводится максимальное число ППП для рассмотренных случаев, полученное из результатов анализа числа нулей $\lambda_{1,2}^{(TM)}$.

СПЕЦИАЛЬНЫЕ СЛУЧАИ

Вариант С1. Взаимодополняющие решетки. Предположим, что металлическая пленка находится между взаимодополняющими CP (рис. 1.1). Соответственно, $Z_1 = Z_A^{(g)}$ и $Z_2 = Z_B^{(g)}$, причем $Z_A^{(g)}$ и $Z_B^{(g)}$ однозначно связаны друг с другом согласно (1.32) и (1.33), а также рис. 1.2 и 1.3.

TE -поляризация. В силу свойств собственных значений $\lambda_{1,2}^{(g)}$ из рис. 1.2 и 1.3 следует, что только одно из собственных значений $\lambda_{1,2}^{(TE)}$ может обращаться в ноль в нижней запрещенной зоне, и

каждое из собственных значений может 1 раз обратиться в ноль в верхней запрещенной зоне.

TM-поляризация. Собственные значения $\lambda_{1,2}^{(TM)}$ могут по одному разу обратиться в ноль в нижней запрещенной зоне. Принимая во внимание тот факт, что согласно (I.60) и (I.61) в верхней запрещенной зоне $\lambda_1^{(TM)}$ имеет полюс и ввиду (I.80) только одно из собственных значений может быть положительным, заключаем, что в этой зоне каждое из собственных значений может 1 раз обратиться в ноль.

Вариант С2. Одинаковые СР с симметричным периодом. Пусть СР1 и СР2 имеют симметричный период и одинаковы. В этом случае $Z_1 = Z_2 = Z_s^{(g)}$.

TE-поляризация. Из рис. I.4 делаем вывод, что $\lambda_{1,2}^{(TE)}$ не могут обращаться в ноль в нижней запрещенной зоне, но каждое из них может 1 раз обратиться в ноль в верхней запрещенной зоне, если $Z_s^{(TE)}(\omega)$ меняется с частотой согласно кривой 2 на рис. I.4.

Оба $\lambda_{1,2}^{(TE)}$ обязательно пройдут через ноль, т.е. обязательно будут существовать два ТЕ-ППП, если толщина пленки больше некоторого значения. Это следует из того, что на границе полубесконечный металл—СР с симметричным периодом обязательно существует один ТЕ-ППП при такой частотной зависимости $Z_s^{(TE)}$ [8]. При уменьшении толщины пленки останется один ТЕ-ППП, переходящий в отсутствие пленки в объемную блоховскую волну при $\omega = \omega_l^{(g)}$, причем эта волна удовлетворяет граничным условиям в структуре СР—пленка—СР, поскольку $Z_s^{(TE)}(\omega_l^{(g)}) = 0$ (рис. I.4).

TM-поляризация. Каждое из собственных значений $\lambda_{1,2}^{(TM)}$ может 1 раз обратиться в ноль в нижней запрещенной зоне. То же самое может произойти и в верхней запрещенной зоне, если частотная зависимость $Z_s^{(TM)}$ описывается кривой 1 на рис. I.4. Как и в случае ТЕ-поляризации, по той же причине оба $\lambda_{1,2}^{(TM)}$ обязательно обращаются в ноль, когда пленка достаточно толстая, а при меньших толщинах одно собственное значение обращается в ноль.

Если частотная зависимость $Z_s^{(TM)}$ описывается кривой 2, то ни одно из собственных значений не обращается в ноль.

Вариант С3. СР с одинаковыми импедансами. Предположим, что СР1 и СР2 имеют асимметричные периоды, состоящие из одних и тех же слоев. Порядок слоев тоже одинаковый, если его определять, отсчитывая слои вверх в СР1 и вниз в СР2. В этом случае трансфер-матрицы $\widehat{\mathbf{M}}_1^{(g)}$ и $\widehat{\mathbf{M}}_2^{(g)}$ СР1 и СР2 оказываются взаимно комплексно сопряженными, $\widehat{\mathbf{M}}_1^{(g)} = \widehat{\mathbf{M}}_2^{(g)*}$, где $\widehat{\mathbf{M}}^{(g)}$ задается формулой (I.26), а $\widehat{\mathbf{M}}_2^{(g)} = \widehat{\mathbf{M}}_1^{(g)*}$. Следовательно, $\widehat{\mathbf{M}}_2^{(g')} = \widehat{\mathbf{M}}_1^{(g)*}$, где матрица $\widehat{\mathbf{M}}_2^{(g')}$ является аналогом

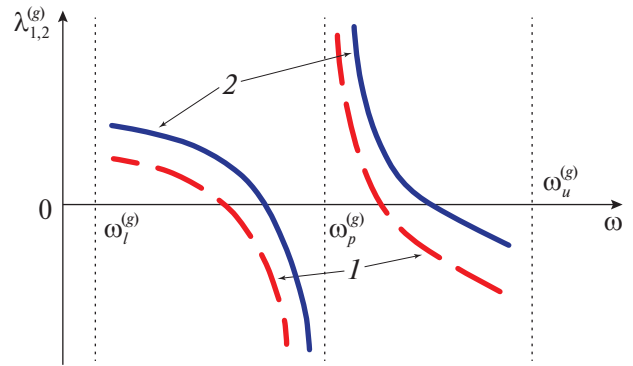


Рис. 4. Четыре нуля собственных значений $\lambda_1^{(g)}$ (кривая 1) и $\lambda_2^{(g)}$ (кривая 2), $g = TE, TM$, в варианте С3.

матрицы $\widehat{\mathbf{M}}^{(g')}$ (I.29) для СР2. Из (I.32) и (I.33) следует, что $Z_{B,2}^{(g)} = Z_{A,1}^{(g)}$, поэтому $Z_1 = Z_2 = Z_{A,1}^{(g)}$ в матрице $\widehat{\mathbf{Z}}_{st}^{(g)}$ (I.57), тогда

$$\lambda_{1,2}^{(g)} = Z_{A,1}^{(g)} + \frac{1}{2}(\text{Tr} \widehat{\mathbf{Z}}_f^{(g)} \mp \sqrt{D}), \quad (1)$$

где

$$D = (Z_{f,11}^{(g)} - Z_{f,22}^{(g)})^2 + 4Z_{f,12}^{(g)2}. \quad (2)$$

TE-поляризация. Принимая во внимание (I.66), (I.70)–(I.72) и (I.82), приходим к выводу, что каждое из собственных значений $\lambda_{1,2}^{(TE)}$ может 1 раз обратиться в ноль в нижней запрещенной зоне, если $Z_{A,1}^{(TE)}(\omega)$ описывается кривой 2 на рис. I.2.

Каждое из собственных значений может дважды обратиться в ноль в верхней запрещенной зоне (рис. 4). Для появления четырех нулей необходимо, чтобы $Z_{A,1}^{(TE)}(\omega)$ описывалась кривой 2 на рис. I.3в.

Если $Z_{A,1}^{(TE)}(\omega)$ описывается любой кривой на рис. I.3а, то будет не более двух нулей, поскольку $\lambda_{1,2}^{(TE)}$ могут обращаться в ноль по одному разу. При наличии полюса $\lambda_{1,2}^{(TE)}$ могут обращаться в ноль при $\omega < \omega_p^{(TE)}$ (рис. 4).

TM-поляризация. Каждое из собственных значений $\lambda_{1,2}^{(TM)}$ может 1 раз обратиться в ноль в нижней запрещенной зоне, причем $Z_{A,1}^{(TM)}(\omega)$ может описываться любой из кривых на рис. I.2.

Оба собственных значения могут дважды обращаться в ноль в верхней запрещенной зоне (рис. 4). Необходимое условие – зависимость $Z_{A,1}^{(TM)}(\omega)$ должна описываться кривой 2 на рис. I.3б.

Если $Z_{A,1}^{(TM)}(\omega)$ описывается любой кривой на рис. I.3а, то $\lambda_{1,2}^{(TM)}$ могут обращаться в ноль не более чем по одному разу. При наличии полюса $\lambda_{1,2}^{(TM)}$ проходят через ноль в интервале $\omega > \omega_p^{(TM)}$ (рис. 4).

Как упоминалось выше, максимально допустимое число нулей собственных значений $\lambda_{1,2}^{(g)}$

Таблица 3. Максимальное число ППП в структурах СР—пленка металла—СР отдельных типов

Поляризация	TE			TM		
Вариант	$C1$	$C2$	$C3$	$C1$	$C2$	$C3$
L	1	0	2	2	2	2
U_{BC}	2	2	4	2	2	4
U_A	2		2	2		2

Примечание. В строках L , U_{BC} и U_A указано число ППП для нижней запрещенной зоны (L) и верхней запрещенной зоны (U_{BC} , U_A). Строки U_{BC} и U_A относятся к случаям, когда импедансы СР с асимметричным периодом описываются кривыми на рис. 1.3б, 1.3в и 1.3а соответственно. Число ППП в СР с симметричным периодом для верхней запрещенной зоны указано в строке U_{BC} .

есть максимальное число TE -ППП и TM -ППП (табл. 3).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено максимально допустимое число TE - и TM -поляризованных ППП в металлической пленке, находящейся между полубесконечной периодической СР и полубесконечным однородным диэлектриком, а также между двумя периодически СР. Рассматривались только ППП, не затухающие за счет излучения во внешнюю среду. Соответственно, интерес представляли запрещенные зоны СР. Кроме того, предполагалось, что запрещенные зоны попадают в частотный интервал, в пределах которого нет объемных волн в однородной среде. Результаты получены путем комбинирования возможной частотной зависимости импедансов полубесконечных диэлектриков и металлической пленки с учетом ограничений на частотную зависимость собственных значений матрицы, определяющей дисперсионное уравнение.

Допустимые максимальные числа ППП приведены в табл. 1–3. Максимальное число ППП зависит от типа структуры, от того, как расположены слои в пределах периода, а именно в произвольном порядке или симметрично относительно середины периода. Максимальное число ППП также зависит от поляризации. Разница в числе TE - и TM -ППП возникает из-за того, что TE -импеданс пленки является положительно определенной матрицей вследствие положительности магнитной проницаемости, а TM -импеданс — отрицательно определенной матрицей из-за отрицательной диэлектрической проницаемости металла.

Импедансы СР ведут себя как функции частоты по-разному в нижней запрещенной зоне и в верхних запрещенных зонах, поэтому максимальное число ППП может быть разным в разных типах запрещенных зон. В некоторых случаях помимо нижней и верхней запрещенных зон появляется запрещенная зона, названная смешанной. В этой

зоне допустимое максимальное число ППП может отличаться от их числа в нижней и верхней запрещенных зонах.

Абсолютные максимумы числа ППП в верхней и смешанной зонах, приведенные в табл. 1–3, достигаются для ряда вариантов, когда импедансы СР описываются кривыми, показанными на рис. 1.3б, 1.3в. Такие частотные зависимости могут возникать только при выполнении определенного условия на волновое число и частоту, поэтому результаты применительно к частотным зависимостям импедансов, описываемых кривыми на рис. 1.3а, указываются в отдельной строке таблиц.

Можно считать, что допустимое максимальное число ППП не зависит от материальных констант диэлектриков и металла, от толщины слоев и их числа в пределах периода СР, от того, является ли пленка однородной или неоднородной, так как типы частотной зависимости импедансов не зависят напрямую от указанных характеристик. В частности, найдя частотную зависимость импедансов СР, можно предсказать допустимое максимальное число ППП, причем оно не будет зависеть от параметров пленки.

Разумеется, число ППП, существующих в конкретной структуре, зависит от параметров структуры, поскольку возможное число нулей собственных значений импеданса структуры $\hat{Z}_{st}^{(g)}$ в итоге определяется неравенствами (I.76)–(I.78) и (I.81), выполнение которых накладывает ряд условий на материальные константы и параметры структуры.

Выше отмечалось, что одновременное выполнение неравенств (I.76) и (I.77) вряд ли достижимо на практике. В связи с этим можно предположить, что наиболее вероятным будет существование максимум двух ППП, поскольку анализ возможных комбинаций частотных зависимостей импедансов показывает, что для появления двух волн во многих случаях требуется выполнение только одного из неравенств (I.76) и (I.77) либо эти неравенства всегда выполняются вследствие особенностей частотной зависимости импедансов.

Впрочем, в части III приводятся примеры, когда при подходящей диэлектрической и магнитной проницаемости три и четыре ППП все-таки возникают.

Допустимое максимальное число ППП найдено без учета затухания. Влияние диссипации на число ППП будет рассматриваться на конкретных примерах в части III. Здесь лишь отметим, что слабое затухание не может увеличить число ППП, тем более что сдвиг частоты будет пропорционален квадрату мнимой части диэлектрической проницаемости, так как все импедансы являются действительными величинами при отсутствии диссипации.

Установить максимальное число ППП в общем виде при заметной диссипации вряд ли возможно. Прежде всего при наличии диссипации импедансы пленки становятся неэрмитовыми матрицами, а TE - и TM -импедансы СР и однородной среды — комплексными числами, поэтому развитый в работе подход к проблеме не годится. Кроме того, при сильном поглощении электромагнитных волн в СР расплываются границы зон, и амплитуда волн будет меняться с расстоянием от границы полубесконечной среды во всем диапазоне частот.

Если поглощение в диэлектрических средах слабое, то основную роль играет поглощение в пленке, хотя и оно может быть достаточно слабым. При этом затухание ППП уменьшается вблизи края зоны, поскольку глубина проникновения поля в СР растет, соответственно, доля энергии волны, содержащаяся в пленке, падает. Отметим, что возможность снижения затухания ППП на границе металл—однородный диэлектрик за счет увеличения глубины проникновения ППП в диэлектрик анализировалась в [11].

Автор выражает благодарность В.И. Альшицу за полезные обсуждения результатов и ценные замечания.

Работа выполнена в рамках государственного задания НИЦ “Курчатовский институт”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Raether H.* Surface-Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings. Berlin, Heidelberg: Springer, 1988. 117 p.
2. *Майер С.А.* Плазмоника. Теория и приложения. М.; Ижевск: НИЦ “Регулярная и хаотическая динамика”, 2011. 226 с.
3. *Plasmonic Nanoguides and Circuits / Ed. Bozhevolnyi S.I.* Singapore: Pan Stanford Publishing Pte. Ltd, 2009. 441 p.
4. *Metamaterials and Plasmonics: Fundamentals, Modelling, Applications / Eds. Zouhdi S. et al.* Springer Science + Business Media B.V., 2009. 305 p.
5. *Климов В.В.* Наноплазмоника. М.: Наука, 2010. 480 с.
6. *Polo J., Mackay T., Lakhtakia A.* Electromagnetic Surface Waves: A Modern Perspective. Amsterdam: Elsevier, 2013. 293 p.
7. *Moradi A.* Canonical Problems in the Theory of Plasmonics. Springer Nature Switzerland AG, 2020. 349 p.
8. *Darinskii A.N., Shuvalov A.L.* // *Phys. Rev. A.* 2020. V. 102. P. 033515.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.102.033515>
9. *Darinskii A.N.* // *Phys. Rev. A.* 2021. V. 104. P. 023507.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.104.023507>
10. *Даринский А.Н.* // Кристаллография. 2024. Т. 69. № 6. С. 1018.
<https://doi.org/10.31857/S0023476124060123>
11. *Альшиц В.И., Любимов В.Н.* // Письма в ЖЭТФ. 2020. Т. 112. С. 127.
<https://doi.org/10.1134/S0021364020140064>

PLASMON POLARITONS OF THE TE AND TM TYPES IN A METAL FILM BORDERING A SUPERLATTICE II. ANALYSIS OF THE EXISTENCE OF PLASMON POLARITONS

A.N. Darinskii*

*Shubnikov Institute of Crystallography of Kurchatov Complex of Crystallography and Photonics
of NRC “Kurchatov Institute Moscow 119333, Russia*

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

Abstract. The maximum number of TE and TM polarised surface plasmon polaritons in the forbidden zone of the Bloch spectrum of electromagnetic waves in a periodic superlattice is established in structures containing a metal film between a homogeneous medium and a periodic superlattice or between two superlattices. It is demonstrated that the determining factor in the maximum number of such waves is the type of frequency dependence of the superlattice impedance. Moreover, the maximum number of surface plasmon polaritons is contingent upon the structural type and polarization of the wave.

УДК 666.798.2; 669.018.95

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОСТРУКТУР Bi НА ПОДЛОЖКАХ Si МЕТОДОМ ТЕРМИЧЕСКОГО ИСПАРЕНИЯ

© 2024 г. Г. Н. Кожемякин^{1,*}, С. А. Кийко¹, А. В. Кийко¹, В. В. Артемов², И. С. Волчков²

¹ Луганский государственный университет им. Владимира Даля, Луганск, Россия

² Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Курчатовского комплекса кристаллографии
и фотоники НИЦ “Курчатовский институт”, Москва, Россия

* E-mail: genakozhemyakin@mail.ru

Поступила в редакцию 28.07.2024 г.

После доработки 09.08.2024 г.

Принята к публикации 09.08.2024 г.

Низкоразмерные структуры висмута получены на подложках Si(110) методом термического испарения в атмосфере аргона при времени осаждения 10–20 с. Размеры и плотность распределения нано- и микрокристаллов Bi определены с помощью компьютерной обработки электронных микрофотографий. Плотность нанокристаллов в 85–260 раз превышала плотность микрокристаллов. Увеличение времени осаждения Bi до 20 с способствовало снижению плотности нанокристаллов более чем в 2 раза при увеличении их размеров. С помощью рентгеноструктурного анализа выявлены оксидные слои на поверхности наноструктур Bi и подложках Si. Установлены уменьшение размеров нанокристаллов Bi и увеличение их плотности на подложках Si в сравнении с таковыми на подложках стеклогуглерода.

DOI: 10.31857/S0023476124060145, EDN: YGMMRM

ВВЕДЕНИЕ

Возрастающий интерес к наноструктурам металлов обусловлен открытием в них новых электрофизических, магнитных и оптических свойств. Особый научный интерес представляют полуметаллы топологических изоляторов, которые в определенных условиях обладают поверхностной проводимостью. Полуметалл Bi является 3D-топологическим изолятором с оригинальными электрофизическими свойствами, которые могут быть обнаружены и в наноструктурах [1–4]. Например, был предсказан и экспериментально подтвержден переход полуметалл–полупроводник в нанопроволоках Bi диаметром менее 50 нм и в пленках Bi толщиной менее 50 нм [5–9]. Тонкие пленки Bi в зависимости от ориентации и толщины имели зонную структуру, которая соответствовала значениям от узкозонных полупроводников до полуметаллов и даже металлов [10]. Наночастицы Bi проявляют свойства поверхностного плазмонного резонанса и фотокаталитической активности в ближнем ультрафиолетовом и видимом диапазонах длин волн [11]. Обнаруженное влияние температуры на оптический отклик встроенных в германатное стекло наночастиц Bi обеспечивает применение этих стекол для изготовления селективных по длине волны термооптических модуляторов и

фильтров [12]. Разработаны широкополосные оптические поглотители на основе нанодисков Bi, поглощающие более 90% солнечного излучения в видимом и ближнем ИК-диапазонах длин волн [13, 14]. Численное моделирование оптического отклика наносфер Bi диаметром 20–50 нм, внедренных в диэлектрическую матрицу, определило их применение для переключаемых оптических фильтров ближнего УФ-диапазона [15].

Поверхностные электронные состояния эпитаксиальных пленок Bi толщиной 1–5 нм, выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии на подложках Si(111), изучены с помощью фотоэмиссии с угловым разрешением при комнатной температуре [16]. Наличие поверхностных электронных состояний в таких пленках свидетельствует о возможном обнаружении новых свойств и использовании таких пленок Bi в качестве 2D-структур [17–19].

Интерес к изучению свойств наноструктур висмута способствовал разработке методов их получения. Монокристаллические нанопроволоки и наносферы висмута были получены восстановлением висмутата натрия [20]. С помощью твердофазной реакции между порошками BiCl₃ и KBH₄ получены наночастицы Bi размером 30–80 нм [21]. Использование в течение 12 ч при температуре

150°C порошка Fe в качестве восстановителя BiCl_3 обеспечило формирование нанопроволок Bi в форме цветка одуванчика [22]. Наночастицы Bi сферической формы получены на стеклоглеродных подложках методом термического испарения расплава в атмосфере Ar [23].

Особенности зонной структуры Bi и энергетического спектра носителей заряда представляют интерес для дальнейших исследований. К таким особенностям относятся сильное спин-орбитальное взаимодействие и наличие топологических фаз [24]. Экспериментально изученная одномерная зонная структура в 1D-структурах Bi на подложке Si(111) свидетельствует о сильной спин-орбитальной связи [25]. Поверхностные состояния низкоразмерных структур Bi, как правило, зависят от материала подложки. Поэтому получение наночастиц Bi на подложках способствует поиску их перспективных свойств для создания новых приборов. В этой связи представляет интерес исследование условий получения наночастиц Bi на полупроводниковых подложках для практического применения в электронных приборах.

Цель данной работы — изучение условий формирования наночастиц Bi на подложках монокристаллического Si, полученных методом термического испарения. Осаждение наноструктур Bi на подложках Si будет способствовать получению достоверной информации для разработки и производства новых приборов нанофотоники.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Частицы Bi осаждали на подложках монокристаллического Si(110) *n*-типа размером $3 \times 12 \times 0.715 \text{ мм}^3$. Кристаллический Bi чистотой 6N предварительно подвергали капельной очистке в вакууме с последующей направленной кристаллизацией, что обеспечивало устранение поверхностной оксидной пленки [26].

Испарение Bi из расплава массой ~1 г, помещенного в кварцевый тигель диаметром 30 мм, проводили при температуре 378°C и давлении $40 \times 10^3 \text{ Па}$ в атмосфере высокочистого Ar. Кварцевый тигель с расплавом был закрыт танталовой крышкой с одним отверстием прямоугольной формы размером $3 \times 12 \text{ мм}^2$, которое ориентировано радиально большей стороной. Расстояние от центра тигля до ближнего торца отверстия составляло 10 мм. Танталовый диск диаметром 30 мм был закреплен соосно с тиглем на вращающемся штоке и имел четыре прямоугольных отверстия размером $2 \times 10 \text{ мм}^2$, радиально ориентированных подобно отверстию в крышке тигля и расположенных под углом 90° друг к другу. Три подложки Si(110) и одну кварцевую фиксировали на верхней поверхности танталового диска. Начало испарения

Bi определяли визуально по изменению прозрачности кварцевой подложки. Осаждение частиц Bi на кремниевые подложки проводили в течение 10, 15 и 20 с.

Изображения распределения нано- и микрокристаллов Bi на подложках Si получены методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе Jeol JSM 7401F с использованием режима торможения первичного пучка Gentle Beam при ускоряющем напряжении 1 кВ. Представленные СЭМ-измерения наночастиц Bi носят оценочный характер. Это связано с высокой относительной погрешностью, которая может достигать 20% для полученного диапазона размеров кристаллов Bi. Рентгеноструктурный анализ наноструктур Bi проводили на дифрактометре Miniflex 600 (Rigaku, Япония) с использованием CuK_α -излучения, $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$. Съемку проводили в геометрии Брэгга–Брентано при комнатной температуре. Расшифровку дифрактограмм выполняли с помощью программы HighScore Plus с использованием кристаллографической базы данных ICSD.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На подложках монокристаллического Si конденсировались сферические, кубические, треугольные, пирамидальные и многогранные нанокристаллы Bi (рис. 1а). Также наблюдались нанопроволоки с овальными торцами и различной ориентацией. Ромбоэдрическая форма некоторых нанокристаллов Bi была подобна его элементарной ячейке (рис. 1б). На рис. 1а видны микрокристаллы Bi, состоящие из нескольких нанокристаллов и имеющие сложную конфигурацию. Их формирование могло происходить на дефектах поверхности подложки Si(110), как правило, скоплениях дислокаций.

Дифрактограмма образца с конденсированными нанокристаллами при времени осаждения 20 с свидетельствует о наличии Bi, оксидов Bi_2O_3 и SiO_2 и их ориентации на поверхности подложки Si(110) (рис. 2). Вероятно, оксиды на поверхности подложек образовались вследствие атмосферного воздействия при их хранении.

Наноструктуры Bi изучали по СЭМ-изображениям с помощью специально разработанной программы, позволяющей определить размеры и коэффициенты формы нано- и микрокристаллов

Bi. Коэффициент формы $k_f = \frac{p^2}{4\pi S}$, равный отношению квадрата периметра p наночастицы к ее площади S , характеризует отклонение ее формы от сферической. Компьютерная обработка СЭМ-изображений заключалась в линейном расширении шкалы яркости с целью повышения контрастности, медианной фильтрации для подавления цифрового шума и бинаризации по методу Оцу [27].

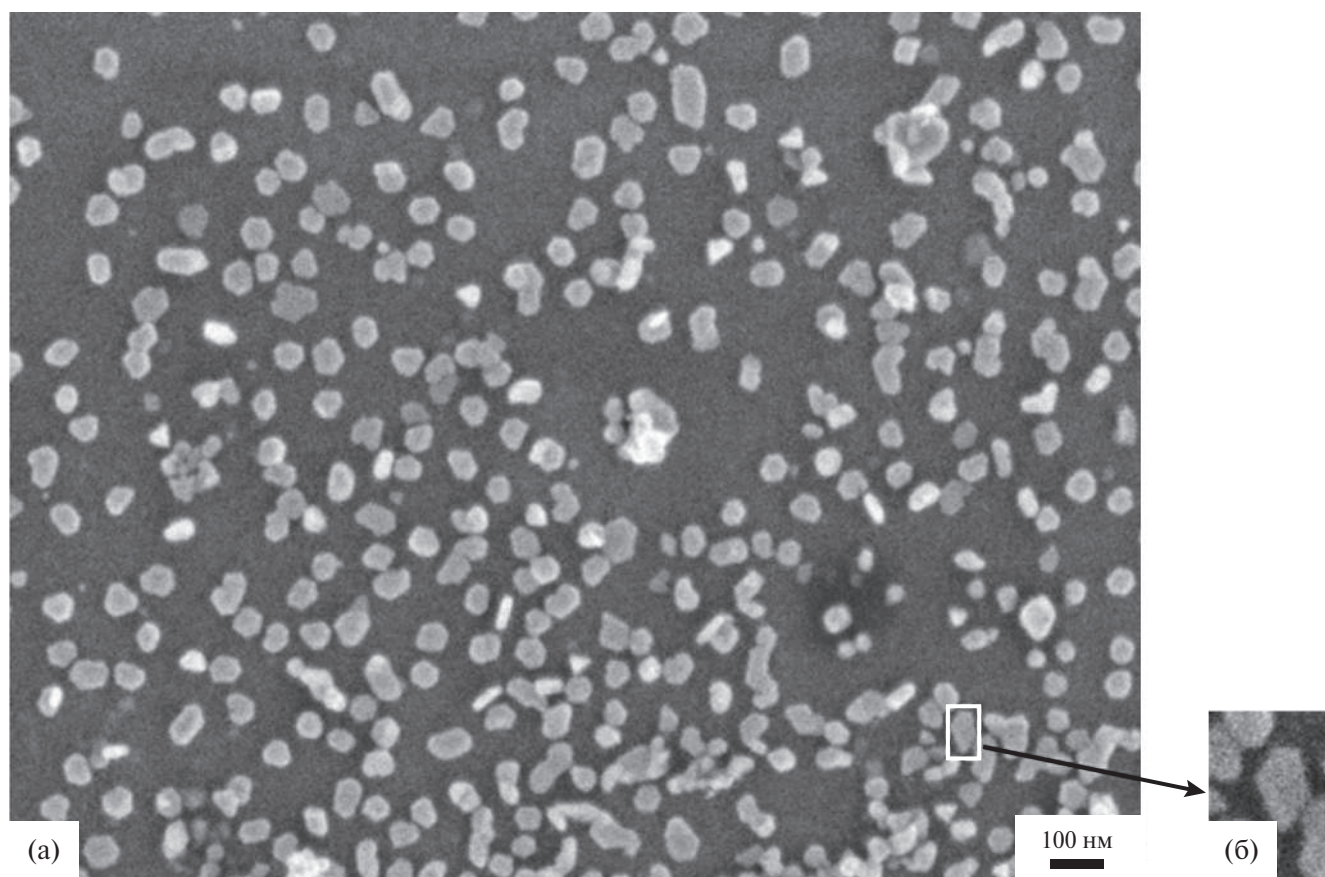


Рис. 1. СЭМ-изображение нано- и микрокристаллов Bi на подложке Si(110) при времени осаждения 15 с (а); нанокристалл Bi ромбоэдрической формы (б).

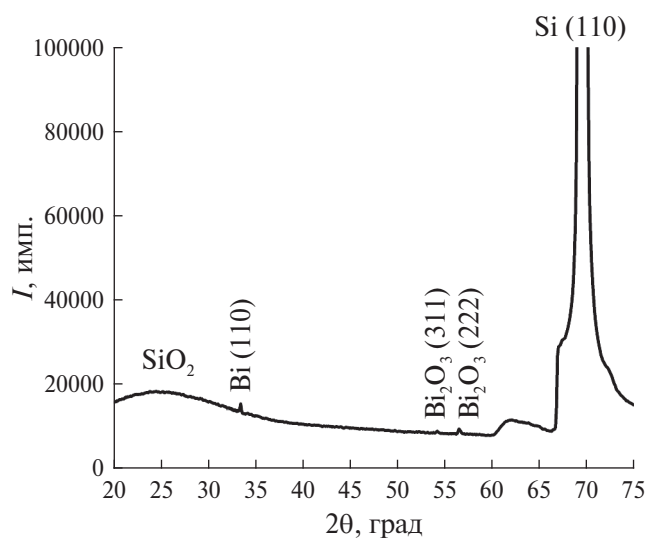


Рис. 2. Дифрактограмма нано- и микрокристаллов Bi при времени осаждения 20 с.

Это позволило выделить четкие контуры нано- и микрокристаллов Bi для определения их размеров и коэффициентов формы. Полученные результаты использовали для построения гистограмм

распределения нано- и микрокристаллов Bi по размерам и коэффициентам формы на поверхности образцов.

При времени осаждения 10 с количество нанокристаллов Bi размером менее 30 нм было наибольшим и составляло 85%, а свыше 50 нм — только ~4% (рис. 3а). Средний размер нанокристаллов Bi при этом составил 18 нм. Плотность нанокристаллов Bi, соответствующая их количеству на 1 см² поверхности подложки, в 260 раз превышала плотность микрокристаллов и составила 2.76×10^{10} см⁻². Количество микрокристаллов размером 100–140 нм достигало 87% от их общего числа при среднем размере ~124 нм (рис. 3б).

Увеличение времени осаждения до 15 с не изменило количества нанокристаллов Bi размером от 10 до 30 нм. При этом количество нанокристаллов Bi размером свыше 50 нм возросло в 2.5 раза (рис. 3в). Средний размер нанокристаллов увеличился до 19 нм, а средний размер микрокристаллов уменьшился до 122 нм. Отметим, что при данных условиях осаждения плотность нанокристаллов на поверхности подложки Si(110) уменьшилась на 33%, а плотность микрокристаллов увеличилась на 92% (рис. 3г).

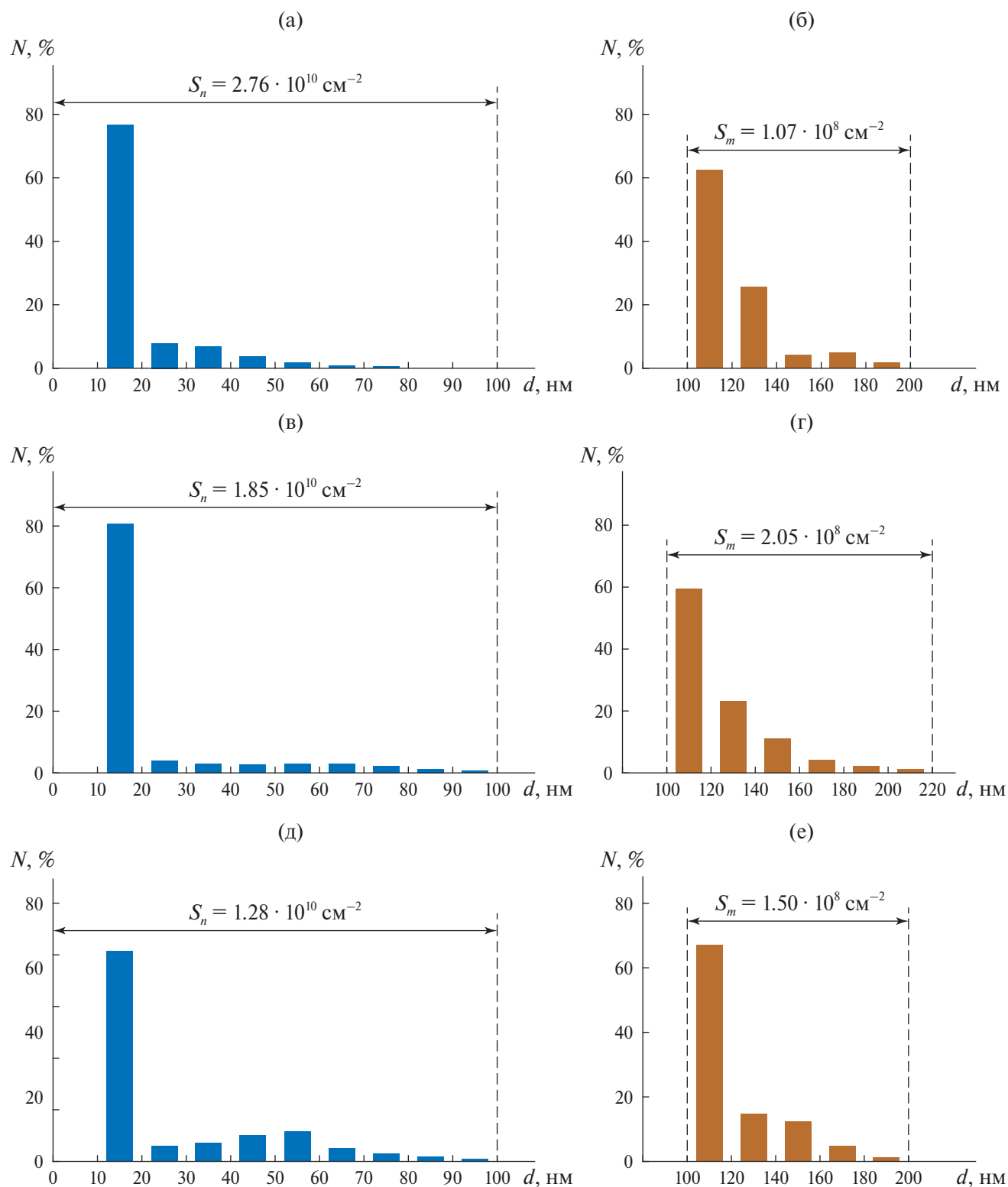


Рис. 3. Относительное количество (N) нано- и микрокристаллов Вi при времени осаждения: а, б – 10, в, г – 15, д, е – 20 с.

Осаждение Вi в течение 20 с способствовало уменьшению количества нанокристаллов размером менее 30 нм на 18% и увеличению их количества с размерами свыше 40 нм в 3.2 раза (рис. 3д).

Средний размер нанокристаллов Вi увеличился до 25 нм. Количество микрокристаллов Вi размером до 140 нм снизилось на 7% (рис. 3е). Эти условия обеспечили снижение плотности нанокристаллов

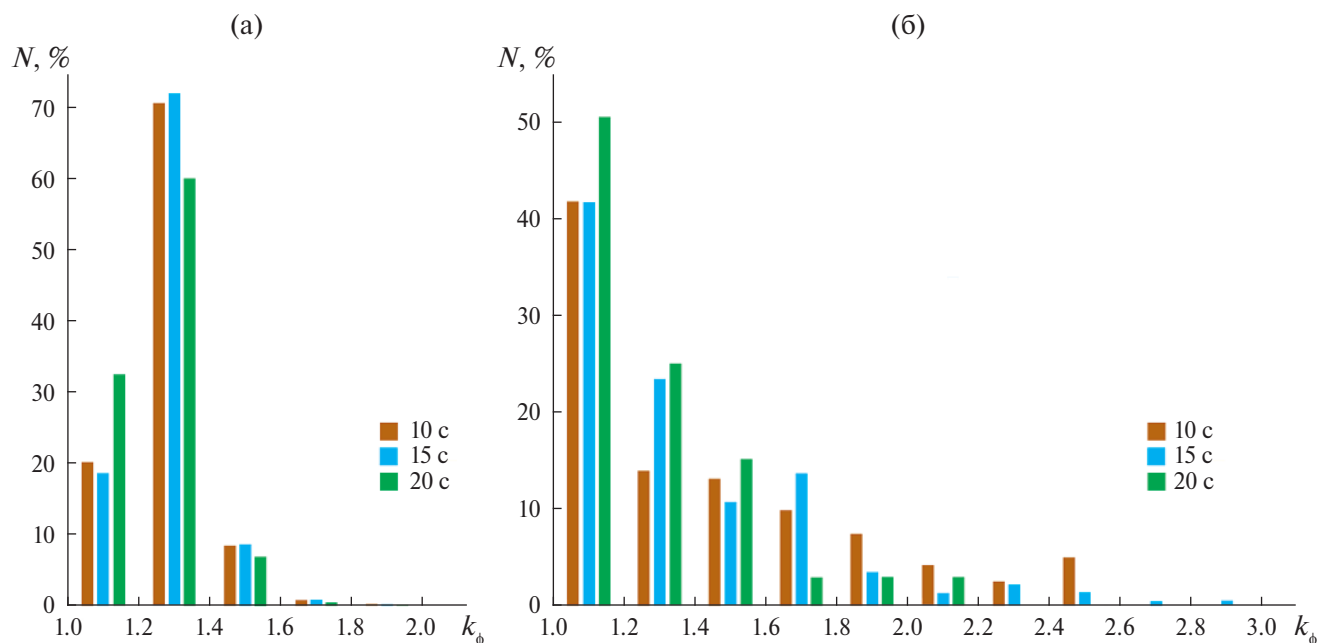


Рис. 4. Зависимость относительного количества (N) нанокристаллов (а) и микрокристаллов (б) Bi от коэффициента формы k_ϕ .

более чем в 2 раза при увеличении плотности микрокристаллов на 41%. Время осаждения Bi практически не повлияло на средний размер микрокристаллов — 121–124 нм. В результате отметим, что увеличение времени осаждения Bi до 20 с обеспечило увеличение плотности микрокристаллов на поверхности подложки при уменьшении плотности и увеличении размеров нанокристаллов.

Так как идеально сферические нано- и микрокристаллы не были обнаружены, то кристаллы с $k_\phi < 1.2$ определяли как сферические. Превышение этого значения соответствовало другим формам нанокристаллов Bi.

При времени осаждения 10 с было сформировано 20% сферических нанокристаллов Bi с $k_\phi \leq 1.2$, около 70% нанокристаллов других форм с $1.2 < k_\phi \leq 1.4$ и 8% нанопроволок с $1.4 < k_\phi \leq 1.6$ (рис. 4а). С увеличением времени осаждения Bi до 20 с количество сферических нанокристаллов увеличилось на 61%, а количество нанокристаллов других форм и нанопроволок уменьшилось на 15 и 17% соответственно.

Количество сферических микрокристаллов Bi при времени осаждения 10 и 15 с было одинаковым и составило 42% от их общего числа. Однако с увеличением времени осаждения Bi до 20 с количество микрокристаллов сферической формы возросло до 50% (рис. 4б). Относительное количество микрокристаллов Bi других форм при длительности осаждения 10 с составило 14% и увеличилось на 79% при времени осаждения 20 с.

Сравнение СЭМ-изображений нано- и микроструктур Bi, сформированных при времени

осаждения 10 с на кремниевой и стеклоуглеродной подложках, позволило выявить значительные различия средних размеров и плотности нанокристаллов на поверхности подложек. Средний размер нанокристаллов 18 нм на кремниевой подложке был в 2.5 раза меньше, а плотность $2.76 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$ — на 2 порядка выше в сравнении с таковыми на стеклоуглеродной подложке [28]. Это различие может быть обусловлено многими причинами, в том числе кристаллической структурой подложек. Монокристаллический Si имеет алмазоподобную кристаллическую структуру, а стеклоуглерод — близкую к аморфной. Кроме того, Si имеет более сильную ковалентную связь между атомами, чем ковалентная и ван-дер-ваальсова связи у Bi, о чем свидетельствует значительное различие их температур плавления: 1415 и 271°C соответственно [29]. Вероятно, форма большинства нанокристаллов Bi отличается от сферической вследствие влияния ковалентных связей на поверхности подложки Si(110).

Тепловые условия также оказывали влияние на процесс формирования нанокристаллов. Температура верхней поверхности подложек измерялась медь-константановой термопарой. Для стеклоуглеродной подложки температура составляла 125°C, для кремниевой — 112°C. Проведенные тепловые расчеты позволили определить, что тепловой поток через кремниевую подложку был в 2 раза больше, чем через стеклоуглеродную. Вероятно, это способствовало более интенсивному отводу тепла от формирующихся нанокристаллов Bi, снижению их средних размеров и увеличению плотности распределения на поверхности подложек.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Нанокристаллы Вi размером 10–100 нм и микрокристаллы размером 100–220 нм сферической, кубической, треугольной и пирамидальной форм получены на подложках монокристаллического Si(110) методом термического испарения в атмосфере Ag при времени осаждения 10, 15 и 20 с. Методом рентгеновской дифракции на поверхности подложек Si(110) выявлены оксиды Bi_2O_3 и SiO_2 , образовавшиеся под влиянием атмосферных условий при их хранении. Компьютерная обработка СЭМ-изображений наноструктур Вi позволила установить, что наибольшее количество (85%) нанокристаллов размером до 30 нм было при времени осаждения 10 с и снизилось на 18% по мере увеличения времени осаждения до 20 с. При этом средний размер нанокристаллов Вi увеличился от 18 до 25 нм. Средний размер микрокристаллов Вi практически не зависел от времени осаждения и составил 121–124 нм. Наибольшая плотность нанокристаллов $2.76 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$ наблюдалась при времени осаждения 10 с и превышала плотность микрокристаллов в 260 раз. При увеличении времени осаждения до 20 с плотность нанокристаллов снизилась более чем в 2 раза за счет увеличения их размеров. Количество сферических нанокристаллов составило 18–32%, других форм – 60–72%, нанопроволок – 7–8%.

Результаты работы продемонстрировали возможность получения на кремниевых подложках нанокристаллов Вi различных форм методом термического испарения в атмосфере Ag при времени конденсации до 20 с.

Наноструктуры Вi на подложках Si получены в рамках исследовательских работ ЛГУ при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ. Исследования наноструктур Вi методом СЭМ и рентгеноструктурный анализ образцов выполнены в рамках государственного задания НИЦ “Курчатовский институт” с использованием оборудования ЦКП.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Saikawa K. // J. Phys. Soc. Jpn. 1970. V. 29. P. 562. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.29.562>
2. Hofmann Ph. // Prog. Surf. Sci. 2006. V. 81. P. 191. <https://doi.org/10.1016/j.progsurf.2006.03.001>
3. Эдельман В.С. // Успехи физ. наук. 1977. Т. 123. С. 257. <https://doi.org/10.3367/UFNr.0123.197710d.0257>
4. Gonze X., Michenaud J.-P., Vigneron J.-P. // Phys. Rev. B. 1990. V. 41. P. 11827. <https://doi.org/10.1103/physrevb.41.11827>
5. Hicks L.D., Harman T.C., Dresselhaus M.S. // Appl. Phys. Lett. 1993. V. 63. P. 3230. <https://doi.org/10.1063/1.110207>
6. Lin Y.-M., Sun X., Dresselhaus M.S. // Phys. Rev. B. 2000. V. 62. P. 4610. <https://doi.org/10.1103/physrevb.62.4610>
7. Zhang Z., Sun X., Dresselhaus M.S. et al. // Appl. Phys. Lett. 1998. V. 73. P. 1589. <https://doi.org/10.1063/1.122213>
8. Heremans J., Thrush C.-M., Lin Y.-M. et al. // Phys. Rev. B. 2000. V. 61. P. 2921. <https://doi.org/10.1103/physrevb.61.2921>
9. Heremans J., Thrush C.M., Morelli D.T. et al. // Phys. Rev. Lett. 2002. V. 88. P. 216801. <https://doi.org/10.1103/physrevlett.88.216801>
10. Koroteev Yu.M., Bihlmayer G., Chulkov E.V. et al. // Phys. Rev. B. 2008. V. 77. P. 045428. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.045428>
11. Dong F., Xiong T., Sun Y. et al. // Chem. Commun. 2014. V. 50. P. 10386. <https://doi.org/10.1039/c4cc02724h>
12. Jiménez de Castro M., Cabello F., Toudert J. et al. // Appl. Phys. Lett. 2014. V. 105. P. 113102. <https://doi.org/10.1063/1.4895808>
13. Ghobadi A., Hajian H., Gokbayrak M. et al. // Nanophotonics. 2019. V. 8. P. 823. <https://doi.org/10.1515/nanoph-2018-0217>
14. Ozbay I., Ghobadi A., Butun B. et al. // Opt. Lett. 2020. V. 45. P. 686. <https://doi.org/10.1364/OL.45.000686>
15. Cuadrado A., Toudert J., Serna R. // IEEE Photonics J. 2016. V. 8. P. 1. <https://doi.org/10.1109/JPHOT.2016.2574777>
16. Tanaka A., Hatano M., Takahashi K. et al. // Surf. Sci. 1999. V. 433–435. P. 647. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(99\)00088-6](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(99)00088-6)
17. Du H., Sun X., Liu X. et al. // Nat. Commun. 2016. V. 7. P. 10814. <https://doi.org/10.1038/ncomms10814>
18. Liu X., Du H., Wang J. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. 2017. V. 29. P. 185002. <https://doi.org/10.1088/1361-648x/aa655a>
19. Kawakami N., Lin Ch.-L., Kawai M. et al. // Appl. Phys. Lett. 2015. V. 107. P. 31602. <https://doi.org/10.1063/1.4927206>
20. Wang J., Wang X., Peng Q. et al. // Inorg. Chem. 2004. V. 43. P. 7552. <https://doi.org/10.1021/ic049129q>
21. Zhong G., Zhou H., Zhang J. // Mater. Lett. 2005. V. 59. P. 2252. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.02.074>
22. Wang Q., Jiang C., Cao D. et al. // Mater. Lett. 2007. V. 61. P. 3037. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2006.10.069>

23. Кожемякин Г.Н., Брыль О.Е., Панич Е.А. и др. // Кристаллография. 2019. Т. 64. № 2. С. 308.
<https://doi.org/10.1134/S0023476119020188>
24. Герега В.А., Сулов А.В., Комаров В.А. и др. // Физика и техника полупроводников. 2022. Т. 56. Вып. 1. С. 42.
<https://doi.org/10.21883/FTP.2022.01.51810/26>
25. Takayama A., Sato T., Souma S. et al. // Phys. Rev. Lett. 2015. V. 114. P. 066402.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.114.066402>
26. Kozhemyakin G.N., Kovalev S.Y. // Adv. Mater. Lett. 2021. V. 12. № 7. P. 21071646.
<https://doi.org/10.5185/amlett.2021.071646>
27. Otsu N. // IEEE Trans. Syst. Man, Cyber. 1979. V. 9. P. 62.
<https://doi.org/10.1109/tsmc.1979.4310076>
28. Кожемякин Г.Н., Кийко А.В., Кийко С.А. и др. // Металлы. 2021. № 1. С. 79.
<https://doi.org/10.1134/S0036029521010079>
29. Физические величины: Справочник / Под ред. Григорьева И.С., Мейлихова Е.З. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.

Bi NANOSTRUCTURES OBTAINED ON SI SUBSTRATES BY THERMAL EVAPORATION METHOD

G. N. Kozhemyakin^{a,*}, S. A. Kiiko^a, A. V. Kiiko^a, V. V. Artemov^b, I. A. Volchkov^b

^aVladimir Dal Lugansk State University, Lugansk, 291034 Russia

^bShubnikov Institute of Crystallography of Kurchatov Complex of Crystallography and Photonics of NRC "Kurchatov Institute", Moscow 119333, Russia

*e-mail: genakozhemyakin@mail.ru

Abstract. Bi low dimensional structures were obtained on the Si(100) substrates by thermal evaporation method in Ar. Bi nanocrystals and nanowires were condensed on the Si substrates at 10–20 s deposition time. Computer processing of SEM-images was used to determine the sizes of Bi nanocrystals and microcrystals and their distribution densities. The distribution density of nanocrystals was larger than its the microcrystals by a factor of 85–260. The increase of deposition time up to 20 s reduced the nanocrystal density by a factor of 2 with the increase of their sizes. X-ray diffraction analysis revealed oxide layers on the Bi nanocrystals and the Si substrates. The decrease in the sizes of the Bi nanocrystals and the increase in their density on the Si substrates in comparison with those on glassy carbon substrates were observed.

УДК 532.6:533.1/7:536-3:53.08:544.2: 54-14/-16: 548.3/5:54.03

КРИСТАЛЛЫ 4,7-БИС(2,5-ДИМЕТИЛ-[1,1'-БИФЕНИЛ]-4-ИЛ) БЕНЗОТИАДИАЗОЛА И ЕГО ПРОИЗВОДНОГО С КОНЦЕВЫМИ *Н*-ГЕКСИЛЬНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ: РОСТ, СТРУКТУРА, ТЕРМИЧЕСКИЕ И АБСОРБЦИОННО-ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА

© 2024 г. В. А. Постников^{1,*}, Н. И. Сорокина¹, Г. А. Юрасик¹, Т. А. Сорокин¹,
А. А. Кулишов¹, М. С. Лясникова¹, В. В. Попова², Е. А. Свидченко²,
Н. М. Сурин², О. В. Борщев^{2,**}

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

²Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, Россия

*E-mail: postva@yandex.ru

**E-mail: borshchev@ispm.ru

Поступила в редакцию 27.07.2024 г.

После доработки 09.09.2024 г.

Принята к публикации 09.09.2024 г.

Представлены исследования кристаллизации и абсорбционно-флуоресцентных свойств линейных сопряженных молекул на основе 2,1,3-бензотиадиазола: 4,7-бис(2,5-диметил-[1,1'-бифенил]-4-ил)бензотиадиазол (Ph-Ху-ВТД) и 4,7-бис(4'-гексил-2,5-диметил-[1,1'-бифенил]-4-ил)бензотиадиазол (Hex-Ph-Ху-ВТД). Описан синтез нового производного Hex-Ph-Ху-ВТД. Установлено, что наличие концевых *н*-гексильных заместителей в Hex-Ph-Ху-ВТД приводит к снижению температуры плавления, увеличению растворимости и оказывает положительное воздействие на кристаллизацию в сравнении с Ph-Ху-ВТД. Из раствора гексана выращены монокристаллы Hex-Ph-Ху-ВТД и методом монокристалльной рентгеновской дифракции расшифрована их структура в моноклинной системе (пр. гр. $P2_1/c$, $Z = 4$). Для растворов в тетрагидрофуране и кристаллов Ph-Ху-ВТД и Hex-Ph-Ху-ВТД получены и проанализированы спектры поглощения и флуоресценции, исследованы квантовый выход и время жизни флуоресценции.

DOI: 10.31857/S0023476124060159, EDN: YGDNEY

ВВЕДЕНИЕ

Поиск и создание новых флуоресцентных соединений играют важную роль в развитии материаловедения органической электроники и фотоники. Среди различных семейств сопряженных молекул линейные олигомеры с центральным 2,1,3-бензотиадиазольным (ВТД) фрагментом являются донорно-акцепторными соединениями с высокими оптико-флуоресцентными характеристиками [1, 2] и могут быть задействованы для широкого круга задач оптоэлектроники [3–6]. Путем добавления к центральному ВТД-фрагменту фенильных групп можно получать термо- и фотоустойчивые соединения с яркой флуоресценцией в диапазоне от 450 до 560 нм [1, 7]. Такие соединения характеризуются высоким квантовым выходом флуоресценции, достигающим 90% в кристаллическом состоянии, и большим стоксовым сдвигом ($3500\text{--}6200\text{ см}^{-1}$). Для разработки электролюминесцентных устройств

(светодиод, светоизлучающий транзистор) приемлемыми полупроводниковыми свойствами обладают линейные молекулы с центральным ВТД-фрагментом, состоящие не менее чем из пяти сопряженных звеньев. Однако из-за низкой растворимости получение с помощью растворных техник тонких кристаллических пленок или объемных кристаллов на основе таких соединений весьма затруднено [8]. Решить данную проблему можно с помощью молекулярных аналогов — производных с концевыми алкильными и боковыми метильными группами заместителей, растворимость которых достаточно высока для получения из растворов кристаллических материалов [8, 9]. В [8] было показано, что введение боковых метильных заместителей увеличивает растворимость в несколько раз и смещает максимум длинноволновой полосы поглощения в область больших частот по сравнению с незамещенным 4,7-ди([1,1'-бифенил]-4-ил)бензотиадиазолом (Ph-Ph-ВТД).

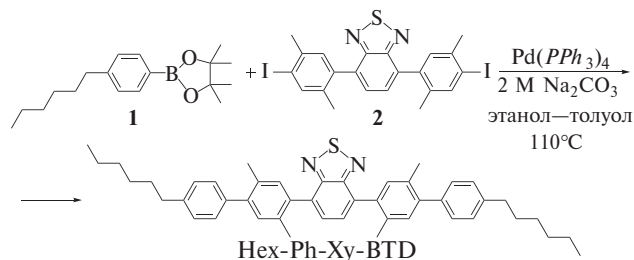


Рис. 1. Схема синтеза Hex-Ph-Xy-BTD.

Настоящая работа посвящена исследованиям термических характеристик, растворимости, роста, структуры и абсорбционно-флуоресцентных свойств кристаллов производных Ph-Ph-BTD с боковыми метильными заместителями внутреннего фенильного кольца в *para*-положении и концевыми *n*-гексильными заместителями: 4,7-бис(2,5-диметил-[1,1'-бифенил]-4-ил)бензотиадиазола (**Ph-Xy-BTD**) и 4,7-бис(4'-гексил-2,5-диметил-[1,1'-бифенил]-4-ил)бензотиадиазола (**Hex-Ph-Xy-BTD**) (рис. 1).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы. Для синтеза олигомера использовали карбонат натрия (Acros Organics), тетраakis(трифенилфосфин)палладий(0) (Sigma Aldrich); 2-(4-гексилфенил)-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксисборолан [10] и 4,7-бис(4-йодо-2,5-диметилфенил)-2,1,3-бензотиадиазол были получены по методикам, описанным в [8]. Олигомер Ph-Xy-BTD синтезировали по методике, описанной ранее [8]. В качестве растворителей для роста кристаллов использовали гексан (ЧДА) и тетрагидрофуран (ТГФ), ЧДА. Для исследования абсорбционно-флуоресцентных свойств использовали ТГФ спектральной чистоты.

Синтез и наработка. Олигомер Hex-Ph-Xy-BTD синтезировали в соответствии с Pd-катализируемой реакцией кросс-сочетания Сузуки по схеме, представленной на рис. 1. 420 мг (1.5 ммоль) 2-(4-гексилфенил)-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксисборолана, 390 мг (0.66 ммоль) 4,7-бис(4-йодо-2,5-диметилфенил)-2,1,3-бензотиадиазола, 34 мг (0.03 ммоль) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, 2 мл 2 М раствора Na_2CO_3 поместили в колбу, заполненную аргоном, и растворили в смеси 20 мл аргонированного толуола и 2 мл этилового спирта. Реакционную смесь кипятили в течение 90 ч, затем охладили до комнатной температуры, отобрали водный слой и пропустили через слой силикагеля в толуоле. Продукт очищали методом колоночной хроматографии в смеси гексан : толуол (3 : 1) и с помощью перекристаллизации из изопропанола. Получили 144 мг желтоватого порошка с выходом 32%.

Полученный порошок исследовали методом спектроскопии ЯМР на ядрах ^1H (эталон — хлоро-

форм CH_3Cl). Химический сдвиг 7.62 м.д. (с, 2H), 7.35–7.32 м.д. (м, 6H), 7.27–7.24 м.д. (м, 6H), 7.67 м.д. (м, 4H), 2.33 м.д. (с, 6H), 2.22 м.д. (с, 6H), 1.68 м.д. (м, 4H), 1.27–1.46 м.д. (перекрывающиеся пики, 12H), 0.90 м.д. (м, 6H). На ядрах ^{13}C (эталон — CH_3Cl). Химический сдвиг 154.23, 142.00, 141.59, 138.94, 136.11, 134.20, 133.78, 132.79, 132.21, 132.11, 129.40, 129.15, 128.15, 35.79, 31.62, 31.53, 29.19, 22.69, 20.15, 20.08, 14.18. Элементный анализ. Найдено (%): C — 83.52, H — 7.93, N — 4.15, S — 4.71; вычислено (%): C — 83.08, H — 7.88, N — 4.21, S — 4.82.

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) и термогравиметрический анализ (ТГА). Тепловые свойства соединений исследовали в диапазоне температур от 25 до 350°C в алюминиевых тиглях методом синхронного термического анализа. Одновременно измеряли тепловой поток (ДСК) и потерю массы (ТГА) на термоаналитическом комплексе STA 449 F1 Jupiter (Netzsch, Германия). Эксперименты проводили на образцах поликристаллических порошков в потоке сухого аргона на 70 мл/мин при скорости нагрева и охлаждения 10°C/мин.

Определение растворимости и рост кристаллов. Растворимость соединений в гексане при комнатной температуре определяли весовым методом. Рост кристаллов осуществляли методом изотермического испарения растворителя при комнатной температуре (22°C). Подробное описание подготовки растворов и выращивания кристаллов с помощью данных методик приведено в [11, 12]. Морфологию кристаллов исследовали с помощью люминесцентного микроскопа BX 61 (Olympus, Япония) и конфокального микроскопа LEXT OLS 3100 (Olympus, Япония).

Рентгенофазовый анализ. Анализ мелкокристаллической фазы Ph-Xy-BTD, полученной из раствора в ТГФ, выполнен при комнатной температуре на порошковом рентгеновском дифрактометре Miniflex 600 (Rigaku, Япония). Излучение $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$. Скорость записи 2 град/мин.

Рентгеноструктурные исследования. Для исследования кристаллической структуры образцов Hex-Ph-Xy-BTD отбирали оптически прозрачные монокристаллы размером не более 0.3 мм и подвергали их первичному рентгеноструктурному исследованию. Для последующих экспериментов выбирали образец, для которого профили дифракционных пиков и сходимость интенсивностей эквивалентных по симметрии дифракционных отражений оказались наилучшими. Интенсивности дифракционных отражений от монокристалла Hex-Ph-Xy-BTD измеряли при температурах 20 и –188°C на рентгеновском дифрактометре 'XtaLAB Synergy R, DW system, HyPix-Arc 150' (Rigaku Oxford Diffraction, Япония). Автоматический выбор ячейки Браве завершился выбором моноклинных

ячеек с параметрами $a = 31.9145(5)$, $b = 6.3864(2)$, $c = 19.4588(7)$ Å, $\beta = 95.953(2)^\circ$ при комнатной температуре и $a = 56.658(1)$, $b = 6.405(1)$, $c = 62.197(2)$ Å, $\beta = 98.13(1)^\circ$ при температуре -188°C . Экспериментальные данные обработаны с помощью программы CrysAlisPro [13]. Кристаллографические расчеты (ввод поправки на аномальное рассеяние, учет поглощения, усреднение эквивалентных по симметрии отражений) осуществляли с использованием комплекса программ Jana2006 [14]. Координаты атомов углерода, азота и серы найдены методом charge flipping по программе Superflip [15] с использованием экспериментальных данных, полученных при комнатной температуре. Установить модель структуры по экспериментальным данным, полученным при температуре -188°C , не удалось. Тепловые параметры атомов углерода, азота и серы в модели монокристалла Hex-Ph-Ху-ВТД уточнены в анизотропном приближении атомов смещения. Координаты атомов водорода в модели монокристалла зафиксированы геометрически.

Измерение спектров поглощения и флуоресценции. Спектры поглощения молекулярных растворов в ТГФ и тонких кристаллических пленок измеряли на спектрофотометре UV-2501PC (Япония, Shimadzu). Спектры флуоресценции измеряли на спектрофотометре-спектрофлуориметре ФЛУОРАН-2 (Россия, ВНИИОФИ). При измерении спектров флуоресценции растворов использовали стандартные кварцевые кюветы 10×10 мм. Квантовый выход флуоресценции определяли по методу оптически разбавленных растворов [16]. В качестве флуоресцентных стандартов использовали растворы родамина 6Ж в этаноле ($QY_F = 0.95$) или РОРОР в циклогексане ($QY_F = 0.93$) [17] с оптической плотностью $\varepsilon \times c \times l \leq 0.1$.

Измерения квантового выхода и спектров флуоресценции кристаллических пленок на кварцевой подложке осуществляли в интегрирующей сфере, изготовленной из высокоотражающего политетрафторэтилена. Для калибровки сферы использовали кристаллический тетрафенилбутadiен.

Измерение времени жизни флуоресценции. Кинетику затухания флуоресценции растворов соединений в ТГФ и тонких кристаллических пленок исследовали с помощью спектрофлуориметра с времякоррелированным счетом фотонов FluoTime 300 (PicoQuant, Германия). Измерения растворов с

оптической плотностью $\varepsilon \times c \times l \leq 0.7$ проводили в кварцевой кювете 10×10 мм при 25°C . Тонкие кристаллические пленки соединений формировали с помощью центрифугирования капель растворов в ТГФ объемом 100 мкл, нанесенных на кварцевые стекла $25 \times 25 \times 1$ мм (концентрации растворов составляли $\sim 50\%$ от концентрации насыщенных растворов) на установке CY-SPC8-HAR (Zhengzhou CY Scientific Instrument Co., Китай) при частоте вращения 7000 об./мин. Возбуждение флуоресценции проводилось на длине волны $\lambda_{\text{ex}} = 375 \pm 2$ нм (лазерный диодный источник LDH 375). Сигнал регистрировали на длине волны максимума спектра флуоресценции. Для измерения аппаратной функции прибора для растворов использовали стандартный коллоидный водный раствор кремниевых частиц Ludox, для образцов пленок — кварцевое стекло. Аппроксимацию кинетик затухания проводили с помощью программного обеспечения EasyTau 2.2 (PicoQuant) в приближении моноэкспоненциальной модели как наиболее физически обоснованной. При аппроксимации из экспериментальных данных исключали начальные участки кинетик, на которых аппаратная функция отличалась от нуля. Критерий Пирсона χ^2 для всех аппроксимаций не превышал 1.4.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

Растворимость. Добавление концевых заместителей дало увеличение молярной растворимости S_M в гексане при комнатной температуре для Hex-Ph-Ху-ВТД в 18.5 раза в сравнении с Ph-Ху-ВТД (табл. 1).

ДСК и ТГА. Параметры плавления для Ph-Ху-ВТД и Hex-Ph-Ху-ВТД приведены в табл. 1. На рис. 2 представлены кривые ДСК для Hex-Ph-Ху-ВТД (кривая 1) и Ph-Ху-ВТД (кривая 2).

Крупные эндотермические пики на кривых ДСК в фазе нагрева соответствуют плавлению соединений. Для Hex-Ph-Ху-ВТД температура плавления T_m на 66°C ниже, чем для Ph-Ху-ВТД. На кривой ДСК Hex-Ph-Ху-ВТД в фазе охлаждения при 113°C наблюдается экзотермический пик, характеризующий кристаллизацию расплава. В последующем цикле нагрева и охлаждения термическое поведение образца Hex-Ph-Ху-ВТД воспроизводится. При охлаждении расплава Ph-Ху-ВТД вплоть до комнатной температуры, судя при кривой ДСК,

Таблица 1. Растворимость S_M в гексане при 22°C , параметры плавления и относительная потеря массы $\Delta m/m_0$ образцов исследуемых соединений при нагреве до 350°C

Вещество	M , г/моль	S_M , ммоль/л	T_m , $^\circ\text{C}$	ΔH_m , кДж/моль	$\Delta m/m_0$, %
Ph-Ху-ВТД*	496.7	0.4	230	41	5
Hex-Ph-Ху-ВТД	665.0	7.4	164	37	1

*Данные [8].

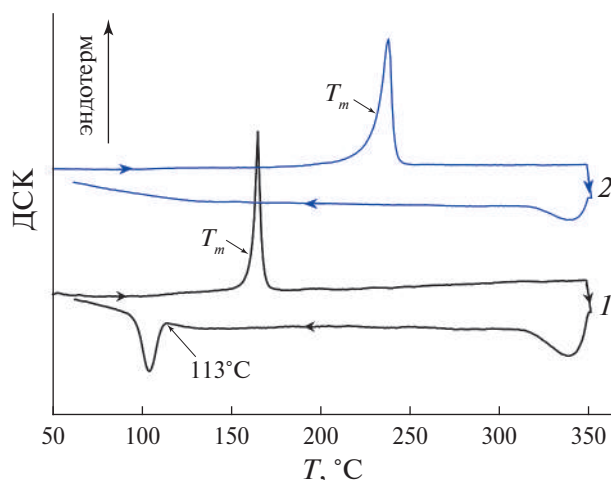


Рис. 2. Кривые ДСК для Нех-Ph-Ху-ВТД (1) и Ph-Ху-ВТД (2).

кристаллизация не наблюдается и, по всей видимости, вещество переходит в стеклообразное состояние [8]. Таким образом, расплав Ph-Ху-ВТД характеризуется более высокой вязкостью, которая существенно затрудняет кристаллизацию вещества. Повышенная вязкость расплава Ph-Ху-ВТД, предположительно, может быть вызвана наличием ассоциации молекул в жидком состоянии и перестройке ближнего порядка с образованием “антикристаллических” кластеров [18], в пользу чего может свидетельствовать более высокая, чем у Нех-Ph-Ху-ВТД, молярная энтальпия плавления ΔH_m (табл. 1), характеризующая степень структурной реорганизации молекул при фазовом превращении. Подытоживая сказанное, можно заключить, что концевые *n*-гексильные заместители в молекулах Нех-Ph-Ху-ВТД при охлаждении расплава для кристаллизации выполняют роль благоприятного фактора молекулярной структуры.

Термогравиметрический анализ показал, что при нагреве соединений до 350°C потеря массы для Нех-Ph-Ху-ВТД и Ph-Ху-ВТД не превышает 1 и 5% соответственно (табл. 1). Таким образом, добавление концевых *n*-гексильных заместителей повышает устойчивость жидкой фазы к испарению.

Рост кристаллов. Кристаллы Ph-Ху-ВТД получали из ТГФ, в котором растворимость более чем в 100 раз выше, чем в гексане [8]. На рис. 3а представлена фотография кристаллов Ph-Ху-ВТД, полученных при медленном упаривании раствора с начальной концентрацией 2 г/л. В результате появлялись бесформенные поликристаллические агрегаты бирюзового цвета длиной до 3 мм. Под УФ-освещением кристаллы хорошо флуоресцируют голубым свечением (рис. 3б).

Для выращивания кристаллов Нех-Ph-Ху-ВТД использовали *n*-гексан с начальной концентрацией в растворе 4.5 г/л. В течение 7 сут были получены пластинчатые, зачастую хорошо ограненные кристаллы длиной до 5 мм и толщиной до 200 мкм (рис. 4а). Габитус кристаллов Нех-Ph-Ху-ВТД небольших размеров (≤ 1 мм), как правило, в виде шестиугольной пластинки с внутренними углами 113° и 123°–124° (рис. 4б). При УФ-освещении кристаллы сильно люминесцируют голубым свечением по краям и на дефектах (рис. 4в). В центре на поверхности развитой грани кристаллов наблюдается вицинальный холмик роста в форме пирамиды, задающий характерную ступенчатую поверхностную микроморфологию (рис. 4г).

Структура кристаллов. Основные кристаллографические параметры, данные эксперимента и результаты уточнения структуры кристаллов Нех-Ph-Ху-ВТД приведены в табл. 2. Информация об исследованной структуре депонирована в

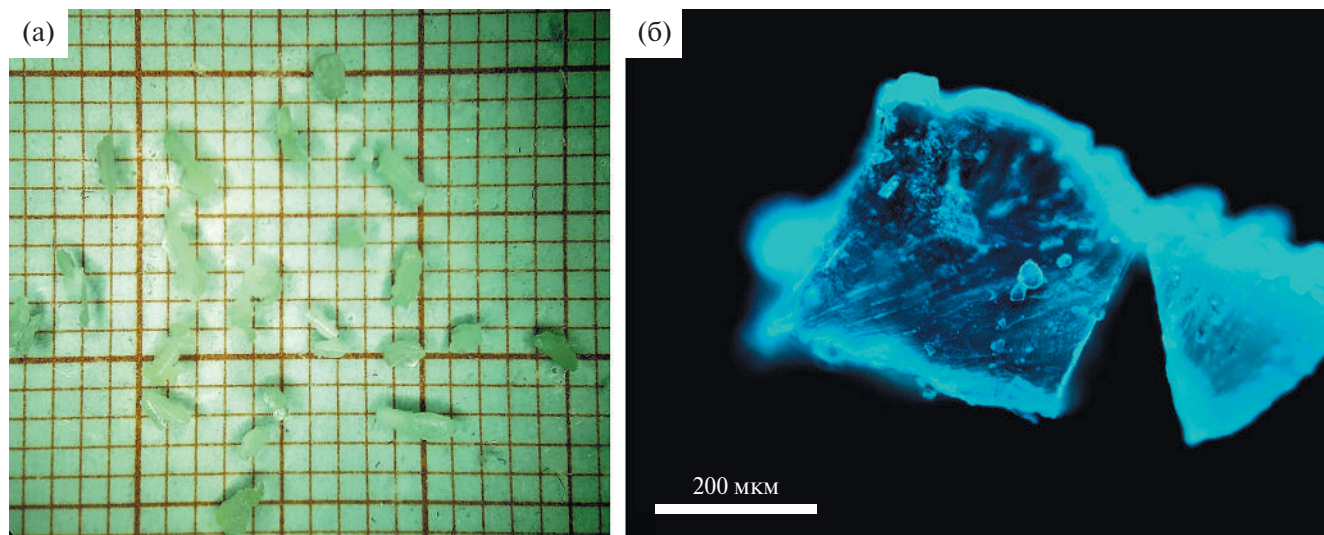


Рис. 3. Кристаллы Ph-Ху-ВТД: на миллиметровой бумаге (а) и люминесцентное изображение кристаллического агрегата (б).

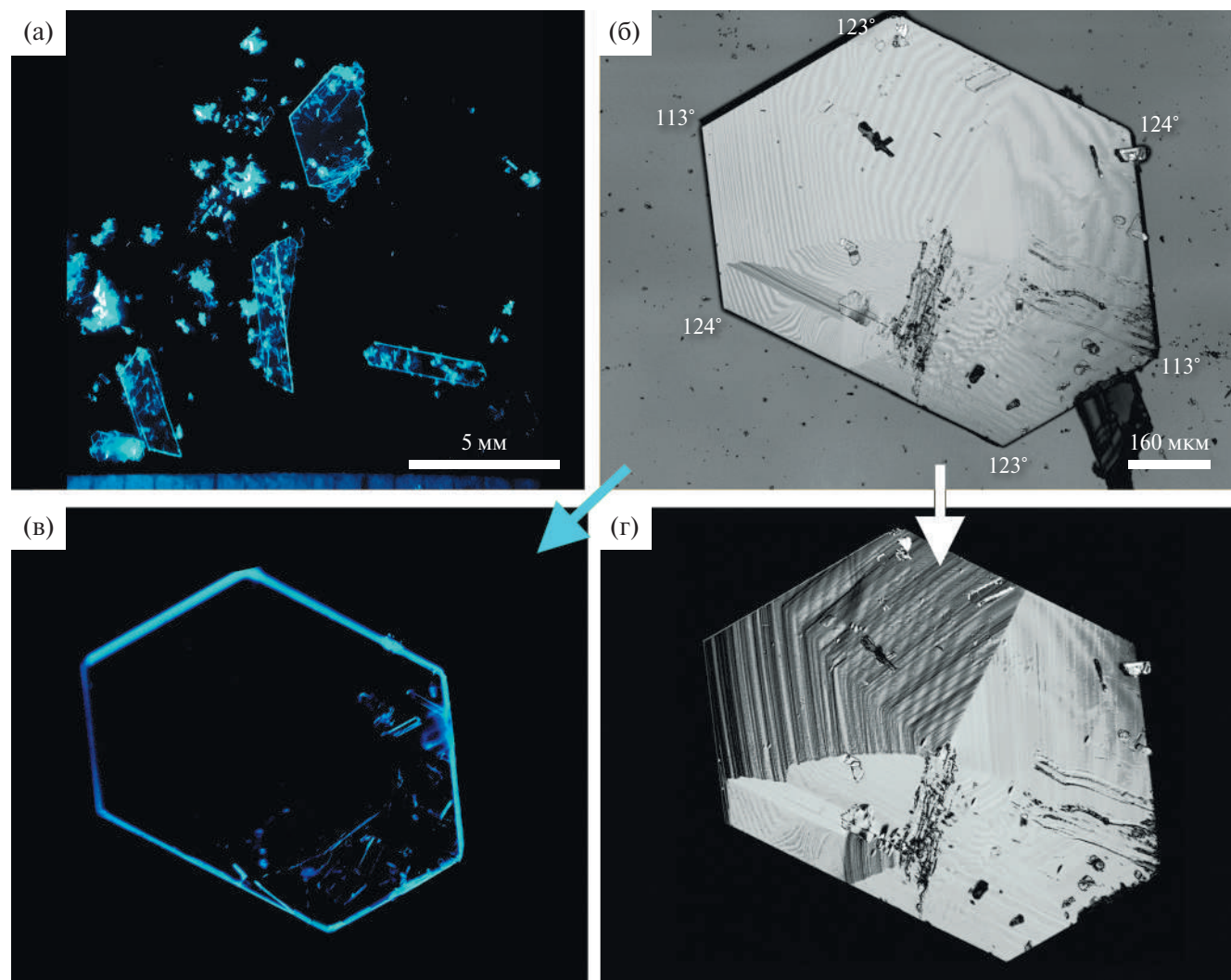


Рис. 4. Кристаллы Hex-Ph-Xu-BTD: под УФ-освещением (а), конфокальное изображение ограненного кристалла (б) и его изображения в люминесцентном режиме (в) и в режиме дифференциально-интерференционного контраста (г).

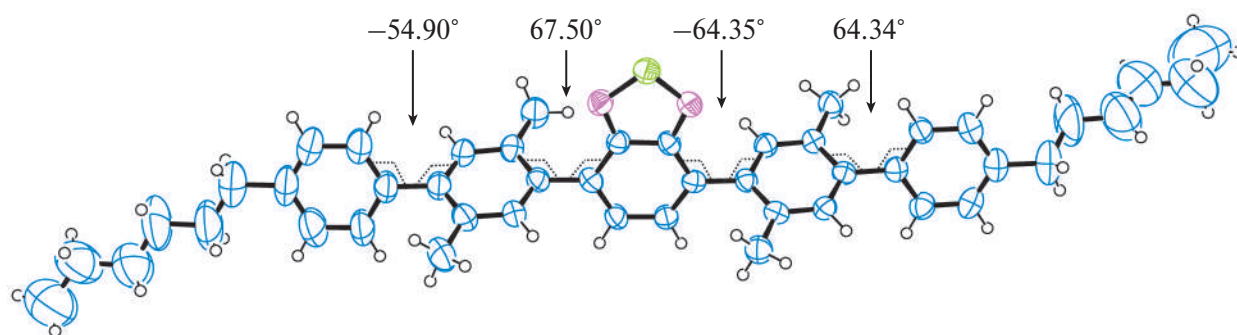


Рис. 5. Конформация молекулы Hex-Ph-Xu-BTD в ORTEP-представлении с указанием торсионных углов между сопряженными группами (тепловые эллипсоиды с вероятностью на уровне 50%).

Кембриджском банке данных органических структур (CCDC № 2361894).

В асимметричном блоке элементарной ячейки кристалла Hex-Ph-Xu-BTD находится одна молекула, ее конформация представлена на рис. 5.

В кристалле молекулы асимметричны (точечная группа C_1). Как и ожидалось, за счет отталкивания между атомами водорода в метильных заместителях и атомами фрагментов, непосредственно с ними не связанных, группы *пара*-ксилола значительно

Таблица 2. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения структуры кристаллов Нех-Ph-Ху-BTD

Химическая формула	$C_{46}H_{52}N_2S$
Сингония, пр. гр., Z	Моноклинная, $P2_1/c$, 4
T , °C	20
a , b , c , Å	31.9145(5), 6.3864(2), 19.4588(7)
β , град	95.953(2)
V_0 , Å ³	3944.7(2)
D_x , г/см ³	1.111
Излучение; λ , Å	MoK α ; 0.71073
μ , мм ⁻¹	0.115
Дифрактометр	XtaLAB Synergy R
Тип сканирования	ω
Учет поглощения	0.500, 1.000
T_{min} , T_{max}	
φ_{max} , град	40.70
Пределы h , k , l	$-57 \leq h \leq 57$, $-9 \leq k \leq 10$, $-35 \leq l \leq 34$
Число отражений: измеренных/независимых, $R_{\text{ср}}/I > 3\sigma(I)$	311147/ 5629, 0.26/ 3241
Метод уточнения	МНК по F
Число уточняемых параметров	442
$R(F)/wR(F)$	0.0579/0.0569
S	1.92
$\Delta\rho_{min}/\Delta\rho_{max}$, э/Å ³	-0.21/0.21

выкручены – торсионные углы на уровне 64°–67°. Внешние фенильные группы относительно кислотных фрагментов также сильно развернуты – торсионные углы между ними на уровне 55°–65° (рис. 5). В молекулах отмечается уширение тепловых эллипсоидов атомов углерода в концевых *n*-гексильных заместителях, что указывает на более высокую амплитуду колебаний атомов в данных позициях.

Структура кристаллов Нех-Ph-Ху-BTD слоистая, сформированная в виде стопки плотнейших слоев толщиной 3.174 нм, ориентированных параллельно плоскости (100) (рис. 6а). Такой способ упаковки молекул объясняет 2D-анизотропный характер роста кристаллов (рис. 4). Плотнейшие слои состоят из направленных вдоль оси *b* плотных рядов трансляционно эквивалентных молекул (рис. 6б). Внутри плотнейшего слоя соседние ряды молекул, направленные вдоль [010], смещены друг относительно друга по оси *a* на расстояние длины концевой *n*-гексильной группы (рис. 6а, 6б). Данные молекулярные ряды можно сгруппировать

попарно относительно общего для них центра симметрии (рис. 6в). Таким образом, внутри плотнейшего слоя имеет место чередование пар рядов трансляционно эквивалентных молекул с той или иной пространственной ориентацией плоскости центрального BTD-фрагмента ((2 3 12) и (2 $\bar{3}$ 12)).

Из-за сложной упаковки молекул поверхность плотнейших монослоев, сформированная концевыми *n*-гексильными группами, имеет специфический рельеф со структурой ориентированных в направлении [010] с периодом *c*/2 каналов глубиной ~0.75 нм (рис. 6а). Можно предположить, что наличие такой поверхностной текстуры облегчает послойный рост кристаллов за счет эффекта комплементарного сцепления соседних слоев.

Между соседними молекулами в кристалле кратчайшие контакты обеспечиваются посредством боковых групп метильных заместителей. Между ближайшими молекулами внутри плотных рядов [010] осуществляются кратчайшие C–H $\cdots$ π-контакты (C17 $\cdots$ H2c30, 2.882 Å), а между молекулами в смежных рядах [010] наиболее короткие H $\cdots$ H-контакты (H1c17 $\cdots$ H3c24, 2.317 Å) (рис. 6б, 6в). Таким образом, наличие боковых метильных заместителей в составе молекулы Нех-Ph-Ху-BTD служит разрыхляющим фактором для упаковки молекул внутри плотнейших слоев.

Опираясь на результаты монокристалльного рентгеноструктурного анализа, при сопоставлении углов между гранями в реальном кристалле (рис. 4б) и в идеальном образе, построенном на фрагменте плотнейшего монослоя, представленном на рис. 7а, можно заключить, что форма плоских кристаллов определяется развитой гранью (100) и набором боковых граней (012), (010) и (01 $\bar{2}$), из которых грань (010) вырождается. Для сравнения на рис. 7б представлена программная реконструкция морфологии кристалла Нех-Ph-Ху-BTD, выполненная с помощью WinXMorphy [19].

Рентгеновская порошковая дифрактограмма для Ph-Ху-BTD, подтверждающая кристалличность образуемой в растворе фазы, представлена на рис. 8 (кривая 1). Для сравнения приведена порошковая дифрактограмма для Нех-Ph-Ху-BTD (кривая 2), реконструированная по результатам монокристалльного эксперимента. Как видно, картины рентгеновской дифракции для кристаллов исследуемых соединений в целом существенно различаются. Для кристаллов Ph-Ху-BTD отмечается наличие двух интенсивных пиков при 5.1° и 14.0°. Из условия Вульфа–Брэгга для первого и второго максимумов межплоскостные расстояния соответственно $d_{5.1^\circ} = 1.75$ и $d_{14.0^\circ} = 0.63$ нм. Длина молекулы Ph-Ху-BTD ~2.2 нм. Если предположить, что наиболее интенсивный пик при 5.1° есть результат дифракционного отражения от слоев с плотнейшей упаковкой молекул, тогда к плоскости

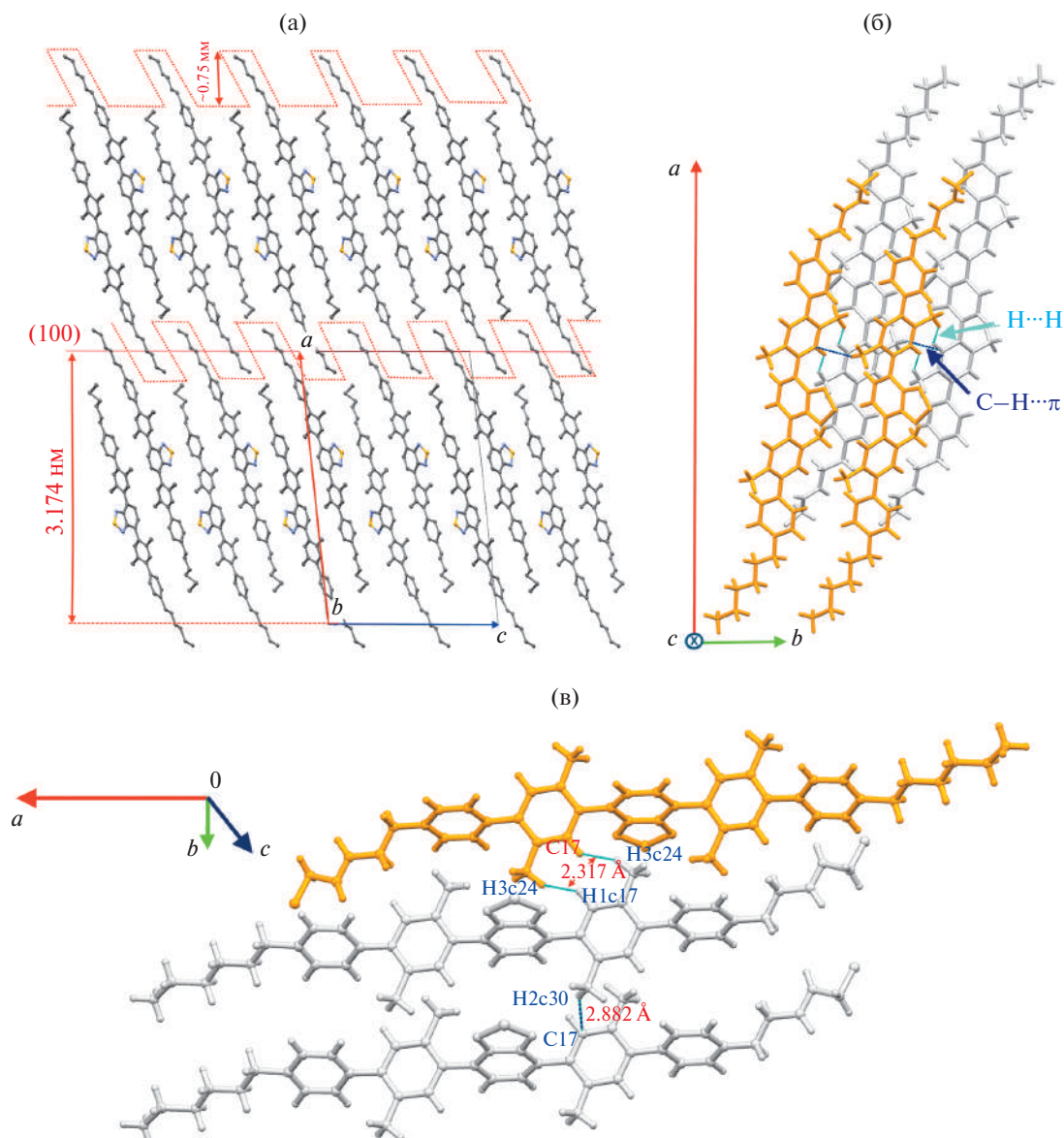


Рис. 6. Структура кристаллов Hex-Ph-Xy-BTD: проекция структуры на плоскость (010) (а), проекция молекул в смежных плотнейших рядах на плоскость (001) с указанием кратчайших $H \cdots H$ - и $C-H \cdots \pi$ -контактов (б), схема кратчайших контактов между ближайшими соседями (в).

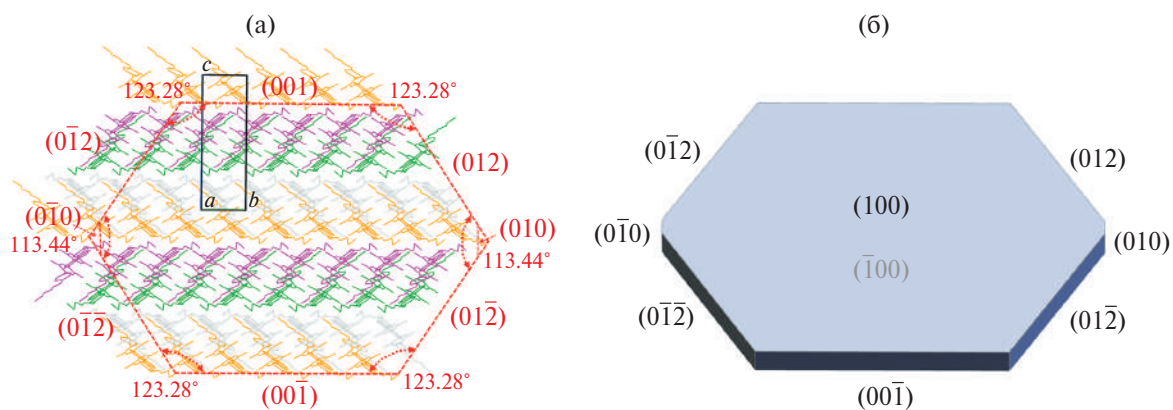


Рис. 7. Элемент кристаллического монослоя в ориентации плоскости (100) (а) и программная реконструкция габитуса кристалла Hex-Ph-Xy-BTD (б).

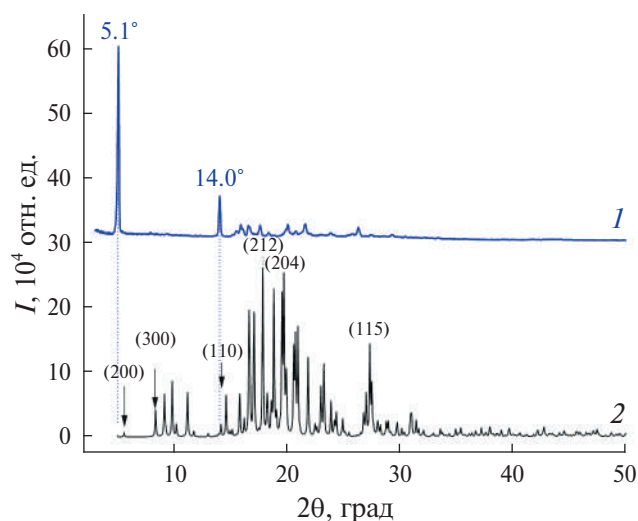


Рис. 8. Рентгеновские порошковые дифрактограммы для Ph-Ху-BTD (1) и Нех-Ph-Ху-BTD (2).

данных монослоев молекулы Ph-Ху-BTD могут быть ориентированы под наклоном 53° . Отметим, что в кристалле Нех-Ph-Ху-BTD положение дифракционного максимума при 14.1° соответствует плоскости (110). В ориентации данной плоскости межплоскостное расстояние $d_{110} = 0.625$ нм, что приблизительно соответствует дистанции между центрами молекул в направлении плотных рядов [010]. Можно предположить, что дифракционной максимум при $2\theta = 14.0^\circ$ в кристалле Ph-Ху-BTD может быть связан с похожей структурной организацией плотнейших слоев.

Абсорбционно-флуоресцентные свойства растворов и кристаллов. Спектры поглощения и флуоресценции растворов и кристаллов соединений Ph-Ху-BTD и Нех-Ph-Ху-BTD представлены на рис. 9. Основные фотофизические характеристики

(значения коэффициентов молярной экстинкции, квантовый выход и время жизни флуоресценции) приведены в табл. 3. В интервале длин волн 285–450 нм спектры поглощения растворов соединений Ph-Ху-BTD и Нех-Ph-Ху-BTD в ТГФ состоят из двух полос: структурной и бесструктурной. Длинноволновая бесструктурная полоса имеет максимум при длине волны 364 нм ($\epsilon_{\max} = 9500$ л·моль $^{-1}$ ·см $^{-1}$) у Ph-Ху-BTD и 366 нм ($\epsilon_{\max} = 9800$ л·моль $^{-1}$ ·см $^{-1}$) у Нех-Ph-Ху-BTD. Коротковолновая структурная полоса имеет максимум при длине волны 316 нм в спектре поглощения как Ph-Ху-BTD, так и Нех-Ph-Ху-BTD. Коэффициенты молярной экстинкции $\epsilon_{\max}$ на длине волны 316 нм составляют 13400 л·моль $^{-1}$ ·см $^{-1}$ (Ph-Ху-BTD) и 13100 л·моль $^{-1}$ ·см $^{-1}$ (Нех-Ph-Ху-BTD). Таким образом, введение *n*-гексильного заместителя оказывает крайне незначительное влияние на спектр поглощения раствора и абсорбционные характеристики Нех-Ph-Ху-BTD в ТГФ.

Спектры флуоресценции растворов состоят из одной широкой бесструктурной полосы с максимумом при длине волны 475 нм (Ph-Ху-BTD) и 479 нм (Нех-Ph-Ху-BTD). Форма спектров флуоресценции соединений практически одинаковая (рис. 9). В растворе квантовый выход флуоресценции Ph-Ху-BTD составляет 91%, Нех-Ph-Ху-BTD – 93%. Время жизни флуоресценции 7.8 нс (Ph-Ху-BTD) и 7.3 нс (Нех-Ph-Ху-BTD). Таким образом, введение *n*-гексильного заместителя также незначительно влияет на спектр флуоресценции раствора и флуоресцентные характеристики Нех-Ph-Ху-BTD в ТГФ.

Спектры поглощения тонких кристаллических пленок на основе соединений Ph-Ху-BTD и Нех-Ph-Ху-BTD представлены на рис. 9. Как и спектры поглощения растворов, они имеют две полосы (структурную и бесструктурную) в интервале длин

Таблица 3. Фотофизические свойства соединений в растворе ТГФ и в поликристаллической пленке

Показатель	Ph-Ху-BTD		Нех-Ph-Ху-BTD	
	ТГФ	кристаллы	ТГФ	кристаллы
$\lambda_{\max}^{abs}$, нм	316/364	318/369	316/366	321/372
$\epsilon_{\max}$, М $^{-1}$ см $^{-1}$	13400/9500		13100/9800	
$\lambda_{\max}^{fluor}$, нм	475	457	479	458
QY, %	91	88	93	89
τ , нс	7.8	5.9	7.3	5.7
k_r , нс $^{-1}$	0.117	0.149	0.127	0.156
k_{nr} , нс $^{-1}$	0.012		0.010	
0–0-переход, см $^{-1}$	24100	23800*	23700	23600*
Сдвиг Стокса, см $^{-1}$	6400	3200*	6450	3000*

*Для кристаллов положение 0–0-перехода и величина сдвига Стокса рассчитаны для спектров центров флуоресценции.

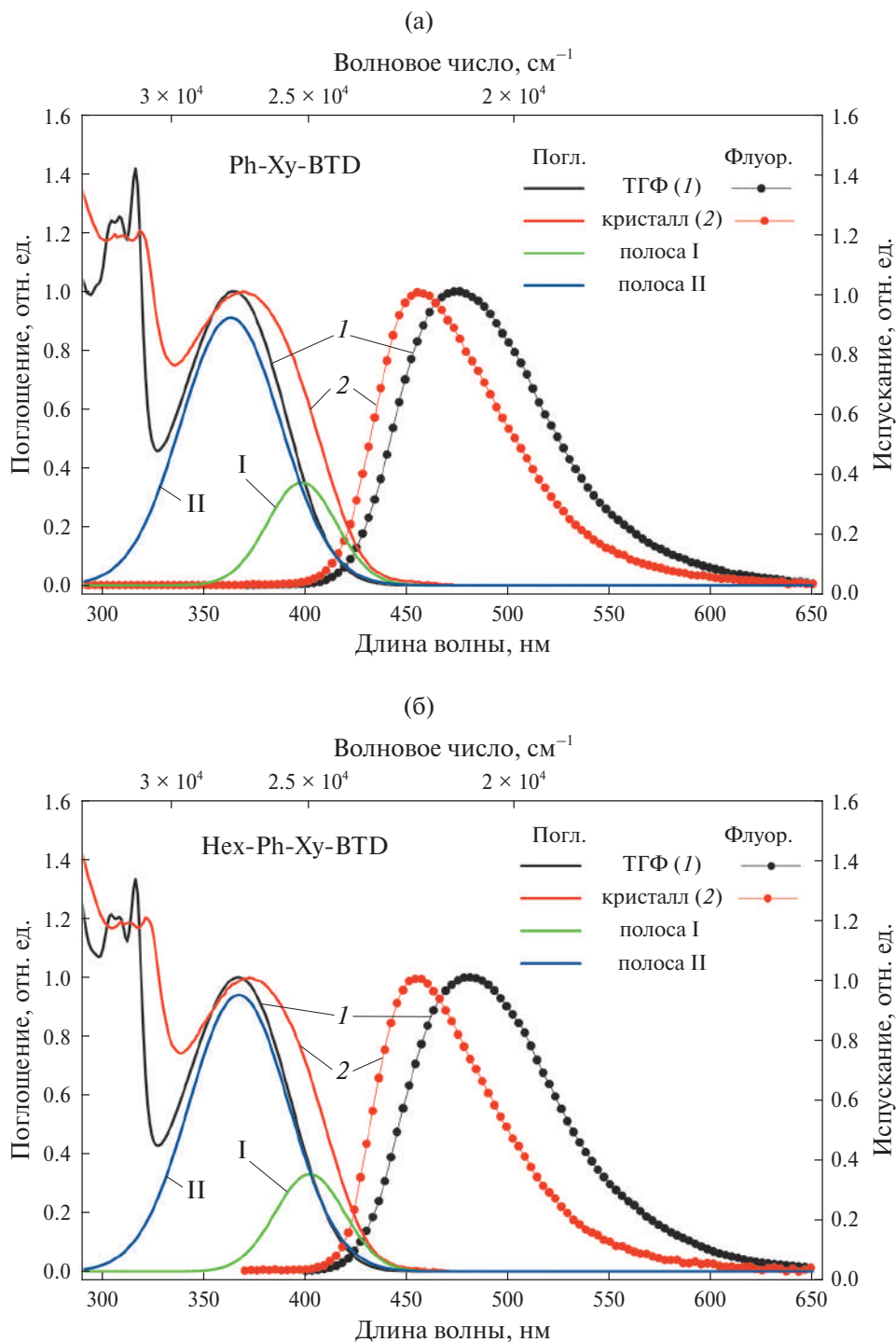


Рис. 9. Нормированные спектры поглощения и флуоресценции Ph-Xy-BTD (а) и Hex-Ph-Xy-BTD (б) в растворе ТГФ и в тонкой поликристаллической пленке (без реабсорбции). Выделение полосы поглощения центров флуоресценции (полоса I) в тонкой поликристаллической пленке. Возбуждение осуществлялось в длинноволновом максимуме поглощения.

волн 285–450 нм. Бесструктурная полоса имеет максимум при длине волны 369 нм (Ph-Xy-BTD) и 372 нм (Hex-Ph-Xy-BTD). Структурная полоса имеет максимум при длине волны 318 нм (Ph-Xy-BTD) и 321 нм (Hex-Ph-Xy-BTD). Спектры поглощения

кристаллов на основе соединений Ph-Xy-BTD и Hex-Ph-Xy-BTD смещены по отношению к спектрам поглощения растворов в сторону меньших частот на 200–500 см^{-1} и сходны со спектрами поглощения соединений в ТГФ. Введение *n*-гексильного

заместителя мало влияет на спектры поглощения кристаллов, как и на спектры поглощения растворов. Следовательно, конформации сопряженных ядер молекул Ph-Ху-BTD и Hex-Ph-Ху-BTD в кристаллах весьма близки.

Длинноволновые полосы поглощения кристаллов существенно уширены по сравнению с соответствующими полосами поглощения растворов. Каждую из них можно представить в виде суммы двух полос поглощения гауссовой формы: интенсивной

коротковолновой — полоса II и слабой длинноволновой — полоса I (рис. 9). Интенсивная полоса II имеет максимум при длине волны 363 нм (Ph-Ху-BTD) и 367 нм (Hex-Ph-Ху-BTD). По положению максимума и спектральной ширине полоса II соответствует длинноволновой полосе в спектрах поглощения растворов соединений Ph-Ху-BTD и Hex-Ph-Ху-BTD в ТГФ (табл. 3). Вероятно, она относится к поглощению света молекулами, конформация которых в кристаллической ячейке является

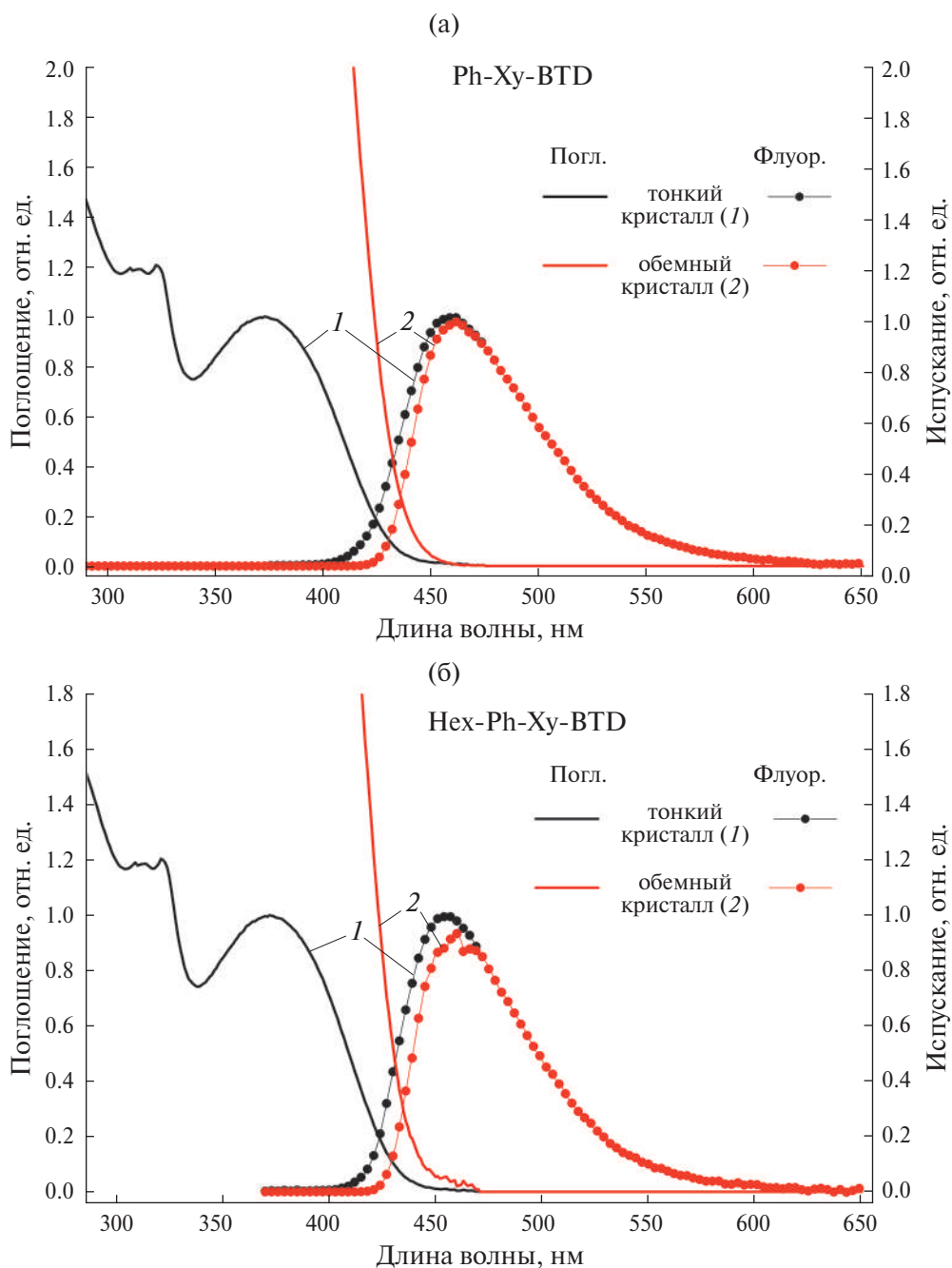


Рис. 10. Нормированные спектры поглощения и флуоресценции Ph-Ху-BTD (а) и Hex-Ph-Ху-BTD (б) тонкого (1) и объемного (2) кристаллов. Возбуждение осуществлялось в длинноволновом максимуме поглощения.

основной и сходна со средней конформацией молекул Ph-Ху-BTD и Нех-Ph-Ху-BTD в ТГФ. Слабая длинноволновая полоса имеет максимум при длине волны 398 нм (Ph-Ху-BTD) и 402 нм (Нех-Ph-Ху-BTD). Эта полоса ответственна за поглощение света молекулами с более плоской конформацией, которые служат центрами флуоресценции кристаллов. Вследствие этого для вычисления значений сдвига Стокса используются положения максимумов полосы I. Доля полосы I в суммарной интенсивности длинноволновых полос поглощения кристаллов не превышает 20%.

Спектры флуоресценции (рис. 9) получены для тонких кристаллических пленок. Они совпадают со спектрами объемных кристаллов с точностью до коротковолнового фронта полосы флуоресценции (рис. 10). В спектрах флуоресценции объемных кристаллов исследуемых соединений (рис. 10) этот участок отсутствует вследствие реабсорбции. Положения максимумов спектров флуоресценции кристаллов на основе соединений Ph-Ху-BTD и Нех-Ph-Ху-BTD совпадают с точностью до погрешности их определения (457, 458 нм, табл. 3). По отношению к спектрам флуоресценции растворов спектры флуоресценции кристаллов незначительно смещены в область больших частот (на 830, 960 см^{-1}). Спектры поглощения кристаллов, как отмечено выше, смещены по отношению к спектрам поглощения растворов в сторону меньших частот. Вследствие разнонаправленных смещений спектров поглощения и флуоресценции величина сдвига Стокса в кристаллах в 2 раза меньше, чем в растворах (табл. 3). Квантовый выход флуоресценции кристалла Ph-Ху-BTD составляет 88%, Нех-Ph-Ху-BTD – 89%. Время жизни флуоресценции 5.9 нс (Ph-Ху-BTD) и 5.7 нс (Нех-Ph-Ху-BTD). Таким образом, введение *n*-гексильного заместителя не приводит к существенной разнице между абсорбционно-флуоресцентными характеристиками кристаллов на основе соединений Ph-Ху-BTD и Нех-Ph-Ху-BTD.

Итак, введение *n*-гексильного заместителя не привело к появлению существенных различий между абсорбционными и флуоресцентными характеристиками молекул Ph-Ху-BTD и Нех-Ph-Ху-BTD как в ТГФ, так и кристаллах (рис. 9, табл. 3). Более того, абсорбционные и флуоресцентные характеристики растворов и кристаллов близки между собой. Причина такой стабильности абсорбционных и флуоресцентных характеристик кроется в наличии боковых метильных заместителей. Взаимное отталкивание атомов боковых метильных групп и атомов непосредственно с ними не связанных фрагментов (фениленовых и бензотионадиазольного) таково, что для изменения торсионных углов между фрагментами требуется очень большая энергия. То есть боковые метильные группы стабилизируют конформацию сопряженного ядра.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что добавление концевых *n*-гексильных заместителей в состав молекулы Ph-Ху-BTD приводит к увеличению молярной растворимости в гексане в 18.5 раза, снижению температуры плавления более чем на 60°C и повышению устойчивости жидкой фазы к испарению. Наблюдаются существенные различия в фазовом поведении: если при охлаждении расплава для Ph-Ху-BTD наблюдается склонность к стеклованию, то Нех-Ph-Ху-BTD стабильно кристаллизуется. Значительно различаются исследуемые соединения по характеру кристаллизации из растворов. В случае Ph-Ху-BTD из раствора выделяются поликристаллические агрегаты, что, вероятно, указывает на наличие в молекулярном строении факторов, нарушающих дальнейшее упорядочение при формировании кристаллов. Наличие *n*-гексильных концевых групп в составе молекул Нех-Ph-Ху-BTD кардинально изменяет картину кристаллизации в лучшую сторону. Из растворов в гексане удалось получить плоские ограненные монокристаллы Нех-Ph-Ху-BTD длиной до 5 мм. Структура кристаллов Нех-Ph-Ху-BTD установлена в моноклинной системе в пр. гр. $P2_1/c$ ($Z = 4$). Кристаллы Нех-Ph-Ху-BTD имеют слоистую структуру, характеризующуюся наличием плотноупакованных слоев в ориентации плоскости (100), при этом межслоевое пространство заполнено концевыми алкильными группами. Развернутое положение *пара*-ксилольных групп приводит к отдалению друг от друга центров ближайших молекул, значительно ослабляя нековалентные взаимодействия между их сопряженными ядрами.

Установлено, что наличие концевых *n*-гексильных заместителей не приводит к существенному различию между абсорбционно-флуоресцентными свойствами Нех-Ph-Ху-BTD и Ph-Ху-BTD. Причем абсорбционные и флуоресцентные характеристики этих молекул весьма незначительно меняются при переходе от молекулярного раствора к кристаллической фазе. Основной причиной высокой стабильности абсорбционно-флуоресцентных свойств является наличие у молекул Нех-Ph-Ху-BTD и Ph-Ху-BTD боковых метильных заместителей. Благодаря метильным заместителям взаимное расположение сопряженных фрагментов (Ph, Ху, BTD) стабилизировано настолько, что даже сравнительно сильное межмолекулярное взаимодействие (в кристалле) не способно существенным образом изменить конформацию молекул.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 22-13-00255) с использованием научного оборудования ЦКП “Структурная диагностика материалов” Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ “Курчатовский институт” и ЦКП “Центр исследования полимеров” ИСПМ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Skorotetsky M.S., Krivtsova E.D., Borshchev O.V. et al. // Dye. Pigment. 2018. V. 155. P. 284. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.03.043>
2. Taylor D., Malcomson T., Zhakeyev A. et al. // Org. Chem. Front. 2022. V. 9. P. 5473. <https://doi.org/10.1039/d2qo01316a>
3. Kostyuchenko A.S., Uliankin E.B., Stasyuk A.J. et al. // J. Org. Chem. 2023. V. 88. P. 5875. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.3c00286>
4. Kono T., Kumaki D., Nishida J.I. // Chem. Mater. 2007. V. 19. P. 1218. <https://doi.org/10.1021/cm062889+>
5. Bei Q., Zhang B., Wang K. et al. // Chinese Chem. Lett. 2024. V. 35. P. 108438. <https://doi.org/10.1016/j.ccl.2023.108438>
6. Bhagyanath P.K., Angela M., Asit H. // Mater. Adv. 2024. V. 5. P. 3323. <https://doi.org/10.1039/d4ma00068d>
7. Postnikov V.A., Sorokina N.I., Kulishov A.A. et al. // ACS Omega. 2024. V. 9. P. 14932. <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c08543>
8. Surin N.M., Svidchenko E.A., Skorotetskii M.S. et al. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2024. V. 98. P. 448. <https://doi.org/10.1134/S0036024424030294>
9. Постников В.А., Юрасик Г.А., Кулишов А.А. и др. // Кристаллография. 2021. Т. 66. С. 967. <https://doi.org/10.31857/s0023476121060266>
10. Sonntag M., Strohrriegl P. // Tetrahedron Lett. 2006. V. 47. P. 8313. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2006.09.089>
11. Постников В.А., Сорокина Н.И., Кулишов А.А. и др. // Кристаллография. 2023. Т. 68. С. 120. <https://doi.org/10.31857/S0023476123010228>
12. Postnikov V.A., Sorokina N.I., Kulishov A.A. et al. // Acta Cryst. B. 2019. V. 75. P. 1076. <https://doi.org/10.1107/S2052520619012484>
13. Rigaku Oxford Diffraction. CrysAlisPro Software System: 1.171.39.46. Rigaku Corporation, Oxford, UK, 2018.
14. Petríček V., Dušek M., Palatinus L. // Z. Kristallogr. 2014. V. 229. P. 345. <https://doi.org/10.1515/zkri-2014-1737>
15. Palatinus L. // Acta Cryst. A. 2004. V. 60. P. 604. <https://doi.org/10.1107/S0108767304022433>
16. Demas J.N., Crosby G.A. // J. Phys. Chem. 1971. V. 75. P. 991. <https://doi.org/10.1021/j100678a001>
17. Berlman I.B. Handbook of fluorescence spectra of Aromatic Molecules. 2d ed. N.Y.; London: Academic Press, 1971. 473 p.
18. Уббелоде А.Р. Расплавленное состояние вещества. М.: Мир, 1969. 420 с.
19. Kaminsky W. // J. Appl. Cryst. 2007. V. 40. P. 382. <https://doi.org/10.1107/S0021889807003986>

CRYSTALS OF 4,7-BIS(2,5-DIMETHYL-[1,1'-BIPHENYL]-4-YL) BENZOTHIADIAZOLE AND ITS DERIVATIVE WITH TERMINAL *N*-HEXYL SUBSTITUTES: GROWTH, STRUCTURE, THERMAL AND ABSORPTION-FLUORESCENT PROPERTIES

V. A. Postnikov^{a,*}, N. I. Sorokina^a, G. A. Yurasik^a, T. A. Sorokin^a, A. A. Kulishov^a, M. S. Lyasnikova^a, V. V. Popova^b, E. A. Svidchenko^b, N. M. Surin^b, O. V. Borshchev^{b,**}

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

^bEnikolopov Institute of Synthetic Polymer Materials of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

*e-mail: postva@yandex.ru

**e-mail: borshchev@ispm.ru

Abstract. This study presents an investigation into the crystallization and absorptive-fluorescent properties of linear conjugated molecules derived from 2,1,3-benzothiadiazole, specifically 4,7-bis(2,5-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-4-yl)benzothiadiazole (Ph-Xy-BTD) and 4,7-bis(4'-hexyl-2,5-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-4-yl)benzothiadiazole (Hex-Ph-Xy-BTD). The synthesis of a new derivative of Hex-Ph-Xy-BTD is described. It was found that the presence of terminal *n*-hexyl substituents in Hex-Ph-Xy-BTD leads to a lower melting point, increased solubility and has a positive effect on crystallization compared to Ph-Xy-BTD. Single crystals of Hex-Ph-Xy-BTD were grown from hexane solution, and their structure was elucidated using single-crystal X-ray diffraction, confirming a monoclinic system (space group $P2_1/c$, $Z = 4$). Absorption and fluorescence spectra were obtained and analyzed for solutions in tetrahydrofuran as well as for the crystals of Ph-Xy-BTD and Hex-Ph-Xy-BTD, alongside investigations of quantum yield and fluorescence lifetime.

УДК 902.2, 904, 903.25, 666.112, 543.51, 616-073.75

КОМПЛЕКСНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ САРМАТСКИХ ЗЕРКАЛ-ПОДВЕСОК

© 2024 г. А. В. Антипенко^{1,2,*}, Т. Н. Смекалова^{1,3}, А. В. Куликов^{1,2}, С. К. Фридрихсон¹,
А. Ю. Лобода³, П. В. Гурьева³, Е. С. Коваленко³, Е. Ю. Терещенко³, Е. Б. Яцишина³

¹Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского, Симферополь, Россия

²Институт археологии Крыма РАН, Симферополь, Россия

³Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

*E-mail: an.antipenko@yandex.ru

Поступила в редакцию 17.09.2024 г.

После доработки 17.09.2024 г.

Принята к публикации 27.09.2024 г.

Рассматриваются элементный состав и технология изготовления зеркал так называемого сарматского типа. Исследуемые зеркала являются случайными находками, происходящими с территории Керченского полуострова. Все три объекта относятся к зеркалам-подвескам с радиально-лучевым орнаментом, появившимся на рубеже I–II вв. н.э. и бытующим до начала III в. н.э. По результатам рентгенофлуоресцентного анализа состава сплава установлено, что зеркала выполнены из материала с одинаковыми качественными характеристиками – сплава меди, олова и свинца. Методом рентгеновской томографии уточнены детали рельефного орнамента, слабо выраженного на изделиях вследствие коррозионных процессов.

DOI: 10.31857/S0023476124060164, EDN: YGCTDA

ВВЕДЕНИЕ

Зеркала-подвески представляют собой небольшой диск (средний диаметр 4–5 см), имеющий подквадратный боковой выступ с отверстием для подвешивания [1].

Зеркала сарматского типа неоднократно привлекали внимание специалистов. Существует несколько разработанных типологий, которые учитывают морфологические и орнаментальные особенности зеркал, причем отдельным типом в них выступают зеркала-подвески с боковой петлей, распространенные на широкой территории от Поволжья до Подунавья. Одной из наиболее используемых является классификационная схема, разработанная А.М. Хазановым. В типологии А.М. Хазанова зеркала-подвески с боковой петлей обозначены как тип IX. Они встречаются с рубежа I–II вв. н.э. и до второй половины II–III в. н.э. Неорнаментированные зеркала с коническим выступом в центре А.М. Хазанов датировал в основном I–II вв. н.э. Орнаментированные зеркала-подвески с боковой петлей из Поволжья, по мнению исследователя, бытовали во II–III вв. н.э., а их появление на Боспоре относится к концу I–II в. н.э. [2]. Эта типологическая схема позже была незначительно уточнена А.С. Скрипкиным [3].

На материалах некрополя Кобякова городища В.М. Косяненко выделил морфологические и орнаментальные детали зеркал-подвесок, характерные для определенного времени. В I в. н.э. зеркала-подвески имеют четко оформленную коническую выпуклость в центре диска, выполненного из массивной пластины со скошенным наружу краем. Ручка выполнена в виде прямоугольника, иногда сужающегося к диску. Зеркала орнаментированы розетками, кругами и лучами. Во II в. н.э. у кобяковских зеркал-подвесок становится тоньше пластина диска, уменьшаются размеры ручки, коническая выпуклость становится меньше или заменяется кружочком, изменяется и декоративная схема: круги дополняются “птичьими лапками”, гаммированными знаками или квадратами. На некоторых зеркалах сохраняются лучи [4].

В работах, касающихся изучения сарматских бронзовых зеркал, основными вопросами являются: типология и классификация сарматских зеркал; хронология и проблема генезиса; характер применения и роль металлических зеркал в погребальном обряде сарматов [5]. Реже исследователи обращаются к проблеме технологии производства и используемых материалов, хотя признается перспективность этого направления для получения информации о регионе производства [6–9].

На данном этапе изученности проблемы происхождения и распространения зеркал-подвесок считается, что наиболее ранние изделия, представленные неорнаментированными находками с коническим выступом в центре, появляются в Северном Причерноморье в первой половине I в. н.э., при этом отмечается их генетическая связь с более ранними сарматскими зеркалами с ручкой-штырем. Орнаментированные изделия, появившиеся в конце I или в начале II в. н.э., существуют на протяжении II–III вв. н.э. [10]. Появление этих предметов связывают с пребыванием сарматов в Крыму [11].

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Образцы для исследования:

– фрагмент зеркала округлой формы с боковой петлей трапецевидной формы. Лицевая сторона украшена орнаментом. Размеры с учетом петли – 3.5×4.5 см, толщина диска – 0.3 см (шифр 3-1, рис. 1а);

– зеркало округлой формы с боковой петлей трапецевидной формы. Лицевая сторона украшена орнаментом из концентрических окружностей с выпуклостью в середине. Диаметр – 3.7 см, толщина диска – 0.3 см, размеры петли – 1.5×0.8 см, толщина петли 0.5 см (шифр 3-2, рис. 1б);

– зеркало округлой формы с боковой петлей трапецевидной формы. Лицевая сторона украшена орнаментом из концентрических окружностей с выпуклостью в середине. Петля обломана. Диаметр – 4.8 см, толщина диска – 0.3 см (шифр 3-3, рис. 1в).

Зеркала являются случайными находками, происходящими с территории Керченского полуострова. Все три объекта относятся к зеркалам с полусферическим выступом в центре, боковой петлей и радиально-лучевым орнаментом – вариант 3 по А.А. Труфанову. Зеркала этого варианта разделены на две подгруппы на основании сечения. Массивные зеркала, по мнению А.А. Труфанова, появляются на рубеже I–II вв. н.э. и постепенно сменяются тонкими в сечении зеркалами, которые бытуют до начала III в. н.э. [12].

Методы исследования. Элементный состав зеркал-подвесок изучали в отделе естественно-научных методов в археологии Крымского федерального университета. Измерения проводили с помощью энергодисперсионного рентгено-флуоресцентного спектрометра M1 Mistral (Bruker) с полупроводниковым кремний-дрейфовым детектором высокого разрешения (50 кэВ, мощность 50 Вт), программное обеспечение – XSpектPro. Диаметр коллиматора (изучаемая область) – 1.5 мм. Регистрацию флуоресцентного излучения проводили на воздухе, начиная с атомным номером выше 17 (Cl). Время измерения составляло 20 с. Исследование элементного состава проводили на неочищенных



Рис. 1. Зеркала-подвески с территории Керченского полуострова: а – зеркало шифр 3-1, б – зеркало шифр 3-2, в – зеркало шифр 3-3.

предметах. Предметы анализировали в двух–трех точках на лицевой и оборотной сторонах, а также на поверхности конструктивных деталей. Определяли концентрации следующих химических элементов: медь (Cu), никель (Ni), свинец (Pb), олово (Sn), цинк (Zn), железо (Fe), серебро (Ag), мышьяк (As), сурьма (Sb), марганец (Mn), золото (Au). Никеля, мышьяка и золота в сплаве зеркал не содержится в детектируемых количествах, поэтому эти элементы не внесены в результирующую таблицу.

Рентгеновскую томографию (РТ) зеркал проводили в НИЦ “Курчатовский институт” на промышленном рентгеновском томографе X5000 (NSI): для всех объектов напряжение составляло 200 кВ, ток – 300 мкА, размер фокального пятна – 60 мкм, медный фильтр толщиной 4.2 мм. Теневые проекции регистрировали позиционно-чувствительным детектором рентгеновского излучения Perkin Elmer с размером матрицы 2048×2048 пикселей, размером пикселя 200×200 мкм, динамическим диапазоном 16 бит и сцинтиллятором CsI:Tl.

Время экспозиции одной теневой проекции – 1 с, усиление – 0.25 пФ. Для зеркала 3-1 шаг поворота вокруг вертикальной оси – 0.24°, для зеркал 3-2 и 3-3 – 0.2°. Размер вокселя полученных 3D-изображений – 24 × 24 × 24 мкм. Обработку данных проводили с помощью программного пакета Volume Graphics studio 3.5 (VGS).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Данные анализа элементного состава зеркал сведены в табл. 1. По результатам работ установлено, что все три объекта выполнены из материалов с одинаковыми качественными характеристиками – оловянисто-свинцовой и свинцово-оловянистой бронз. Количественный состав зеркал различается. Наибольшее содержание олова в составе зеркала 3-1, средняя концентрация этого элемента составляет 34.5%, свинца – 8.4% (табл. 1, 1–3). Этот экземпляр, вероятно, благодаря высокому содержанию олова оказался наименее подвержен коррозии и сохранил серо-серебристый цвет поверхности, характерный для зеркальной бронзы. Использование высокооловянной бронзы обусловлено характером предмета. Зеркала должны были обладать высокой отражательной способностью, не тускнеющей со временем зеркальной поверхностью, цветом, имитирующим солнечный или лунный диск, и даже производить мелодичное звучание, поскольку зеркала могли использоваться не только в быту, но и при проведении определенных обрядов [13]. Лучше всего по физическим свойствам подходили именно оловянные бронзы, для которых характерны высокая коррозионная стойкость и значительная твердость, способность к полировке.

Содержание олова в зеркале 3-2 в среднем составляет 4.3% (максимальное значение – 9.28%), свинца 7.0% (табл. 1, 4–6). Материал зеркала 3-3 содержит 5.6% олова и 2.2% свинца. Также были

обнаружены следующие микропримеси: сурьма, цинк, железо и серебро. Подобный состав сплава характерен для недавно исследованного меото-сарматского зеркала из Восточного Закубанья [14].

Изучение зеркал-подвесок из могильников Центрального Кавказа, осуществленное Т.Б. Барцевой, демонстрирует, что они также изготовлены из сплава, содержащего медь, олово и свинец. Олово содержится в концентрациях от 3 до 30%, свинец – от 0.35 до 6.5%. В отдельных зеркалах в сплав помимо олова и свинца была введена сурьма. Согласно [15] центром производства этих зеркал, найденных в Поволжье, на Кубани и в Северном Причерноморье, является Северный Кавказ. Исследование зеркал различных типов, преимущественно происходящих из раскопок памятников Нижнего Дона и Северного Кавказа, демонстрирует, что орнаментированные зеркала-подвески содержат олово в концентрации 26–28%. В целом для изготовления миниатюрных сарматских зеркал использовали бронзы двух типов: двойные сплавы системы медь–олово и тройные, содержащие в качестве легирующей добавки свинец [16].

Отметим, что для материала зеркал важным критерием является содержание олова в сплаве, оно не должно быть больше 26% и меньше 18%. При соблюдении этих условий возможна горячаяковка оловянных бронз без предварительного гомогенизирующего отжига [17].

По данным РТ фрагмент зеркала 3-1 имеет хорошую сохранность. Толщина зеркала – от 0.4 до 1.5 мм, в зоне петли – от 1.6 до 2.8 мм. На поверхности зеркала идентифицируется слой коррозии толщиной 0.2–3 мм (рис. 2а, 1). В материале изделия наблюдаются множественные включения до 0.4 мм, сильно поглощающие рентгеновское излучение, размеры и количество которых максимальны в области петли (рис. 2а–2г, 2). В толще диска

Таблица 1. Элементный состав зеркал

№ пп	Шифр	Место измерения	Содержание элемента, мас. %						
			Cu	Zn	Fe	Ag	Pb	Sb	Sn
1	3-1	Поверхность	54.94	0.23	0.52	0.18	10.18	0.43	33.52
2		Поверхность	58.12	0.21	0.39	0.17	7.01	0.48	33.62
3		Петля	52.74	0.21	1.87	0.19	8.02	0.50	36.48
4	3-2	Поверхность	95.64	0.00	0.09	0.00	3.49	0.06	0.72
5		Поверхность	82.77	0.00	0.22	0.00	7.53	0.19	9.28
6		Петля	86.78	0.00	0.25	0.05	10.01	0.10	2.81
7	3-3	Поверхность	90.49	0.00	0.10	0.00	2.10	0.16	7.14
8		Поверхность	94.58	0.00	0.06	0.00	0.80	0.10	4.45
9		Петля	90.50	0.00	0.07	0.00	4.90	0.14	4.40
10		На месте слома	92.38	0.00	0.00	0.00	1.04	0.15	6.44

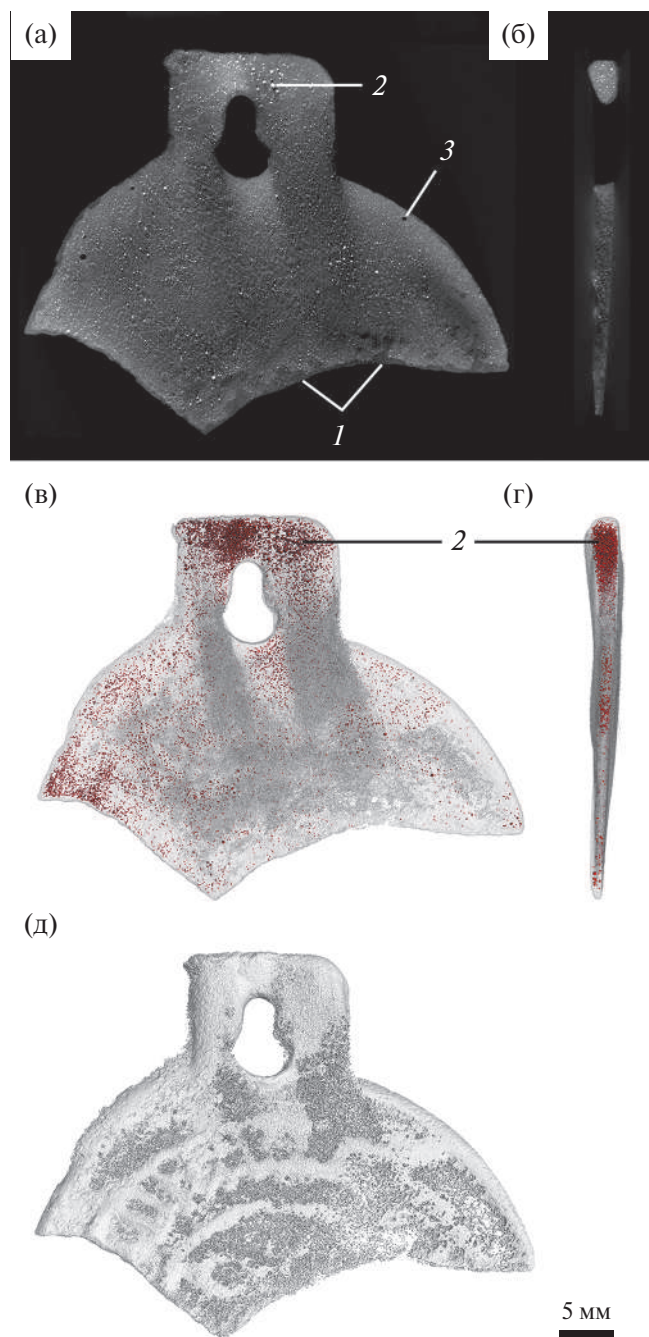


Рис. 2. Результаты рентгеновской томографии зеркала 3-1: а, б – взаимно перпендикулярные томографические сечения, близкие к центру объекта, в, г – объемная модель расположения включений, д – модель орнаментированной поверхности зеркала; 1 – слой, подвергшийся коррозии, 2 – включения в металле, сильно поглощающие рентгеновское излучение, 3 – пустоты.

регистрируются сферические пустоты диаметром до ~0.5 мм (рис. 2а, 3), характерные для метода отливки. Методом РТ уточнены детали рельефного орнамента, слабо выраженного на этом изделии (рис. 2д). По сохранившемуся фрагменту зеркала

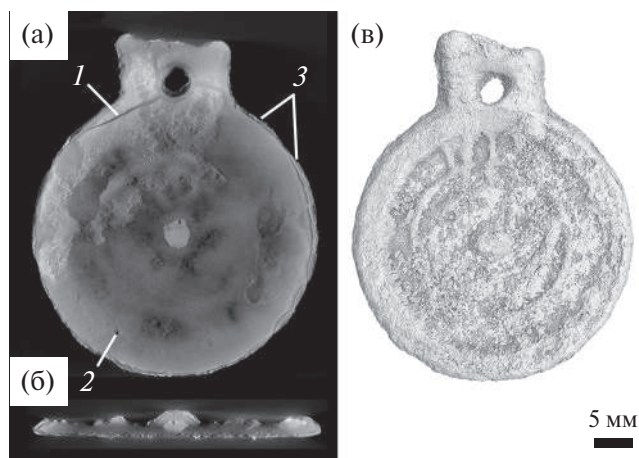


Рис. 3. Результаты рентгеновской томографии зеркала 3-3: а, б – взаимно перпендикулярные томографические сечения, близкие к центру объекта, в – модель орнаментированной поверхности зеркала; 1 – трещины, 2 – пустоты, 3 – слой, подвергшийся коррозии.

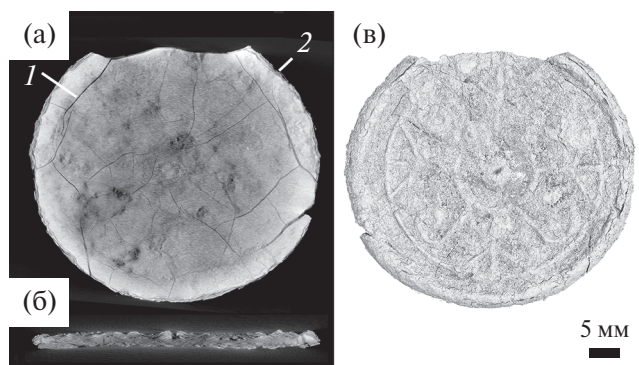


Рис. 4. Результаты рентгеновской томографии зеркала 3-3: а, б – взаимно перпендикулярные томографические сечения, близкие к центру объекта, в – модель орнаментированной поверхности зеркала; 1 – трещины, 2 – слой, подвергшийся коррозии.

с помощью программного пакета VGS оценены внешний диаметр диска, который составил ~50 мм (без учета петли), и размеры орнамента. На поверхности зеркала выявлены три концентрические окружности, диаметры которых по результатам моделирования – около 22, 26 и 38 мм. Пространство между внешней и средней окружностями заполнено радиально расходящимися лучами. Во внутренней окружности орнамент слабо выражен, идентифицировать его невозможно.

Анализ данных РТ зеркал 3-2 и 3-3 показал, что образцы подверглись значительной коррозии (рис. 3а, 3б, 3; 4а, 4б, 2). В области петли у зеркала 3-2 проходят несколько сквозных трещин (рис. 3а, 1). По данным РТ толщина зеркала – от 1.5 до 3.3 мм (в центре) с утолщением в области петли 4.7 мм. В материале металла обнаружены пустоты

неправильной формы до 0.9 мм (рис. 3а, 2). Зеркало 3-2 обладает наиболее высоким и детализированным рельефом, визуальная интерпретация которого осложнена ввиду коррозии (рис. 3а, 3б, 3). На поверхности зеркала на расстоянии ~10 и 15 мм от центра проходят две концентрические окружности, между которыми располагаются радиально расходящиеся лучи (рис. 3в).

У зеркала 3-3 наблюдается большое количество сквозных трещин (рис. 4а, 1). По данным РТ толщина зеркала — от 1.5 до 2.6 мм. В центральном выступе со стороны орнамента выявлена полость неправильной формы глубиной 1.4 мм. Так же как у зеркала 3-1, орнамент у 3-3 имеет слабовыпуклый рельеф (рис. 4б). Он представляет собой две концентрические окружности на расстоянии ~6 и 17 мм от центра, между которыми расположены радиально расходящиеся лучи и парные разнонаправленные отходящие от них линии (рис. 4в).

Зеркала позднесарматского времени отливали преимущественно из оловянной бронзы в односторонних каменных формах с плоской крышкой. Из результатов металлографического анализа зеркал, найденных на территории Тоболо-Ишимского междуречья, следует, что большинство варварских зеркал отливало по технологической схеме литье + горячая ковка + нагрев с закалкой в воде [18]. Согласно [19] повторный нагрев и закалка в воде являются заключительными операциями, обеспечивающими большую прочность изделий в процессе эксплуатации. В завершении поверхность зеркал полировалась мягким абразивным материалом [20].

Основная операция при изготовлении миниатюрных сарматских зеркал — литье в двустороннюю форму, одна сторона которой содержала орнамент, другая была плоской и соответствовала зеркальной поверхности. Характер структуры свидетельствует о медленной кристаллизации металла, т.е. о применении малотеплопроводной каменной или глиняной формы. При изготовлении зеркал-подвесок заливка металла в форму проводилась со стороны “ушка”, которое часто имеет неровное окончание, в этой же области наблюдается усадка металла [21].

Подтверждением того, что зеркала отливали в формы со слабой теплопроводностью, служат находки каменных форм при раскопках Танаиса [22, 23]. Все танаисские формы служили для отливки зеркал типа Хазанов X с петлей для подвешивания в центре, хотя орнамент на них очень близок зеркалам, исследуемым нами. Это окружности с концентрическими лучами. Отметим, что форма, обнаруженная в 2000 г., изготовлена из плотного камня, на противоположных плоскостях которого находятся негативы тыльной орнаментированной стороны зеркала. “Глубина” отливки от плоскости сторон формы 0.1 и 0.2 см, т.е. несмотря на абсолютную синхронность этих форм, они обладали

разной толщиной. Этот факт указывает на то, что разные по толщине изделия могли бытовать одновременно. Две формы из Танаиса происходят из хорошо датированных комплексов, разрушенных в середине III в. н.э. [24].

Еще одна форма для отливки зеркал происходит из раскопок Горгиппии. Находка представляет собой фрагмент (примерно четверть) каменной формы. На обеих широких сторонах фрагмента сохранились неполные секторы врезанных негативов круглых зеркал-подвесок, диаметр которых составлял ~4 см. Литейные углубления в результате воздействия расплавленного металла прокалены до черна. Оба зеркала имели аналогичный рельефный орнамент: концентрические окружности с отходящими от центра прямыми врезными лучами. Четыре луча были снабжены парными разнонаправленными завитками, образующими 3-образный знак. Четыре других луча были без завитков. На углу изделия проточен желобок, служивший, судя по всему, для скрепления формы, несущей негативы рельефной стороны зеркал, с теми ее частями, которые формировали плоскую, рабочую поверхность зеркала. Таким образом, форма была двухсторонней: к матрице, несущей с двух сторон негативы рельефных сторон изделий, прижимались еще две каменные плитки, формирующие плоскую поверхность зеркал. Несмотря на то что на дошедшем до нас фрагменте не сохранилось следов боковой петельки для подвешивания, на основании аналогий орнаменту сделан вывод, что в форме отливались рельефные зеркала-подвески, относящиеся к типу IX (“зеркала с боковым ушком”) по общей классификации А.М. Хазанова [25].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По составу сплава зеркала-подвески с территории Керченского полуострова аналогичны находкам из памятников Нижнего Дона, Северного и Центрального Кавказа. Они изготовлены из медного сплава, легированного оловом и свинцом. Только одно зеркало (3-1) можно отнести к категории высокооловянистых “белых бронз”, остальные не имеют значительных концентраций олова. Предположение о том, что местом производства этих зеркал является Северный Кавказ [26], может быть несколько скорректировано находками литейных форм в Танаисе и Горгиппии [27–29], которые указывают, что как минимум в некоторых античных городах отливали зеркала сарматских типов. Не исключено, что и на территории Боспора существовала мастерская для их изготовления.

Исследования зеркал методом рентгеновской томографии дополнили информацию о декоре и сохранности изделий. По изученному фрагменту зеркала 3-1 оценены исходный диаметр предмета и размеры основных элементов орнамента. Установлено, что зеркала 3-2 и 3-3 подверглись сильной

коррозии, кроме того, 3-3 имеет большое количество сквозных трещин, которые могут стать препятствием для реставрационных работ вплоть до полного разрушения изделия.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Российской Федерации в лице Минобрнауки России в рамках Соглашения о предоставлении из федерального бюджета гранта в форме субсидии № 075-15-2023-010 от 21.02.2023 (15.СИН.21.0024).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Абрамова М.П.* // История и культура Восточной Европы по археологическим данным. М.: Советская Россия, 1971. С. 121.
2. *Хазанов А.М.* // Советская археология. 1963. № 4. С. 65.
3. *Скрипкин А.С.* Азиатская Сарматия. Проблема хронологии и ее исторический аспект. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 1990. С. 153.
4. *Косыненко В.М.* // Историко-археологические исследования в Азове и на Нижнем Дону в 1993 году. 1994. Вып. 13. С. 46.
5. *Вагнер Е.В.* // Вестник ВолГУ. Сер. 4. История. 2012. № 1 (21). С. 168.
6. *Барцева Т.Б.* // История и культура Восточной Европы по археологическим данным. М.: Советская Россия, 1971. С. 137.
7. *Мошкова М.Г., Рындина Н.В.* // Очерки технологии древнейших производств. М.: Наука, 1975. С. 117.
8. *Равич И.Г.* // Советская археология. 1995. № 3. С. 157.
9. *Бейлин Д.В., Рукавишников И.В., Федосеев Н.Ф. и др.* // Российская археология. 2024. № 1. С. 75.
10. *Труфанов А.А.* // Древняя Таврика. Симферополь: Универсум, 2007. С. 173.
11. *Пуздровский А.Е.* Крымская Скифия II в. до н.э. – III в. н.э. Погребальные памятники. Симферополь: Бизнес-Информ, 2007. С. 153.
12. *Труфанов А.А.* // Древняя Таврика. Симферополь: Универсум, 2007. С. 177.
13. *Новичихин А.М., Смекалова Т.Н., Кокоулин А.Г.* // Проблемы истории, филологии, культуры. 2024. № 2. 75.
14. *Новичихин А.М., Смекалова Т.Н., Е.С. Коваленко и др.* // Российские нанотехнологии. 2024. Т. 19. № 5. в печати.
15. *Барцева Т.Б.* // История и культура Восточной Европы по археологическим данным. М.: Советская Россия, 1971. С. 134, 138.
16. *Равич И.Г.* // Российская археология. 1995. № 3. С. 161.
17. *Равич И.Г.* // Краткие сообщения Института археологии. 2006. Вып. 220. С. 43.
18. *Тигеева Е.В., Белоногова Л.Н.* // Вестник археологии, антропологии и этнографии. 2018. № 4 (43). С. 89.
19. *Равич И.Г.* // Художественное наследие. 1983. № 8 (38). С. 141.
20. *Тигеева Е.В., Белоногова Л.Н.* // Вестник археологии, антропологии и этнографии. 2018. № 4 (43). С. 89.
21. *Равич И.Г.* // Советская археология. 1995. № 3. С. 162.
22. *Арсеньева Т.М.* // Древности Евразии в скифо-сарматское время. М.: Наука, 1984. С. 20.
23. *Арсеньева Т.М., Форназир И.* // Проблемы истории, филологии, культуры. 2004. Вып. 14. С. 192.
24. *Арсеньева Т.М.* // Древности Евразии в скифо-сарматское время. М.: Наука, 1984. С. 20.
25. *Новичихин А.В.* // Tyragetia. Vol. XV (XXX). 2021. С. 339.
26. *Барцева Т.Б.* // История и культура Восточной Европы по археологическим данным. М.: Советская Россия, 1971. С. 138.
27. *Арсеньева Т.М.* // Древности Евразии в скифо-сарматское время. М.: Наука, 1984. С. 20.
28. *Арсеньева Т.М., Форназир И.* // Проблемы истории, филологии, культуры. 2004. Вып. 14. С. 192.
29. *Новичихин А.В.* // Tyragetia. Vol. XV (XXX). 2021. С. 339.

COMPREHENSIVE STUDIES OF SARMATIAN PENDANT MIRRORS

A. V. Antipenko^{a,b,*}, T. N. Smekalova^{a,c}, A. V. Kulikov^{a,b}, S. K. Fridrichson^a,
A. Yu. Loboda^c, P. V. Guryeva^c, E. S. Kovalenko^c, E. Yu. Tereschenko^c, E. B. Yatsishina^c

^a Vernadsky Crimean Federal University, Simferopol, 295007, Crimea, Russia

^b Institute of Crimean Archeology, Russian Academy of Sciences, Simferopol, Russia

^c National Research Centre "Kurchatov Institute", Moscow, Russia

*e-mail: an.antipenko@yandex.ru

Abstract. This study considers the elemental composition and manufacturing technology of mirrors of the so-called Sarmatian type. The examined mirrors are fortuitous discoveries originating from the territory of the Kerch Peninsula. All three objects are pendant mirrors with radial-beam ornamentation, which appeared at the turn of the 1st and 2nd centuries AD and existed until the beginning of the 3rd century AD. The results of X-ray fluorescence analysis of the alloy composition indicate that the mirrors are made of an alloy of copper, tin and lead with similar qualitative characteristics. The method of X-ray tomography clarified the details of the relief ornamentation, which was poorly expressed on the items due to corrosion.

УДК 902/904, 903.082, 738.6, 738.84, 7.032, 616-073.756.8, 537.533.35, 543.427.4, 543.442.2

АТТИЧЕСКИЕ ПОЛИХРОМНЫЕ ФИГУРНЫЕ СОСУДЫ ИЗ СОБРАНИЯ ГИМ: КОМПЛЕКСНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

© 2024 г. Д. В. Журавлев^{1,2}, Т. А. Ильина³, Е. Ю. Терещенко^{2,*}, П. В. Гурьева²,
Е. С. Коваленко², О. А. Кондратьев², Е. А. Кузьмина², Е. С. Куликова²,
А. В. Мандрыкина², Н. Б. Шалявина², Е. Б. Яцишина²

¹Государственный исторический музей, Москва, Россия

²Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

³Государственный музей изобразительных искусств им. А.С. Пушкина, Москва, Россия

*E-mail: elenatereschenko@yandex.ru

Поступила в редакцию 29.09.2024 г.

После доработки 29.09.2024 г.

Принята к публикации 02.10.2024 г.

Комплексные исследования трех фигурных аттических сосудов IV в. до н.э. из коллекции Государственного исторического музея с использованием рентгеновской томографии, крупномасштабного рентгенофлуоресцентного картирования, энергодисперсионного рентгеновского микроанализа в условиях растровой электронной микроскопии и синхротронного рентгенофазового анализа позволили детально изучить их сохранность, включая следы реставрации, технологию изготовления, идентифицировать пигменты, использованные при росписи поверхности. На основании выявленных визуально и на рентгенофлуоресцентных картах остатков пигментов предложена реконструкция полихромной росписи сосудов. Из-за плохой сохранности покрытия на поверхности двух сосудов реконструкция их возможной полихромной росписи выполнялась на основании сопоставления с известными аналогами.

DOI: 10.31857/S0023476124060172, EDN: YGCKGE

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время проводится все больше исследований, связанных с изучением полихромии античного искусства. Хорошо известно, что многие древнегреческие памятники, будь то архитектура или скульптура, керамика или терракотовые статуэтки, украшала красочная роспись с многообразием деталей и орнаментов. Пластическая объемная форма не существовала автономно, она находилась в едином взаимодействии с цветом и рисунком. Малая терракотовая пластика не была исключением — терракотовые статуэтки и фигурные сосуды покрывала деликатная полихромная роспись. Об этом свидетельствуют немногочисленные памятники, сохранившие следы своего богатого декора. Благодаря современным естественно-научным исследованиям стало возможно подробно изучить древние технологии и материалы, использовавшиеся мастерами.

Фигурные сосуды были очень популярны среди аттических изделий классического времени [1–4]. Небольшие чернолаковые фигурные лекифы, представляющие мифологические и бытовые

сцены, с полихромно декорированной лицевой стороной были типичными изделиями аттических мастеров конца V–первой половины IV в. до н.э. [5, р. 245–248; 6, р. 77–79].

В данной работе освещены результаты комплексных исследований трех фигурных чернолаковых аттических сосудов IV в. до н.э. из коллекции Государственного исторического музея (ГИМ), благодаря которым удалось детально изучить их сохранность, включая следы реставрации, технологические особенности изготовления, идентифицировать пигменты, использованные при росписи поверхности. Полученная информация позволила предложить технологию реконструкции полихромной росписи.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Лекиф (Б 305/64) с фигурным изображением женской головы в диадеме поверх пышной прически (рис. 1а), ГИМ 10244/64, Оп. Б 305/64. Аттика. 400–375 гг. до н.э. Высота сосуда — 11 см, максимальная ширина — 6.2 см, размеры основания — 5.0 × 4.2 см.



Рис. 1. Фотографии предметов: а — 1 (Б 305/64) лекиф с фигурным изображением головы в диадеме поверх пышной прически, б — 2 (Б 625/61) ойнохоя в виде сидящего ребенка, дразнящего петуха, в — 3 (Б 625/1) сосуд в виде сидящего мальчика с собачкой.

Лекиф поступил в музей в 1886 г. в составе коллекции известного собирателя и нумизмата А.М. Подшивалова, купленной за 150 рублей. Согласно музейной документации сосуд происходит из Керчи. Лекиф был описан Н.П. Сорокиной, которая атрибутировала его как изображение головы Афины [7, с. 46], и неоднократно публиковался

[8, с. 32, Кат. № 55; 9, рис. 2, 4]. Предварительная информация о естественно-научных исследованиях этого сосуда была представлена в материалах конференции “Архонт” [10].

Ойнохоя (Б 625/61) в виде сидящего ребенка, дразнящего петуха (рис. 16), ГИМ 54746/2669, Оп. Б 625/61. Аттика. 400–350 гг. до н.э. Высота

сосуда — 6.6 см, размеры основания 3.5 × 4.7 см. Горло сосуда по краям сколото.

Сосуд поступил в Исторический музей 14.01.1924 г. из расформированного незадолго до того Московского Публичного и Румянцевского музея. Сосуд был описан Н.П. Сорокиной [7, Кат. № 16] и впоследствии представлен в каталоге выставки [8, С. 32–33. Кат. № 52].

Сосуд (Б 625/1) в виде сидящего мальчика с собачкой (рис. 1в), ГИМ 54746/2609, Оп. Б 625/1. Аттика. 400–350 гг. до н.э. Высота сосуда — 7.7 см, размеры основания 7.5 × 6 см.

Более ранняя информация о месте находки этого сосуда в музее отсутствует. Этот сосуд также поступил из Московского Публичного и Румянцевского музея. Как и предыдущие сосуды, он был описан Н.П. Сорокиной [7, Кат. № 17], позднее представлен в [8, с. 27. Кат. № 33].

Отметим, что лекиф имеет наилучшую сохранность окрашенных зон на поверхности и разнообразие колорита, а у сосуда в виде сидящего мальчика с собачкой, наоборот, практически отсутствуют следы окрашивания лицевой поверхности.

Для идентификации пигментов были отобраны микропробы с поверхности сосудов, в том числе в областях с сохранившимися следами различных цветов:

- лекиф (Б 305/64): 1.0 — глиняная основа, 1.1 — черный лак, 1.2, 1.2.1 — белый пигмент/“грунт”; 1.3 — красный пигмент, 1.4 — желтый пигмент, 1.5 — голубой пигмент;
- ойнохоя (Б 625/61): 2.1 — глиняная основа; 2.2 — черный лак (спина); 2.3 — черный лак (внутренняя часть горла); 2.4 — белый пигмент/“грунт”; 2.5 — розовый пигмент;
- сосуд (Б 625/1): 3.1 — глиняная основа, 3.2 — черный лак, 3.3 — белый “грунт” (у основания лапы).

Исследования сосудов с помощью комплекса взаимодополняющих естественно-научных методов проводили в НИЦ “Курчатовский институт”.

Для анализа особенностей конструкции и сохранности сосудов использовали рентгеновскую томографию (РТ). Для идентификации состава пигментов и выявления окрашенных зон

применяли крупномасштабное рентгенофлуоресцентное (РФА) картирование распределения элементов по поверхности сосудов, растровую электронную микроскопию в сочетании с энергодисперсионным рентгеновским микроанализом (РЭМ/ЭРМ) и синхротронный рентгенофазовый анализ (РФА-СИ) микропроб пигментов. Полученные данные обобщали для реконструкции полихромной росписи лицевой поверхности сосудов.

РТ фигурных сосудов проводили на промышленном рентгеновском томографе X5000 (NSI). Теневые проекции регистрировали позиционно-чувствительным детектором рентгеновского излучения Perkin Elmer с размером матрицы 2048 × 2048 пикселей, размером пикселя 200 × 200 мкм, динамическим диапазоном 16 бит и сцинтиллятором на основе CsI:Ti. Параметры измерения сосудов приведены в табл. 1. При томографии лекифа для монохроматизации излучения применяли медный фильтр толщиной 9.5 мм, для двух других сосудов фильтр не применялся. Для визуализации трехмерной информации о строении объектов использовали программный пакет VGStudio.

РФА сосудов проводили с использованием автоматизированного рентгенофлуоресцентного спектрометра M4 Tornado (Bruker) с родиевой трубкой (ix-tube-Rh-30) и фокусирующими рентгеновскими линзами Кумахова, формирующими рентгеновский пучок диаметром 20 мкм. Ускоряющее напряжение на трубке при исследовании всех образцов составляло 50 кВ, ток — 300 мкА. Объем спектрометра вакуумировали до 20 мбар для улучшения сигнала от элементов из начала таблицы Менделеева, начиная с Na, за счет уменьшения рассеяния и поглощения на атомах воздуха. Флуоресцентные спектры регистрировались парой энергодисперсионных детекторов XFlash 430 с бериллиевыми окнами толщиной 12 мкм, чем вызвано ограничение регистрируемых легких элементов натрием.

Исследование морфологии поверхности проводили с помощью растрового электронно-ионного микроскопа Versa 3D (Thermo Fisher Scientific) в условиях низкого вакуума (30–100 Па) с использованием кольцевого детектора обратно-рассеянных электронов (CBS).

Таблица 1. Параметры рентгеновской томографии фигурных сосудов

Объект	Напряжение, кВ	Ток, мкА	Диаметр фокального пятна, мкм	Время экспозиции, с	Шаг поворота, градусов	Размер вокселя, мкм
Лекиф (Б 305/64)	410	1300	400	0.5	0.36	67 × 67 × 67
Ойнохоя (Б 625/61)	150	250	38	0.5	0.24	40 × 40 × 40
Сосуд (Б 625/1)	150	250	38	0.5	0.28	40 × 40 × 40

Исследование элементного состава выполняли методом РЭМ/ЭРМ с помощью растрового двухлучевого электронно-ионного микроскопа Helios Nanolab 600i (Thermo Fisher Scientific), оборудованного системой ЭРМ (EDAX), при ускоряющем напряжении 30 кВ в режиме высокого вакуума (10^{-4} Па). При ускоряющем напряжении 30 кВ разрешение прибора составляет 0.8 нм. Обработку спектров ЭРМ и карт распределения элементов осуществляли с помощью программного обеспечения TEAM (EDAX). Суммарное содержание обнаруженных элементов приводили к 100%, вследствие чего полученные результаты рассматривали как полуколичественные. Чувствительность метода составляет 0.1–0.5 мас. %.

Анализ минералогического состава микропроб проводили на станции “Белок/РСА” Курчатовского специализированного источника синхротронного излучения “КИСИ-Курчатов” методом РФА. Регистрацию двумерных дифрактограмм осуществляли при комнатной температуре с использованием позиционно-чувствительного детектора Rayonix SX165, располагавшегося на расстоянии 80 мм от образца перпендикулярно падающему рентгеновскому пучку. Длина волны падающего монохроматического излучения составила 0.75 Å, размер пучка — 400×400 мкм², время измерения одной дифракционной картины — 2 мин. Получаемые двумерные картины приводили к стандартному для порошковых дифрактограмм виду $I(2\theta)$ за счет азимутального интегрирования в программе Dionis. Определение фазового состава проводили с использованием базы данных PDF-4+ с помощью метода корундовых чисел.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

По томографическим данным лекиф с фигурным изображением головы подвергался реставрации (рис. 2а, 2б, 2г). Наблюдаются семь мест склейки фрагментов сосуда: два в области горлышка, четыре в районе ручки и одно в основании. Фрагменты соединены между собой менее контрастным, чем керамика, связующим. В основании лекифа наблюдается область утраты материала, заполненная реставрационным составом.

Предмет изготовлен из нескольких конструктивных элементов, соединенных между собой: тулова, горлышка, ручки и дна. Тулово сосуда состоит из двух частей, вероятно, оттиснутых в формах: лицевой и оборотной. Вдоль боковых швов тулова наблюдаются крупные вытянутые полости до 1.5 мм шириной между неплотно прижатыми частями керамики (рис. 2а, 2б, 2д, 2е, 1), а также выступы материала до 2.5 мм высотой (рис. 2в, 2е, 2). Вероятно, после соединения лицевой и оборотной частей внутренняя поверхность лекифа дорабатывалась путем наложения дополнительных кусков

керамического теста, закрывающих боковые швы. Отверстие под горлышко в верхней части тулова пробивалось снаружи, поскольку вдоль внутреннего края отверстия наблюдается загиб материала до 1.5 мм (рис. 2д, 3). Затем к отверстию присоединялось горлышко наlepом поверх тулова (рис. 2г, 2д). К горлышку путем наlepа прикреплялась и ручка, выполненная из жгута размером 6×9 мм (рис. 2г). Доработка внутренней поверхности сосуда могла быть реализована при условии открытого дна. Точный способ крепления дна к тулову установить затруднительно, поскольку эта область подвергалась реставрации (рис. 2г, 2д). Объем внутренней полости сосуда при заполнении до горлышка составляет ~34 мл.

По результатам РТ в ойнохое в виде сидящего ребенка, дразнящего петуха (рис. 3), можно выделить следующие элементы конструкции: тулово, ручку, горлышко и дно. Декоративные элементы — лепестки по бокам фигуры, волосы вокруг лица и венки — являются накладными (рис. 3а, 3ж, 3и). Тулово сосуда состоит из двух частей, лицевой и оборотной, вероятно, оттиснутых в формах. После соединения лицевой и оборотной частей внутренняя поверхность дорабатывалась путем наложения дополнительных кусков керамического теста, закрывающих боковые швы (рис. 3г–3ж, 3и, 1). В керамическом тесте горлышка наблюдаются вытянутые полости, закрученные по спирали (рис. 3б, 3в). Вероятно, горлышко было изготовлено из жгута, закрепленного на тулове и свернутого по спирали, с последующим выравниванием поверхности. Ручка выполнена из жгута размером 7.2×9.5 мм и закреплена на оборотной стороне сосуда наlepом поверх горлышка и задней стенки тулова (рис. 3б, 3е, 3з). Дно крепилось поверх нижней части тулова (рис. 3к). На некоторых участках поверхности лицевой стороны сосуда наблюдается слой толщиной 150–200 мкм, на 40–50% сильнее поглощающий рентгеновское излучение, чем керамика. На оборотной стороне сосуда дифференцируется слой толщиной ~100 мкм, на ~10% сильнее поглощающий рентгеновское излучение, чем керамика. Объем внутренней полости сосуда при заполнении до горлышка составляет ~18 мл.

Согласно данным РТ сосуд в виде сидящего мальчика с собачкой состоит из тулова и дна. На задней поверхности сосуда на уровне шеи детской фигуры присутствует скол, на место которого, предположительно, крепилась ручка наlepом поверх тулова. Тулово сосуда выполнено из двух частей: лицевой и оборотной. В областях контакта двух частей прослеживаются полости между неплотно прижатыми частями керамики и выступы материала (рис. 4а, 4ж, 1). Лицевая часть тулова вместе с постаментом, вероятно, отминалась в форму. Оборотная сторона сосуда выполнялась последовательным наложением керамических жгутов

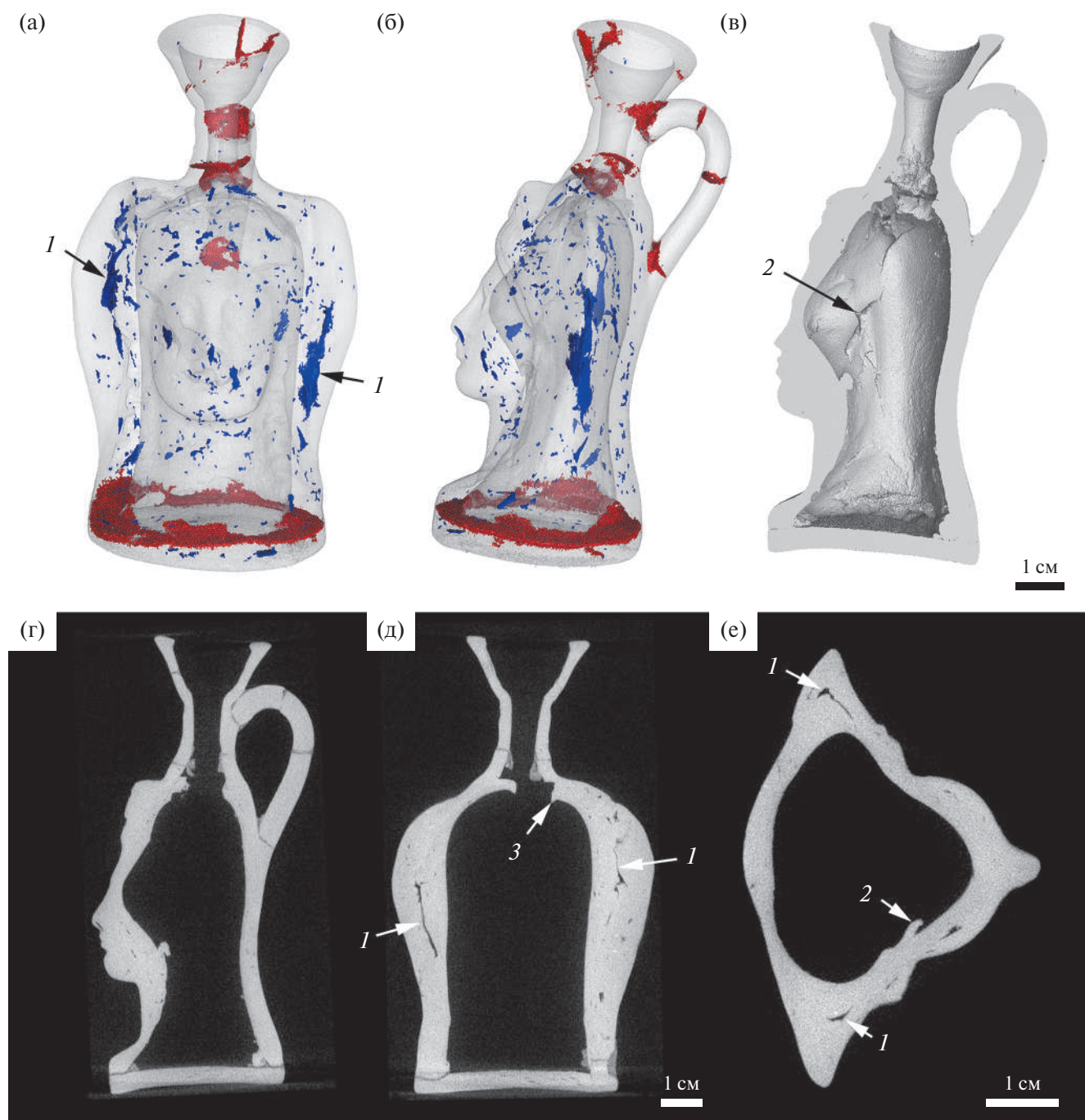


Рис. 2. Результаты рентгеновской томографии лекифа с фигурным изображением головы: а, б — модель расположения полостей и трещин в стенках предмета, красным цветом обозначены трещины и места склеек фрагментов сосуда, синим — полости между неплотно прижатыми частями керамики; в — модель внутренней поверхности правой стороны лекифа; г—е — томографические сечения: г — продольное, близкое к центральному, д — продольное, проходящее через крылья, е — поперечное, проходящее через центр тулова; 1 — полости между неплотно прижатыми частями керамики, 2 — выступы материала в зонах наложения деталей конструкции, 3 — загиб материала вокруг отверстия в верхней части тулова.

с последующим выравниванием их внешней поверхности. На внутренней поверхности оборотной стороны наблюдаются характерные валики (рис. 4в, 4и, 2). На внутренней поверхности лицевой части сосуда в основании постамента добавлен

дополнительный жгут керамического теста (рис. 4б, 4и, 3). На внутренней поверхности дна присутствуют концентрические неровности (рис. 4г), а в керамическом тесте наблюдаются полости, закрученные по спирали (рис. 4д, 4е), характерные для

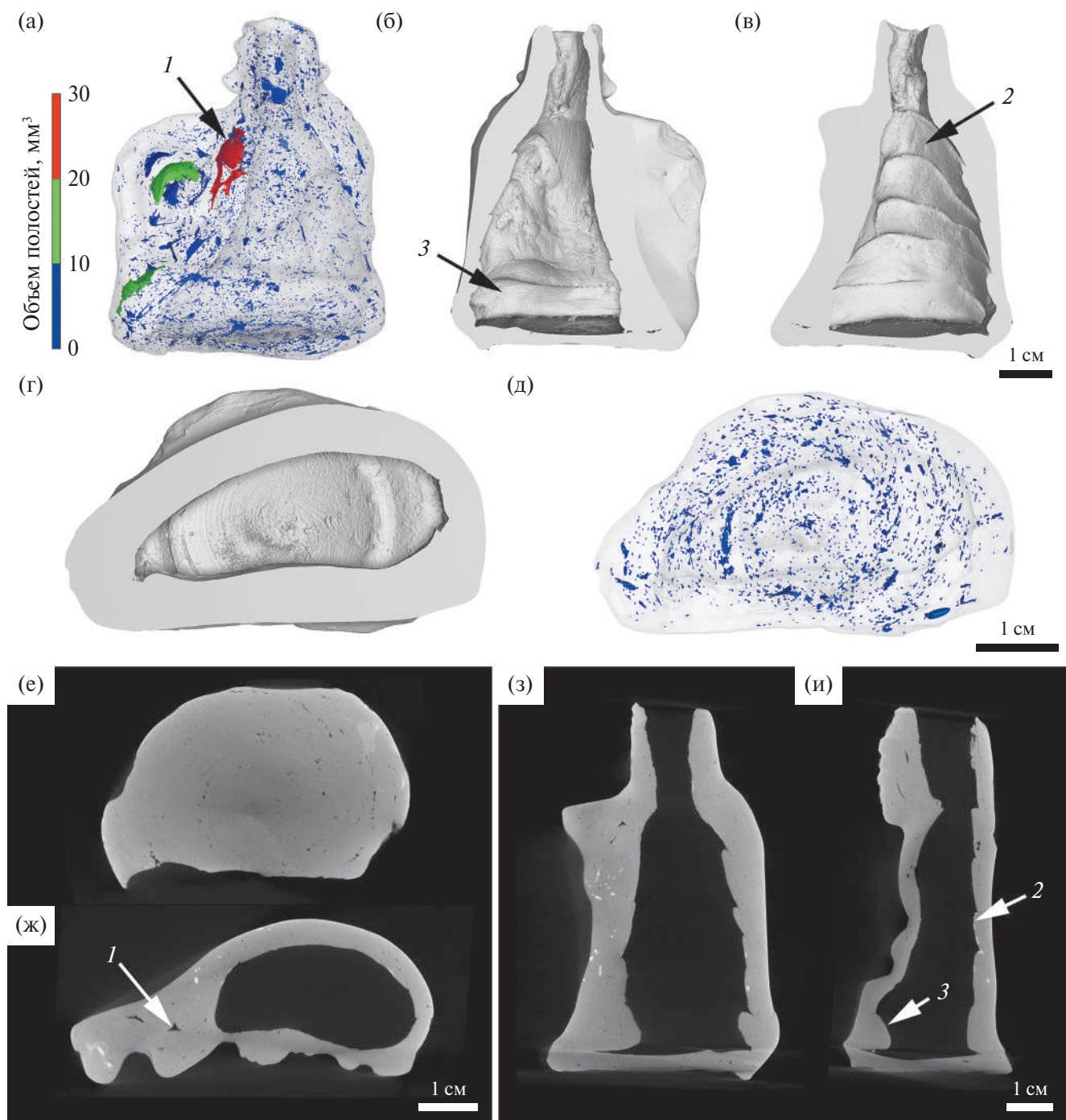


Рис. 3. Результаты рентгеновской томографии ойнохой в виде сидящего ребенка, дразнящего петуха: а–в — модель расположения полостей в стенках сосуда; г — модель внутренней поверхности лицевой стороны; д — модель внутренней поверхности оборотной стороны; е — модель внутренней поверхности левой стороны; ж — продольное томографическое сечение, проходящее близко к центру сосуда; з — продольное томографическое сечение горловины и ручки; и — поперечное томографическое сечение, проходящие близко к центру тулова; к — поперечное томографическое сечение дна; 1 — дополнительные фрагменты керамического теста, закрывающие боковые швы.

производства с использованием гончарного круга. Вероятно, дно было изготовлено отдельно, затем доработано по форме сосуда и закреплено поверх тулова (рис. 4з, 4и). На оборотной стороне сосуда

дифференцируется слой толщиной ~100 мкм, на ~16% сильнее поглощающий рентгеновское излучение, чем керамика. Объем внутренней полости сосуда при заполнении до горлышка составляет ~14 мл.

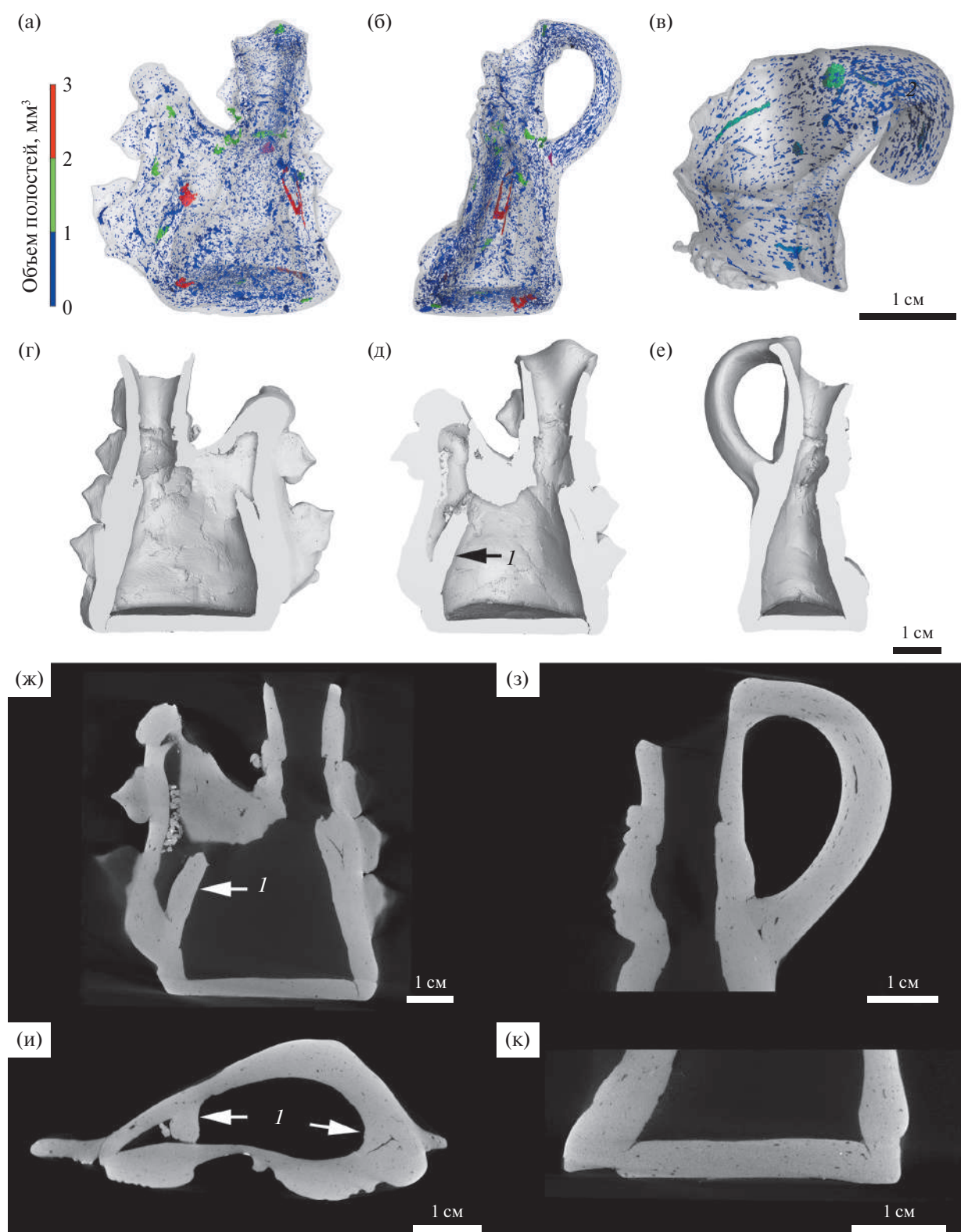


Рис. 4. Результаты рентгеновской томографии сосуда в виде сидящего мальчика с собачкой: а — модель расположения полостей в стенках сосуда; б — модель внутренней поверхности лицевой стороны; в — модель внутренней поверхности оборотной стороны; г — модель внутренней поверхности дна; д — расположение полостей внутри материала дна; е — продольное томографическое сечение, проходящее через дно сосуда; ж–и — томографические сечения, проходящие через центр тулова в трех взаимно перпендикулярных плоскостях; 1 — полости между неплотно прижатыми частями керамики, 2 — валики, образовавшиеся при изготовлении оборотной стороны тулова, 3 — жгут керамического теста в основании постамента.

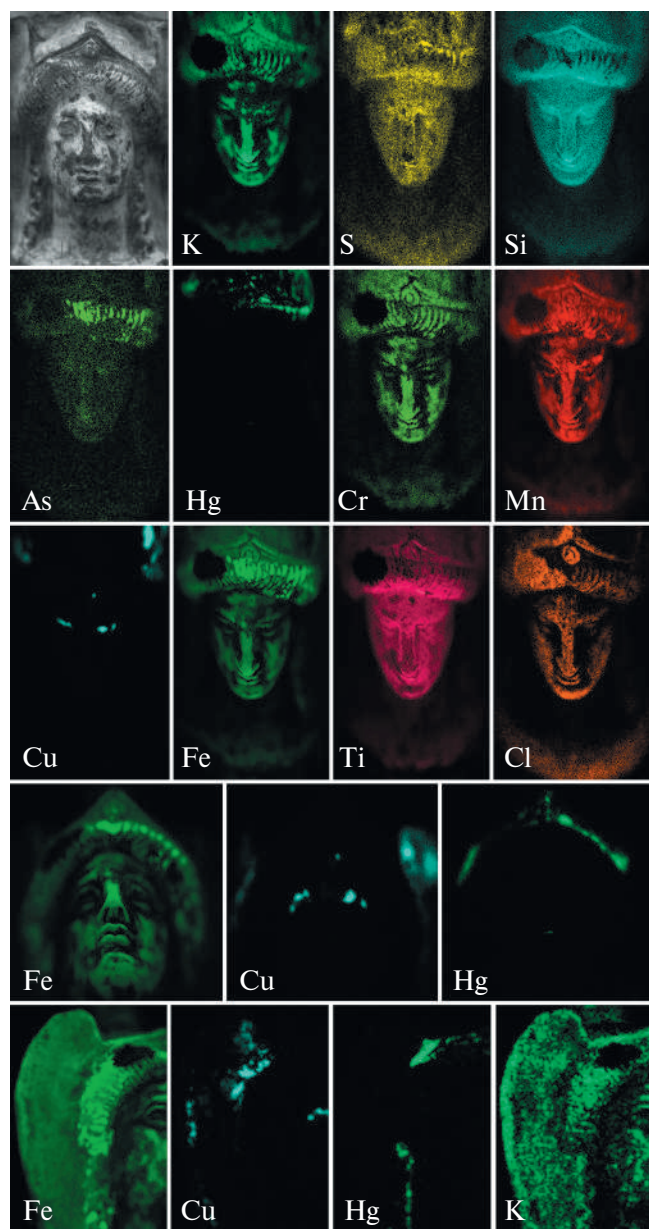


Рис. 5. РФЛА-карты распределения элементов на поверхности лекифа для трех положений сосуда относительно рентгеновского пучка.

При РФЛА-картировании распределения элементов по лицевой поверхности сосудов учитывали, что элементы карты которых отражают характерные особенности рельефа (Al, Si, Fe, S, Mn, Cr, Ti), могут входить в состав глиняной основы.

Из-за выраженного рельефа лекифа РФЛА-картирование было выполнено для трех положений сосуда относительно рентгеновского пучка (рис. 5): пучок падал сверху относительно формы лекифа (со стороны лба к носу); снизу (от основания к голове), чтобы уточнить роспись лица. Для выявления росписи крыльев было выполнено

картирование боковой части сосуда. Геометрия карт отличается от оптического изображения из-за того, что рентгеновский пучок падает на образец под небольшим углом. Установлено, что вся поверхность сосуда имеет достаточно высокое содержание калия и серы, на крыльях лекифа и в области глаз наблюдается повышенное содержание меди. В области волос зарегистрировано увеличение концентрации железа, особенно в углублениях рельефа, и повышение содержания мышьяка в правой части прически. В областях, сохранивших следы красной краски, — зона на головном уборе, углубление линии губ и у кромки линии волос на крыльях — наблюдается повышенное содержание ртути, серы и железа (рис. 5).

При РФЛА-картировании ойнохы обнаружено наличие алюминия, кремния, железа и хлора на всей поверхности сосуда. В области волос ребенка выявлены следы мышьяка, повышенное содержание железа и кальция. На поверхности птицы наблюдаются следы ртути и никеля (рис. 6).

Картирование поверхности сосуда в виде сидящего мальчика с собачкой показало, что по всей поверхности сосуда наблюдаются кальций, алюминий, кремний и железо. В областях лица и волос повышено содержание хлора и серы и фрагментарно кальция. На поверхности основания сосуда увеличивается концентрация цинка (рис. 7). Но в целом карты показывают достаточно равномерное распределение большинства элементов, что свидетельствует или о крайне плохой сохранности росписи, или даже ее отсутствии на исходном сосуде.

РЭМ/ЭРМ-анализ микропроб включал в себя изучение элементного состава керамической основы и черного лака (табл. 2), а также окрашенных областей сосудов (табл. 3).

Керамическая основа сосудов включает в себя основные петрогенные элементы: Si, Al, Na, Mg, K, Ca, Fe. Сопоставление составов основы и лакового слоя указывает на технологические особенности изготовления предметов. В лаке лекифа и сосуда содержание K относительно основы выше на 2.5 и 1.4% соответственно. Во всех объектах обнаружено добавление железосодержащего пигмента в лак — увеличение содержания Fe в лаке на 7.1% для лекифа, на 3.8% для ойнохы и на 3.6% для сосуда. Кроме того, в составе керамической основы лекифа и сосуда значительно большее содержание Ca относительно лака — разница составляет 7.7 и 3.4% соответственно.

Белый пигмент сосудов (предположительно, грунтовка) помимо алюмосиликатной матрицы содержит (табл. 3) Ca (лекиф — 14%, ойнохя — 9.9%, сосуд — 5.1%) и С (лекиф — 21.3%, ойнохя — 13.8%, сосуд — 6.1%). В качестве красного пигмента использовали киноварь, на что указывает повышенное содержание Hg (лекиф — 57.1%, ойнохя — 57%)

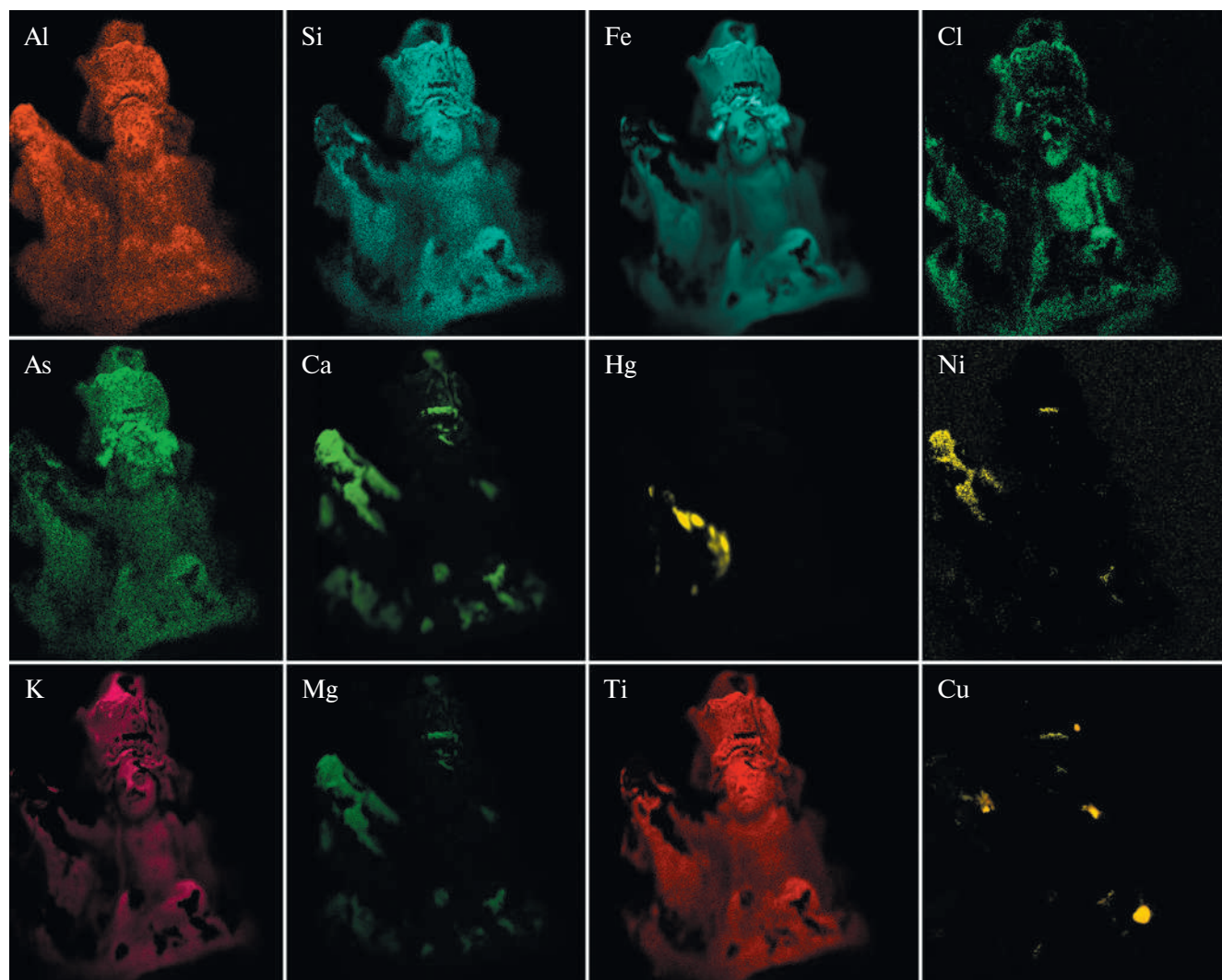


Рис. 6. РФЛА-карты распределения элементов на поверхности ойнохой (сидящий ребенок с петухом).

и S (лекиф — 11.5%, ойнохоя — 10.1%). В качестве голубого пигмента в лекифе применяли сложносоставной пигмент, содержащий Ca, Si и Cu, а в пробе желтого пигмента отмечается повышенное содержание Fe (59%).

По данным РФА-СИ в фазовом составе керамической основы сосудов (табл. 4) помимо обычно наблюдаемых фаз кварца и полевых шпатов (альбита) [11, 12] обнаружены минералы группы пироксенов (диопсид/авгит) и гематит. Сложность идентификации минералогического состава лаковых слоев обусловлена двумя факторами — частичным остекловыванием слоя и частичным захватом материала основы при отборе пробы слоя из-за высокой адгезии лака к основе.

Фазовый состав микропроб окрашенных областей (табл. 5) в сочетании с данными об их составе

позволяет выделить основные пигменты, использовавшиеся для росписи сосудов.

Красный пигмент, обнаруженный на сосудах 1 (лекиф) и 2 (ойнохоя), — киноварь. Причем он сочетается с гематитом, выявленным в микропробах, возможно, обусловленным материалом керамической основы, который попал в состав этих микропроб, либо специально добавленной красной охрой. Желтый (в пробе с лекифа) — гетит. В пробе голубого пигмента с лекифа обнаружен купориваит — природный аналог египетского синего [13], который получали, сплавляя кальцит, песок и содержащие медь минералы.

Но по данным крупномасштабного РФЛА обнаружено наличие следов и других пигментов росписи, которые при визуальном осмотре не наблюдались. При картировании лекифа (рис. 5) в области головного убора наблюдалось не только

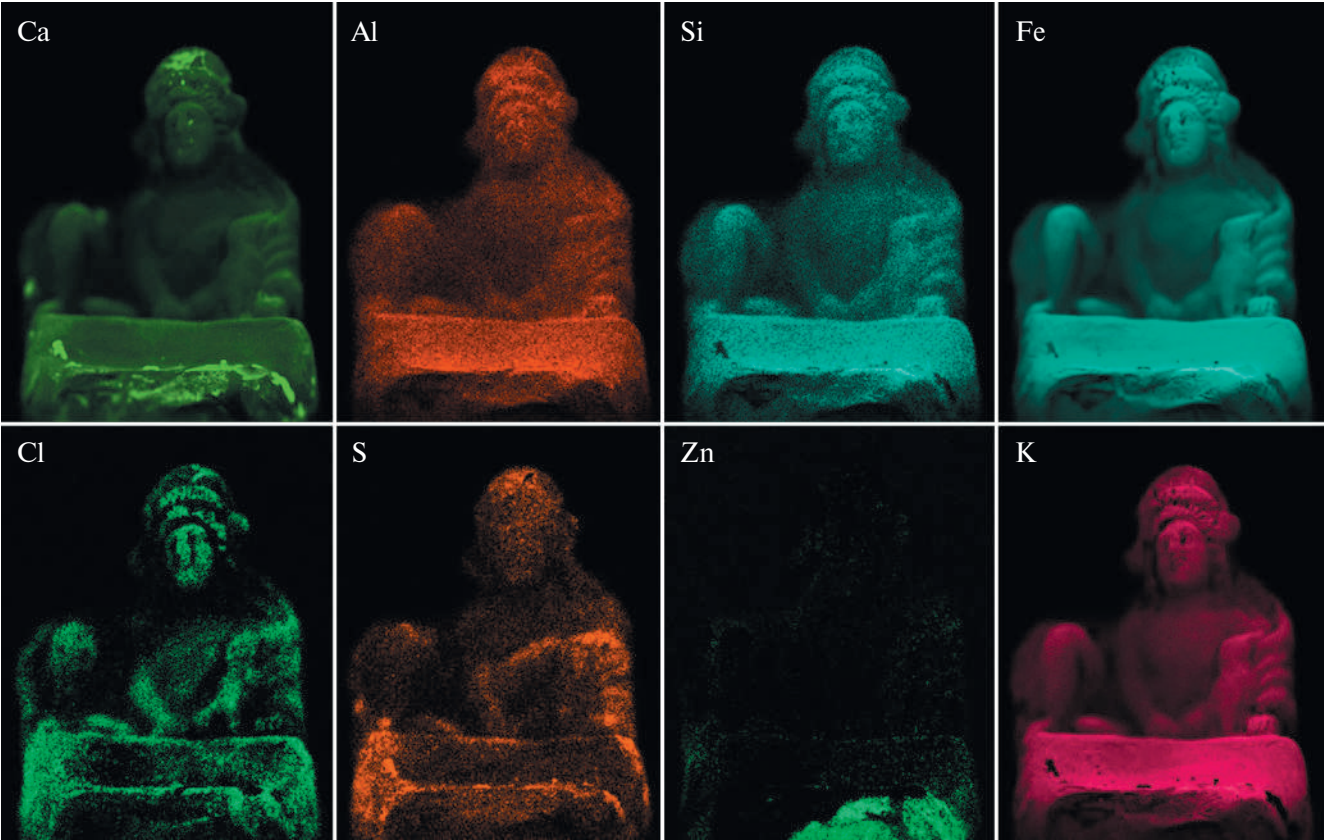


Рис. 7. РФЛА-карты распределения элементов на поверхности сосуда в виде сидящего мальчика с собакой.

Таблица 2. Результаты РЭМ/ЭРМ-анализа элементного состава проб керамической основы и чернолакового покрытия тыльной стороны сосудов

	Лекиф		Ойнохоя			Сосуд	
	основа (1.0)	лак (1.1)	основа (2.1)	лак (2.2)	лак (2.3)	основа (3.1)	лак (3.2)
C	14.6	5.9	9.0	14.4	5.0	3.5	9.1
O	43.8	39.9	44.2	38.1	44.9	45.8	40.6
Na	1.1	1.5	1.5	1.6	1.4	1.0	1.2
Mg	1.8	1.4	3.2	2.5	3.4	3.1	1.3
Al	8.1	15.6	8.7	9.4	9.1	9.8	14.3
Si	14.9	16.9	18.7	16.7	19.0	22.6	18.3
P	0.2	0.1	0.2	0.1	0.1	0.2	0.2
S	0.5	0.1	0.3	0.2	0.1	0.2	
Cl	0.4	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1	0.2
K	2.4	4.9	2.3	2.8	2.6	3.1	4.5
Ca	8.8	1.1	5.7	4.5	6.7	4.2	0.8
Ti	0.3	0.4	0.5	0.5	0.5	0.4	0.3
Cr			0.1	0.1	0.2	0.1	
Mn		0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	
Fe	4.8	11.9	5.3	9.1	7.0	5.8	9.4

Таблица 3. Результаты РЭМ/ЭРМ-анализа элементного состава проб окрашенных зон сосудов

	Лекиф				Ойнохоя		Сосуд
	белый (1.2)	красный (1.3)	желтый (1.4)	голубой (1.5)	белый (2.4)	красный (2.5)	белый (3.3)
C	21.3	5.8	2.6	6.7	13.8	6.6	6.1
O	42.6	16.2	29.4	28.4	47.3	20.4	47.8
Na	1.2	<0.5	<0.5		0.8	<0.5	1.5
Mg	1.2	<0.5	<0.5	0.5	0.5	<0.5	1.8
Al	4.7	2.8	3.8	4.5	8.0	3.0	12.1
Si	7.7	4.0	3.6	22.8	15.4	2.6	16.4
P	<0.5				<0.5		<0.5
S	0.9	11.5	<0.5	<0.5	<0.5	10.1	2.0
Cl	0.8	<0.5			<0.5		1.6
K	1.3	<0.5	<0.5		<0.5		2.5
Ca	14	0.6	0.6	12.4	9.9	<0.5	5.1
Ti	<0.5			0.6	<0.5	<0.5	<0.5
Fe	3.9		59.2	0.5	<0.5		2.8
Ni		1.0					
Cu				24.3	4.2		
Hg		57.1				57.0	

Таблица 4. Данные РФА-СИ о минералогическом составе керамической основы и лакового слоя

	Лекиф		Ойнохоя		Сосуд	
	основа	лак	основа	лак	основа	лак
Кварц	35	2	39	61	49	5
Альбит	30		39	8	36	
Пироксены (диопсид/авгит)	5	4	20	28	12	
Гематит	2		2	3	2	
Каолинит	28	88				87
Магнетит		1				1
Кальцит		2				3
Ангидрит		3				4

повышение Hg (т.е. следов киновари), но и повышение содержания Fe (возможно, гематита, т.е. красной охры), а обнаруженное в области волос присутствие As может быть связано с аурипигментом. Аналогичные сочетания повышения содержания Fe и As (т.е. предположительное использование аурипигмента и желтой охры – гетита) обнаружены в зоне волос ребенка на ойнохийе (рис. 6). Отсутствие данных фаз в изученных пробах с сосудов

может быть связано с крайне малым количеством сохранившихся пигментов.

Следы меди в микропробе белого пигмента с ойнохойи, как и данные РФЛА-картирования (рис. 6), могут указывать на то, что ранее некоторые участки были окрашены медьсодержащим пигментом, предположительно, в голубой цвет. Присутствие гипса в пробах может быть связано с необходимостью получения более светлого оттенка, в частности голубого и красного.

Особый интерес представляет фазовый состав белого грунта лекифа (табл. 5), так как в нем обнаружен минерал группы алунита (квасцового камня). Возможно, это связано со специфическим (предположительно, геотермальным) происхождением глины (каолинита), использованной для обработки поверхности под пигменты в качестве грунтовки [14]. Обнаруженные в пробе красного цвета с поверхности лекифа (табл. 5) алунит и гипс также могут быть связаны с геотермальным происхождением материала пигмента (красной охры) или грунтовок.

Таким образом, в результате исследований трех сосудов выявлены особенности конструкций, а также идентифицированы пигменты, использованные мастерами для росписи изделий – киноварь, желтая и красная охры (гетит и гематит соответственно), аурипигмент, египетский синий.

Таблица 5. Результаты РФА-СИ-идентификации минералогического состава микропроб окрашенных областей сосудов (%)

	Лекиф				Ойнохоя		Сосуд
	белый (1.2)	красный (1.3)	желтый (1.4)	голубой (1.5)	белый (2.4)	красный (2.5)	белый (3.3)
Кварц		14		16	6	7	3
Каолинит	88	69	6	59	5	17	7
Натроалунит	12						
Алунит		6					
Киноварь		6				12	
Гипс		5		5			
Гетит			94				
Купрориваит				20			
Кальцит					89	63	1
Ангидрит							85
Бассанит (псевдоморфоз по гипсу							3

Установлено, что перед нанесением росписи все сосуды покрывались грунтовкой. Определено, что использовался грунт на основе каолинита.

На основании результатов РТ, элементного и фазового анализов, а также РФЛА-картирования созданы трехмерные модели сосудов и выполнена реконструкция росписи.

РЕКОНСТРУКЦИЯ ПОЛИХРОМНОЙ РОСПИСИ

Иконография изображений на сосудах. Для лучшего понимания деталей одежды, прически, украшений, а также пола и возраста представленных на сосудах персонажей обратимся к их иконографии.

Лекиф в виде женской протомы (рис. 1а), судя по распахнутым по бокам крыльям, представляет богиню Нику. На голове у нее треугольная диадема, декорированная розеткой, поверх наброшено покрывало, спадающее вдоль шеи. Кудрявые волосы уложены в пышную прическу, отдельные локоны спадают вдоль шеи. Близкие аналогии, представляющие фигуру целиком, происходят из коллекции Лувра [6, р. 77. № 41].

На двух других сосудах изображены сидящие полуобнаженные дети, примерно в одинаковой позе – правая нога согнута в колене и слегка выставлена вперед, левая поджата под себя и развернута пяткой к животу (рис. 1б, 1в).

Сидящий с петухом ребенок (рис. 1б) одет в длинный хитон, полотнища которого расходятся по бокам, открывая ноги. В его правой, задранной

вверх руке, лепешка, которую хочет склевать птица. Левой он нащупывает сзади себя опору, пытаясь сохранить равновесие и не упасть под натиском нападающего. На голове ребенка повязка с длинными, спускающимися до колен лентами, из-под нее в разные стороны выбиваются короткие локоны волос. Верхний край одежды имеет V-образную линию в районе ключиц. Легкая, струящаяся ткань, не скрывает припухлость детского тела. Запястья и щиколотки ребенка украшают круглые браслеты. Справа и слева сцена обрамлена листьями плюща, переходящими на шейку сосуда.

Сидящий с собачкой мальчик (рис. 1в) представлен на фоне развернутого за его спиной покрывала, конец которого пропущен через сгиб левой руки. Голова и тело изображены в анфас, ноги в три четверти. Левой рукой ребенок опирается о землю, правой прижимает к себе спокойно сидящего щенка. Пышные пряди волос зачесаны назад, пара длинных витых локонов спадает на плечи. Поверх водружены повязка и венок из листьев плюща. Вариацией на эту тему является фигурный сосуд из Лувра с ребенком, сидящим со щенком и уткой [6, р. 78. № 42].

Телосложение, поза и одежда позволяют трактовать представленных на сосудах мальчиков как изображения очень маленьких детей – одного или двух лет от роду [15, р. 229. № 28]. Дети постарше, как правило, изображались крепко стоящими на ногах [15, р. 257. № 60], а младенцев обычно представляли сидящими на коленях матери [15, Р. 227. № 25]. Сопровождающие их птицы и животные – главные



Рис. 8. Реконструкция росписи лекифа с фигурным изображением женской головы в диадеме поверх пышной прически (1); реконструкция росписи ойнохои в виде сидящего ребенка, дразнящего петуха (2); реконструкция росписи сосуда в виде сидящего мальчика с собачкой, основанная на сохранившейся росписи аналогов (3).

маркеры этого возрастного периода, связанного с началом познания окружающего мира. Ритуальные повязки с лентами и венки из плюща на головах указывают на их участие в дионисийских праздниках [15, р. 286. № 98, 99; 6, р. 77].

Все три сосуда в связи с их сравнительно небольшим объемом и характерным декором не являлись просто бытовыми, а, очевидно, использовались в ритуальных целях или в качестве votivного дара божеству. Хорошая сохранность позволяет предполагать их происхождение скорее из некрополя, нежели из городского культурного слоя, поэтому нельзя исключить, что они являлись частью погребального инвентаря, возможно, детей.

Венчик, шейка, ручка и тыльная сторона всех изученных сосудов имеют черную, глянцевую поверхность (рис. 1). Она получалась благодаря покрытию деталей перед обжигом глиняным шликером. В результате активного использования сосудов лаковый слой местами стерся, однако границы хорошо прослеживаются.

Раскраска фронтальной стороны проводилась после остывания сосуда. Эту часть погружали в известковое молоко, затем на непросохшую поверхность изделия наносилась краска, которая плотно соединялась с обмазкой. В отличие от ангобированных данные краски более чувствительны к влаге и менее прочны [16, р. 106]. В определенные периоды существовала своя традиция не только в выборе палитры, но и окраски определенных деталей в конкретный цвет.

Так, в архаический и классический периоды для окраски волос применяли черный пигмент, иногда им же окантовывали края одежды [6, р. 45, 10, р. 49, 18]. Красной и коричневой краской выделяли хитон и покрывало, отдельные детали лица и атрибуты [6, р. 45. № 11, р. 58. № 27]. Палитра эллинистического периода стала пастельной, в ней преобладали нежно-голубой, розовый и лиловый оттенки [6, р. 246. Fig. 79].

Принимая во внимание описанные выше цвет и текстуру глины, особенности технологии и высокое качество производства, можем отнести рассматриваемые сосуды к продукции аттических мастеров первой четверти IV в. до н.э. [17]. Для нее было характерно использование светло-розоватых и персиковых тонов для передачи оттенка лица и тела [6, р. 249. Fig. 84b]. Локоны женщин и младенцев окрашивали в пшеничные тона в отличие от мужских, которым придавали коричневый оттенок [6, Р. 79. № 43]. Им же изображали волосистой покров животных — собак, бычков и лошадей [6, Р. 78. № 42]. Светло-голубую краску применяли для детализации глаз, тонирования детской одежды, а также крыльев божеств (Ники, Эрота и

Психеи) [6, Р. 77. № 41]. Красный тон использовали для пигментации губ и парадных головных уборов (диадем, ритуальных повязок, лент), детализировали оперения птиц [6, Р. 241. Fig. 72a]. Желтый передавал блеск золотых украшений (розетт и браслетов) [6, Р. 239. Fig. 69]. Крайне редко, как правило для изображения листьев плюща, прибегали к зеленому цвету [6, Р. 80. № 44].

Эта цветовая раскладка не противоречит результатам, полученным в ходе РФЛА-картирования поверхности изучаемых сосудов. Результаты были сопоставлены с литературными источниками, что позволило предположить ряд пигментов, который мог быть использован древними мастерами. На картах хорошо видны зоны с концентрацией следующих химических элементов — Ca, Cu, Hg, Mg, Fe, P, S, As. Эти элементы входят в состав таких пигментов и красок, как известь (CaO ; MgO ; $\text{Ca}(\text{OH})_2$ — гашеная известь), мел (CaCO_3), гипс (CaSO_4), охры (Fe_2O_3), киноварь (HgS), аурипигмент (As_2S_3), сурьмяная киноварь, азурит ($2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$), александрийская лазурь/египетская синяя ($\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$), ультрамарин ($2(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2) \cdot \text{Na}_2\text{S}_4$), лазурит ($\text{Na}_6\text{Ca}_2(\text{AlSiO}_4)_6(\text{SO}_4, \text{S}, \text{CO}_3)_2$).

В тех случаях, когда красочный слой полностью утрачен (частично на ойнохое (Б 625/61) и практически полностью на сосуде в виде мальчика с собакой (Б 625/1)), четкое понимание сюжета и деталей изображения, а также наличие прямых аналогий позволяют предположить его первоначальный вид.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненные комплексные исследования трех фигурных аттических сосудов, датируемых IV в. до н.э., из собрания ГИМ включали в себя изучение особенностей их конструкции, уточнение расположения пигментов росписи лицевой стороны, идентификацию пигментов по их элементному и фазовому составу.

Полученные результаты позволили определить особенности технологии изготовления сосудов, их сохранность и состояние областей реставрационных склеек деталей.

На поверхности всех сосудов обнаружены остатки белого пигмента —глинистого минерала каолинита у лекифа и смесь каолинита с кальцитом у двух остальных сосудов, скорее всего, использовавшиеся в качестве грунтовки для последующей росписи.

При уточнении полихромного декорирования лицевой поверхности сосудов наилучшую сохранность следов окраски показал лекиф с женской головой, для росписи которого были использованы следующие пигменты: желтые — гетит (основной компонент желтой охры) и аурипигмент,

красные — киноварь и гематит (т.е. красная охра), голубой — смесь египетского синего с гипсом.

У ойнохое в виде ребенка, дразнящего петуха, сохранились только фрагменты росписи птицы красным пигментом, как выяснилось — киноварью. Но РФЛА-картирование показало наличие следов и других пигментов росписи, которые при визуальном осмотре не наблюдались: египетского синего, аурипигмента и гетита, расположение которых идентифицировали по картам Cu, As и Fe соответственно.

К сожалению, лицевая поверхность сосуда в виде мальчика с собакой была лишена каких-либо следов окраски, что подтвердили РФЛА-карты.

В связи с изложенными выше результатами реконструкция полихромной росписи лекифа, изображающего Нику, выполнялась только по полученным данным. А для определения возможной росписи двух других объектов привлекались известные аналогии из коллекции ГМИИ им. А.С. Пушкина, Государственного Эрмитажа и Лувра.

Таким образом, естественно-научные исследования дали новое прочтение предметам из старой музейной коллекции ГИМ, реконструируя их первоначальный облик, расширяя и дополняя наши знания об образе жизни и эстетике греков классического периода.

В части исследования сосудов работы выполнены при финансовой поддержке Российской Федерации в лице Минобрнауки России в рамках Соглашения о предоставлении из федерального бюджета гранта в форме субсидии № 075-15-2023-010 от 21.02.2023 (15.СИН.21.0024). В части развития методологии исследования многофазных многокомпонентных систем — в рамках выполнения Государственного задания НИЦ “Курчатовский институт”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Beazley J.D.* // J. Hell. Stud. 1929. V. 49. P. 38.
2. *Горбунова К.С.* // Тр. ГЭ. Т. VII. Культура и искусство античного мира. 3. Л.: Изд-во Гос. Эрмитажа, 1962. С. 28.
3. *Trumpf-Lyrizaki M.* Griechische Figurenvasen des Reichen Stils und der Späten Klassik. Abhandlungen zur Kunst Bonn. Bonn: H. Bouvier. 1969. 170 p.
4. *Croissant F.* // Bulletin de correspondance hellénique. 1973. 97. P. 205.
5. *True M.* // The Colors of Clay: Special Techniques in Athenian Vases. Edited by Cohen B. Los Angeles. 2006. P. 245
6. *Tanagras: Figurines for Life and Eternity. The Musée du Louvre's Collection of Greek Figurines* / Ed. Jeammet V. Valencia: Fundación Bancaja, 2010. 300 p.
7. *Сорокина Н.П.* Религия и корпластика в античности (фигурные сосуды из собрания ГИМ). Труды ГИМ. 1997. Вып. 91. М.: Восточная литература, 86 с.
8. Каталог выставки. На краю ойкумены. Греки и варвары на северном берегу Понта Эвксинского. М.: Исторический музей, 2002. 144 с.
9. *Журавлев Д.В., Камелина Г.А.* // ПИФК. 2023. № 4. С. 139.
10. *Журавлев Д.В., Гурьева П.В., Коваленко Е.С. и др.* // Античные реликвии Херсонеса: открытия, находки, теории. Материалы научной конференции. 2023. С. 61 (приложение 217–218).
11. *Терещенко Е.Ю., Антипин А.М., Кварталов В.Б. и др.* // Кристаллография. 2022. Т. 67. № 4. С. 660. <https://doi.org/10.31857/S0023476122040178>
12. *Терещенко Е.Ю., Антипин А.М., Кварталов В.Б. и др.* // Stratum Plus. Археология и культурная антропология. 2023. № 6. С. 207.
13. *Jaksch H., Seipel W., Weiner K.L. et al.* // Naturwissenschaften. 1983. 70. P. 525.
14. *Набоко С.И.* Вулканические экскалации и продукты их реакций (Тр. Лаборатории вулканологии. Вып. 3). М.: Изд-во АН СССР, 1959. 301 с.
15. *Coming of Age in Ancient Greece: Images of Childhood from the Classical Past. Catalog of an Exhibition held at Hood Museum of Art* / Ed. Neils J. New Haven: Yale University Press in association with the Hood Museum of Art. Dartmouth College, Hanover, New Hampshire. 2003. 333 p.
16. *Knoblauch P.* Studien zur archaisch-griechischen Tonbildnerie in Kreta, Rhodos, Athen und Böotien. Publ.: C. Nieft. 1937. 219 p.
17. *Williams E.R.* // Hesperia. 1978. 47. P. 357.

ATTIC POLYCHROME FIGURED VESSELS FROM THE STATE HISTORICAL MUSEUM: COMPREHENSIVE STUDIES

D. V. Zhuravlev^{a,b}, T. A. Ilyina^c, E. Yu. Tereschenko^b, P. V. Guryeva^b, E. S. Kovalenko^b,
O. A. Kondratyev^b, E. A. Kuzmina^b, E. S. Kulikova^b, A. V. Mandrykina^b,
N. B. Shaliavina^b, E. B. Yatsishina^b

^a*State Historical Museum, Moscow, 109012 Russia*

^b*National Research Centre "Kurchatov Institute", Moscow, 123182 Russia*

^c*Pushkin State Museum of Fine Arts, Moscow, 119019 Russia*

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

Abstract. This article presents the results of comprehensive studies of three Attic figured vessels from the 4th century BC, drawn from the State Historical Museum collection. The application of X-ray tomography, large-scale XRF mapping, energy-dispersive X-ray microanalysis under SEM and synchrotron XRD analysis enabled a comprehensive examination of the vessels' state of preservation, including the identification of restoration traces and the delineation of the manufacturing technology employed. Additionally, the analysis facilitated the identification of the pigments utilized in the surface painting. A reconstruction of the polychrome painting of the vessels was proposed based on the pigment residues identified both visually and on XRF maps. Given the poor state of preservation of the coating on the surface of two vessels, a reconstruction of their possible polychrome painting was performed based on a comparison with known analogues.

О ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ АНТИЧНОЙ КРАСНОЛАКОВОЙ ПОСУДЫ (БОСПОРСКАЯ, ПОНТИЙСКАЯ И ВОСТОЧНАЯ СИГИЛЛАТА)

© 2024 г. А. В. Мандрыкина¹, Д. В. Журавлев^{1,2}, П. В. Гурьева¹, Е. С. Коваленко¹,
О. А. Кондратьев¹, Д. Н. Хмеленин¹, Е. Ю. Терещенко^{1,*}, Е. Б. Яцишина¹

¹Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

²Государственный исторический музей, Москва, Россия

*E-mail: elenatereschenko@yandex.ru

Поступила в редакцию 17.09.2024 г.

После доработки 01.10.2024 г.

Принята к публикации 07.10.2024 г.

На основании проведенных комплексных исследований фрагментов античной краснолаковой керамики (*terra sigillata*) понтийской, боспорской и восточных групп выявлены характерные технологические особенности изготовления лакового слоя и керамической основы. Наиболее высокое качество имели образцы восточной сигиллаты. Малый размер пор и включений говорит об использовании мелкодисперсной глины, при этом выявлено применение двух типов глины — железистой и более тугоплавкой известковой. Специальная и, видимо, тщательная подготовка глиняной суспензии (шликера) для изготовления лакового слоя состояла в добавлении калийсодержащего препарата, предположительно, калиевого поташа для лучшего остекловывания слоя, а также железосодержащего пигмента, вероятно, охры. Температура обжига для данной группы образцов составляла ~1000°C. Изделия понтийской сигиллаты отличались от восточной меньшим содержанием калиевого поташа и отсутствием в лаковом слое специально добавленного пигмента. Температура обжига была ниже — 850–900°C. Для боспорских изделий характерна заметно менее качественная подготовка и глиняного сырья как основы, и лакового слоя, а также наименьшая температура обжига по сравнению с другими группами (500–900°C).

DOI: 10.31857/S0023476124060186, EDN: YFVJBO

ВВЕДЕНИЕ

Краснолаковая керамика, или *terra sigillata*, — высококачественная столовая посуда римского времени, появившаяся в Восточном Средиземноморье около середины II в. до н.э. Попав в Италию в позднеереспубликанское время, эта посуда становится популярной и распространяется по всему Средиземноморью, на несколько столетий становясь господствующим типом столовой посуды. Процесс ее изготовления был отработан до совершенства, производство было массовым и строго стандартизированным.

Тем не менее данные письменных источников, содержащих информацию о технологиях производства краснолаковой керамики, крайне скудны. А. Кинг [1] обращает внимание на термин “*samiandum*”, который появляется в росписи археологического памятника La Graufesenque при описании занятых в керамическом производстве рабов. Проанализировав свидетельства античных авторов, Кинг достоверно расшифровывает “*samiandum*”

как технологический процесс приготовления жидкого покрытия или “лака” перед нанесением его на сосуд. Однако более подробного описания рецептуры и этапов производства краснолаковой керамики обнаружено не было.

Высокая степень сохранности керамического материала в различных природных условиях делает краснолаковую керамику важным хронологическим и экономическим маркером. В связи с этим крайне важны углубленные исследования особенностей технологий изготовления краснолаковой керамики, дающие дополнительную информацию об особенностях изготовления, составе и структуре материала предметов, сходстве и различиях технологических процессов в разных регионах.

Ранее проводились исследования технологий изготовления сигиллаты по моделированию температуры и вида обжига, а также изучались вопросы применения различного типа глин для достижения необходимых характеристик лакового слоя [2–9]. Однако полного воспроизведения параметров

лакового слоя (особенности состава лака относительно керамической основы, толщина, морфология и прочее), как на античных образцах, достоверно никому из исследователей достичь не удалось, в связи с чем реконструкция технологии изготовления краснолаковой керамики остается актуальной задачей.

В данной работе представлено исследование объектов позднеэллинистического и раннеримского времени, происходящих с территории Боспорского царства, а именно краснолаковой керамики трех групп — понтийской, боспорской и восточной сигиллаты, произведенных в различных центрах.

Ранее проводились предварительные исследования по оценке эффективности предложенной методики измерений [10] и сравнительному анализу групп боспорской и понтийской сигиллаты [11].

Цель настоящей работы — обобщить технологические параметры, полученные в результате комплексных исследований изделий трех производственных центров — восточной, понтийской и боспорской сигиллаты, и предложить проект реконструкции исторических технологий изготовления античной краснолаковой керамики данных регионов.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для исследований были отобраны образцы боспорской, понтийской и восточной сигиллаты А, В и С из раскопок столицы Боспорского царства — Пантикапея (современный г. Керчь) экспедицией ГМИИ им. А.С. Пушкина под руководством В.П. Толстикова в 1995–2006 гг. Все образцы входят в фонд вспомогательной коллекции, хранящейся на базе Боспорской (Пантикапейской) экспедиции ГМИИ им. А.С. Пушкина.

Восточная сигиллата

В конце 1950-х гг. в итоговой публикации материалов из Самарии К. Кеньон было предложено нейтральное по смыслу обозначение выделенных в начале XX в. групп восточной *terra sigillata*. Три уже известные группы керамики — условно “пергамская”, “самосская” и Чандарли — получили названия соответственно восточная сигиллата А (*Eastern Sigillata A* — **ESA**), В (**ESB**) и С (**ESC**) [12]. Эти термины, к началу 60-х гг. XX в. вошедшие в научный оборот, являются общепризнанными до настоящего времени.

Восточная сигиллата А — высококачественная столовая керамика, изготовленная из плотной бежевой глины и покрытая ярко-красным, иногда буро-красным лаком. Эта позднеэллинистическая группа керамики производилась в Сирии, скорее всего в Антиохии. **ESA** была одной из основных

групп средиземноморской посуды для I в. до н.э. Ее присутствие в Северном Причерноморье, в том числе на Боспоре, фиксируется повсеместно. Наиболее распространенными были тарелки формы 4 по классификации Дж. Хейса [13], которые, возможно, послужили прототипами тарелок боспорской сигиллаты [14].

Восточная сигиллата В — сосуды, изготовленные из красно-коричневой или красно-розовой неплотной глины, слоистой в изломе, с большим количеством слюды в тесте. Лак — оранжево-красного цвета, густой, обычно полностью и равномерно покрывает поверхность изделия. Для некоторых сосудов характерно и так называемое “двойное покрытие” [13, 15], причем для более поздней **ESB2** оно часто “маскируется” толстым слоем лака. Некоторые экземпляры в результате обжига приобрели характерный блеск (возможно, это было сделано специально для имитации металлического покрытия). Но подавляющее число сосудов имеет матовую поверхность. Местом производства этой группы посуды считается г. Траллы на территории современной южной Турции. Эта керамика массово присутствует в памятниках I в. н.э., будучи основной импортной посудой в регионе.

Восточная сигиллата С, или керамика Чандарли, — одна из наиболее широко распространенных групп средиземноморской столовой посуды. Она производилась в мастерской Чандарли неподалеку от Пергама, открытой в начале XX в. З. Лешке [16]. Характерные особенности керамики из этой мастерской — толстые стенки, хороший обжиг и отпечатки прокладок круглой формы, которые помещались между обжигаемыми сосудами. Наибольшее распространение эта группа керамики получает во II–III вв. н.э., когда она замещает на средиземноморских и причерноморских рынках восточную сигиллату В.

Боспорская сигиллата

Боспорская сигиллата — наиболее распространенная группа краснолаковой керамики на территории Боспорского царства позднеэллинистического и раннеримского времени, которая была исследована в [14, 17, 18].

Боспорская сигиллата изготовлена из глины различных оттенков коричневого и розово-красного цветов, визуальнo в черепке определяются примеси известняка, железистых частиц и редкой мелкой слюды [18]. Мастерские по изготовлению боспорской сигиллаты еще не открыты, но, вероятно, они находились в Пантикапее [14, 17, 18].

Боспорская сигиллата отличается широкоимазоном форм открытых сосудов, предназначенных главным образом для сервировки стола (тарелки, блюда, миски, чаши и солонки). Многие из них имитировали широко распространенные формы

чернолаковой керамики и краснолаковой посуды группы ESA [18]. Производство боспорской сигиллаты продолжалось со второй половины II в. до н.э. и как минимум до конца I в. до н.э.—начала I в. н.э., когда она сменилась понтийской сигиллатой [14]. Вполне вероятно ее производство и в римское время, во всяком случае в I в. н.э.

Понтийская сигиллата

Эта группа краснолаковой керамики (*Pontic sigillata*), массово представленная в причерноморских памятниках I—III н.э., известна в Средиземноморье, хотя и в незначительных объемах. Центры производства этой группы столовой посуды пока не выделены [13, 19], но, возможно, часть из них располагалась в северо-западном Причерноморье на территории современной Румынии. Понтийская сигиллата не гомогенна, разделяется на несколько групп, вероятно, соответствующих разным центрам производства или крупным мастерским. Наибольшее распространение получила понтийская сигиллата А (*Pontic sigillata A*), появившаяся не позднее второй четверти I в. н.э. и вытеснившая боспорскую сигиллату с боспорского рынка [19]. Массовое присутствие сосудов этой группы фиксируется минимум до середины III в. н.э.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Рентгеновская томография (РТ)

Исследования внутреннего строения фрагментов керамики методом РТ проводили на промышленном рентгеновском томографе X5000 (NSI) на трубке открытого типа с размером вокселя 7–12 мкм. Параметры напряжения и тока подбирали с целью получения высокого разрешения (размер вокселя) и варьировали в зависимости от объема проб.

Теневые проекции регистрировали позиционно-чувствительным детектором рентгеновского излучения Perkin Elmer с размером матрицы 2048 × 2048 пикселей, размером пикселя 200 × 200 мкм, динамическим диапазоном 16 бит и сцинтиллятором на основе CsI:Tl. Для реконструкции томографических сечений использовали программный пакет ef X-CT. Визуализацию данных и расчет пористости и включений осуществляли с помощью программного пакета Volume Graphics studio 3.5.1. Минимальный объем для расчета соответствовал размеру вокселя полученных данных. Для оценки объема включений минимальное значение ослабления выбирали по включению, наименее контрастному относительно керамической основы. Часть включений имела равный или меньший контраст с основой образцов и в расчете не учитывалась. Расчет пор и включений проводили для полного объема образцов.

Рентгенофлуоресцентный анализ (РФЛА)

Крупномасштабное РФЛА-картирование проводилось по всей области поперечного шлифа. Анализ выполнен на микрофлуоресцентном спектрометре M4 Tornado (Bruker) с шагом 20 мкм. Во время эксперимента ускоряющее напряжение рентгеновской трубки составляло 50 кВ, ток — 300 мкА. Для фокусировки в спектрометре M4 Tornado используется поликапиллярная линза, фокусирующая в заданную точку поверхности исследуемого образца излучение рентгеновской трубки в пятно диаметром 25 мкм. Вакуумирование камеры образца (20 мбар) дает возможность проводить РФЛА химических элементов начиная с Na. Анализ полученных карт распределения элементов проводился с использованием программного обеспечения M4 Tornado.

Рентгенофазовый анализ (РФА)

Исследование фазового состава объектов осуществлялось методом порошковой дифракции в геометрии “на пропускание” на станции “Белок/РСА” Курчатовского специализированного источника синхротронного излучения “КИСИ-Курчатов”.

В исследованиях использовался способ крепления артефактов в криопетле с помощью апейзона. Регистрация двумерных дифрактограмм проводилась с использованием позиционно-чувствительного детектора Rayonix SX165, располагавшегося на расстоянии 80 мм от образца перпендикулярно падающему рентгеновскому пучку при комнатной температуре. Длина волны падающего монохроматического излучения составляла 0.75 Å, размер пучка фотонов — 400 × 400 мкм², время измерения одной дифракционной картины — 2 мин. Получаемые двумерные картины приводились к стандартному для порошковых дифрактограмм виду $I(2\theta)$ за счет азимутального интегрирования в программе Dionis. Определение фазового состава проводилось с использованием базы данных PDF-4+ с помощью метода корундовых чисел.

Растровая электронная микроскопия в сочетании с рентгеновским микроанализом

Для проведения исследований были изготовлены поперечные шлифы образцов (шлифовка P1800 и P2500, финишная полировка P4000).

Основной элементный состав керамической основы изделий определяли методом растровой электронной микроскопии с энергодисперсионным рентгеновским микроанализом (РЭМ/ЭРМ). На поверхность образцов наносили токопроводящую пленку аморфного углерода при помощи термического распыления с использованием установки Leica EM ACE600 (Leica Microsystems)

для снижения накопления статического заряда вследствие низкой проводимости материала. Для анализа основного состава керамического теста спектры ЭРМ были получены от центральных областей шлифов, вне приповерхностных областей лаковых слоев, которые могут заметно отличаться по составу от основы. Данные о составе определяли усреднением результатов пяти измерений. РЭМ/ЭРМ-исследования проводили с помощью растрового двухлучевого электронно-ионного микроскопа Helios Nanolab 600i (Thermo Fisher Scientific), оборудованного системой ЭРМ (EDAX), при ускоряющем напряжении 30 кВ в режиме высокого вакуума (10^{-4} Па). Обработку спектров ЭРМ осуществляли с помощью программного обеспечения TEAM (EDAX). Полученные данные считаются полуколичественными, так как суммарное содержание идентифицированных элементов приводится к 100%. Чувствительность метода составляет 0.1–0.5 мас. %.

Просвечивающая электронная микроскопия в сочетании с рентгеновским микроанализом (ПЭМ/ЭРМ) и электронная дифракция (ЭД)

Исследования методами ПЭМ/ЭРМ и электронной дифракции выполнялись на просвечивающем электронном микроскопе Osiris (Thermo Fisher Scientific) при ускоряющем напряжении 200 кВ. Прибор оснащен системой ЭРМ (Bruker) для определения химического состава образцов, приставкой просвечивающе-растрового режима и широкоугловым детектором темного поля для получения изображений с Z-контрастом. Разрешающая способность прибора по точкам составляет 2.5 Å, по линиям – 1.02 Å. Электронная дифракция проводилась при ускоряющем напряжении 200 кВ с использованием апертуры размером 200 нм.

Для ПЭМ- и ЭД-исследований лаковых образцов были изготовлены поперечные ламели. На первом этапе образец механически утоняется до толщины 20–40 мкм. Дальнейшее утонение проводится ионами аргона (Ar^+) в установке 691 PIPS (GATAN) при ускоряющем напряжении 5 кВ до

образования отверстия. Финальную полировку осуществляли с использованием ионов при понижении энергии до 0.1 кэВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгеновская томография позволяет оценить ряд значимых технологических параметров, отражающих особенности изготовления изделий: размеры и процентное содержание пор и включений, а также неоднородность керамического материала по обнаруживаемым на томографических сечениях крупным областям различного контраста по электронной плотности (рис. 1а).

Для сопоставления групп восточной, понтийской и боспорской керамики данные о размерах (равновесное среднее – медианы, $\times 10^{-5} \text{ мм}^3$) и процентном содержании пор и включений представлены в виде блочных диаграмм размаха (рис. 2). Значимые технологические дефекты – крупномасштабные полости – в расчетах медианы и максимальных размеров пор не участвовали.

Группы близки по процентному содержанию включений, но существенно различаются по их размерам: включения для образцов восточной ($1.8 \cdot 10^{-5} \text{ мм}^3$) и понтийской сигиллаты ($1.5 \cdot 10^{-5} \text{ мм}^3$) на порядок меньше в сравнении с боспорскими ($52.6 \cdot 10^{-5} \text{ мм}^3$), что говорит о менее качественной подготовке глиняного сырья последних.

Наиболее пористыми оказались объекты боспорской группы, процентное содержание пор для которой в среднем составило 4% в сравнении с 1.8% в случае понтийской и 2.4% для восточной группы. По медианному объему пор группы практически идентичны, за исключением нескольких объектов. В качестве примера на рис. 1 представлены поперечные томографические сечения с указанием пор в объеме для предметов различных регионов.

Для ряда восточных и понтийских объектов характерна неоднородность материала: тонкие поглощающие слои, хаотично расположенные в объеме

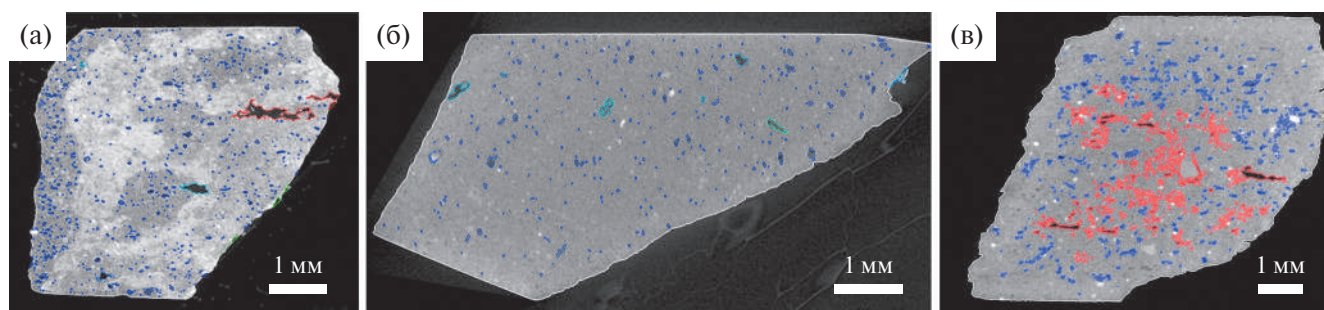


Рис. 1. Томографические сечения с указанием пор в объеме для образцов восточной (а), понтийской (б) и боспорской (в) сигиллаты.

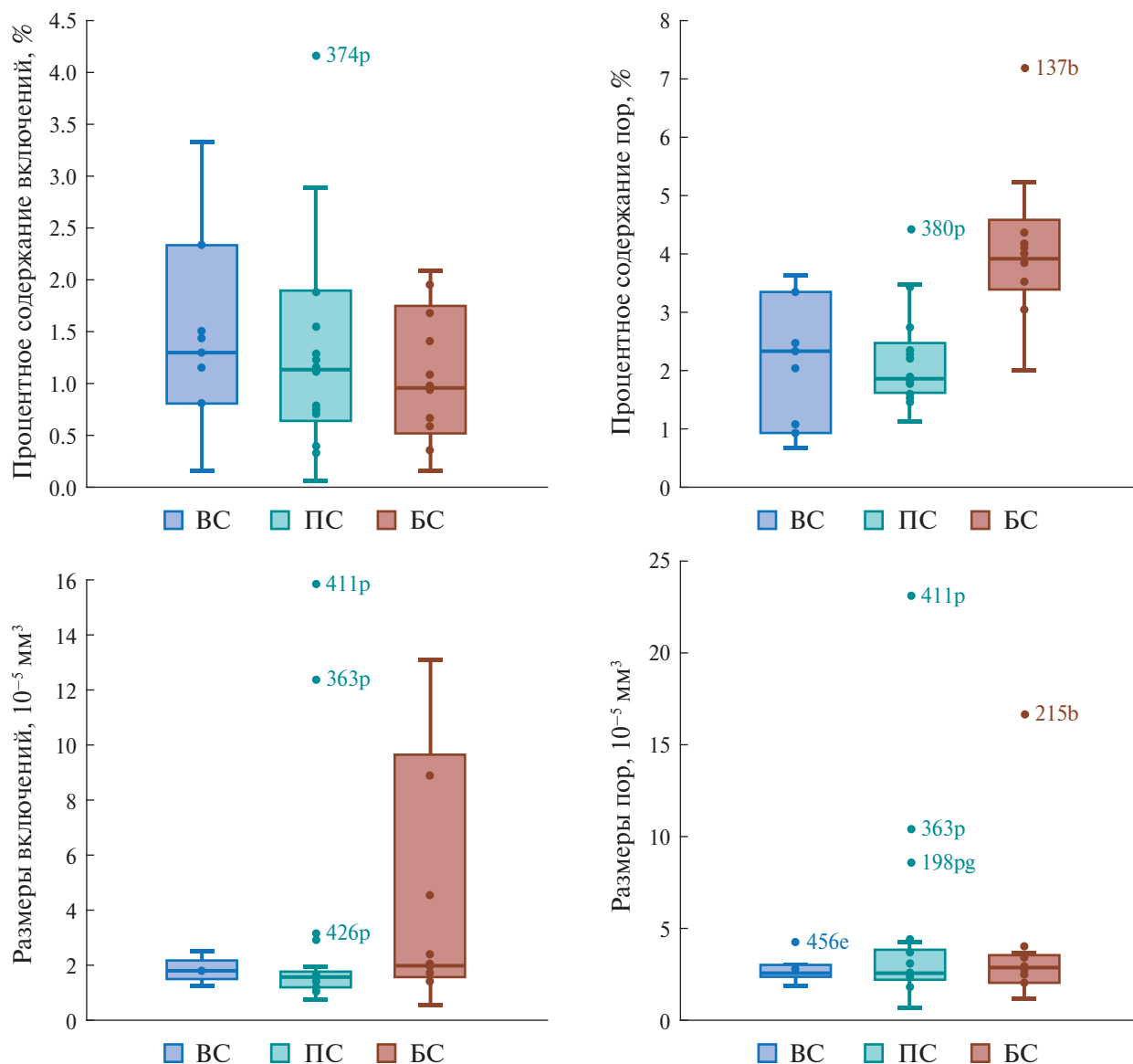


Рис. 2. Диаграммы размаха по данным РТ о размерах и процентном содержании пор и включений.

проб (подобно рис. 1а), что может быть результатом замешивания двух типов глин.

Крупномасштабное РФА-картирование распределения элементов (рис. 3) дает дополнительный ряд параметров, характеризующих (не)однородность керамического материала.

Присутствие большого количества частиц Si в образцах всех производственных центров является признаком использования в качестве отошителя кварцевого песка.

Максимальные размеры включений указывают на дисперсность глиняного сырья: размеры частиц значительно более крупные для боспорской сигиллаты в сравнении с остальными регионами, что подтверждается данными РФА о содержании кварца и

РТ о размерах включений и означает более грубую степень помола

Неоднородность распределения Ca и Fe (рис. 3а) в массе образцов, вероятно, является результатом использования в качестве сырья двух типов глин — известковой и железистой, которые замешивались для придания изделию необходимых свойств, более подробно обсудим их ниже. Такие неоднородности обнаружены для большинства объектов восточной группы и ряда понтийских предметов.

Рентгенофазовый анализ. Минералогический состав керамической основы, с одной стороны, характеризует тип глиняного сырья и присутствующих отошителей, с другой — является маркером температуры обжига по сохранившимся фазам, имеющим определенную температуру разложения.

Боспорская сигиллата преимущественно характеризуется отсутствием в составе объектов кальцита, за исключением нескольких образцов, причем содержание данного минерала не превышает 3%. В совокупности с данными элементного состава о низком содержании кальция (РЭМ/ЭРМ ~4.2 мас. %) можно сделать вывод об использовании известковой низкотемпературной глины. Особый интерес представляет присутствие во всех боспорских объектах мусковита, разложение которого происходит при температуре от 500 до 1000°C. Наличие данного минерала показывает, что температура обжига была ниже 1000°C, а большое процентное содержание данной фазы (до 36%) говорит о нахождении не в пограничном температурном диапазоне. Полевые шпаты в этой группе представлены альбитом (~19.1%), присутствуют кальцит (~1%), гематит (~1.5%), мусковит (~16.9%) и кварц (~48.2%). Присутствие кварца отражает использование отощителя – кварцевого песка, причем его содержание наибольшее именно для данного производственного центра.

Понтийская сигиллата характеризуется по данным РЭМ/ЭРМ как известковая: содержание кальция ~18.1 мас. %. В составе этой группы для большинства образцов появляется и кальцит, разложение которого происходит при температуре ~900°C. Так как глина известковая, можно сделать предположение об изначальном присутствии кальцита и его разложении в процессе обжига в ряде образцов с более низким содержанием кальция по данным РЭМ/ЭРМ. Ввиду наличия объектов с сохранившейся фазой кальцита можно сделать вывод о пограничной температуре обжига ~800–900°C. Таким образом, для объектов с более низким содержанием кальцита разложение данного минерала уже произошло, а для объектов с более крупными кристаллитами этого не случилось. Кроме того, в составе одного из образцов (№ 411р) присутствуют мусковит и кальцит одновременно, что может являться признаком, что температура обжига для данного объекта была гарантированно ниже 900°C. Еще одна особенность проявилась при изучении образца 77р: присутствие 2% кристобалита – высокотемпературной модификации кварца, образующейся в температурном диапазоне 850–1000°C. Полевые шпаты в данной группе представлены альбитом (~31%), присутствуют кальцит (~4%) гематит (~12%), диопсид (~10%), акерманит (~4%) и кварц (~38%).

Восточная сигиллата характеризуется по данным РЭМ/ЭРМ как известковая: содержание кальция ~22.9 мас. %. Причем кальцит, имеющий температуру разложения 900°C, отсутствует. Аналогично понтийской группе предполагаются его изначальное присутствие в глине и разложение при обжиге с температурой выше 900°C. Кроме того, мусковит присутствует только в одном объекте в

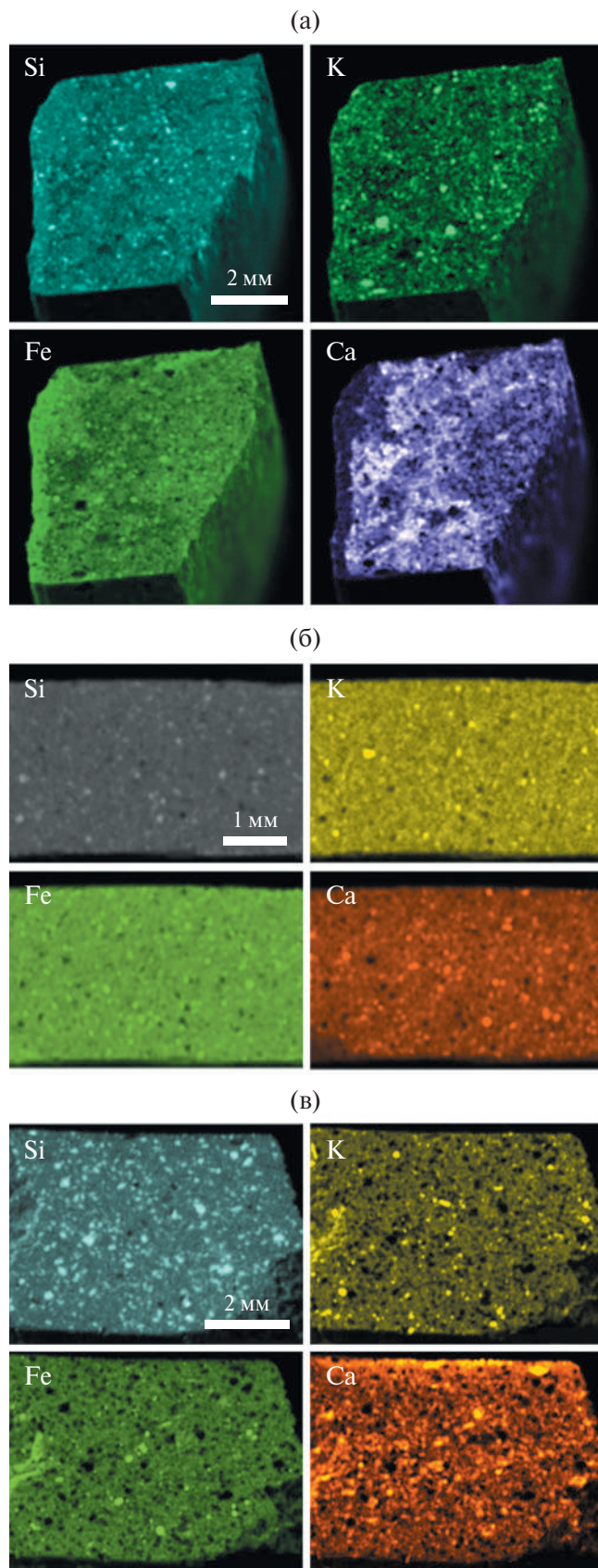


Рис. 3. РФЛА-карты распределения элементов для образцов восточной (а), понтийской (б) и боспорской (в) сигиллаты.

крайне малом содержании — 3%. Совокупность изложенных фактов указывает на температуры обжига $\sim 1000^\circ\text{C}$. Полевые шпаты в данной группе представлены минералами групп альбит—анортит ($\sim 30.5\%$) и микроклин—санидин—ортоклаз ($\sim 3\%$), присутствуют клинопироксены ($\sim 28.5\%$), ортопироксены ($\sim 1\%$), гематит ($\sim 2\%$), мусковит ($\sim 1.5\%$) и кварц ($\sim 26.5\%$). Количество отошителя — кварцевого песка — самое низкое в сравнении с другими группами.

По совокупности изложенных фактов результаты РФА анализа позволяют сделать вывод о температурных интервалах обжига изделий: для восточной сигиллаты она могла составлять $\sim 1000^\circ\text{C}$, для понтийской чуть ниже — $850\text{--}900^\circ\text{C}$, а для боспорской — в промежуточных значениях интервала $500\text{--}900^\circ\text{C}$.

РЭМ/ЭРМ. Метод РЭМ дает возможность выделить характеристики лакового слоя как с точки зрения степени остеклованности, так и особенностей его состава в сравнении с керамической основой.

На рис. 4 представлены морфологически разные изображения лакового слоя, характерные для

изучаемых производственных центров и демонстрирующие их технологические различия.

Морфологические параметры (однородность структуры, пористость, присутствующие частицы) отражают, во-первых, степень помола и фильтрации суспензии в зависимости от размера присутствующих частиц. Во-вторых, различную степень остеклованности, которая зависит как от состава исходной глины и добавления флюсов (например, калиевого поташа), так и от температур, достигаемых при обжиге.

Сравнив состав лакового слоя и основы, можно выделить ряд принципиально важных с технологической точки зрения параметров (рис. 5):

- повышение содержания К свидетельствует о добавлении калиевого поташа в качестве флюса для лучшего стеклования суспензии;

- значительно меньшее содержание Са в сравнении с основой может быть связано с необходимостью сравнивать коэффициенты теплового расширения для минимизации растрескивания и отслоения лака;

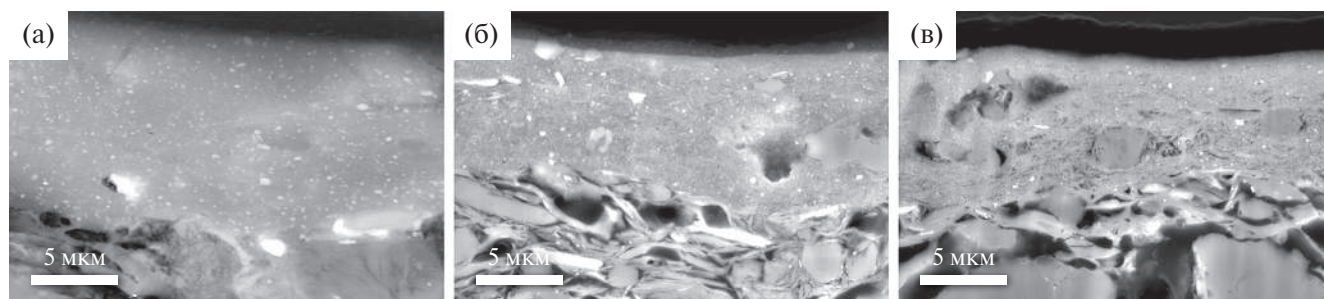


Рис. 4. РЭМ-изображения морфологии лакового слоя образцов восточной (а), понтийской (б) и боспорской (в) сигиллаты.

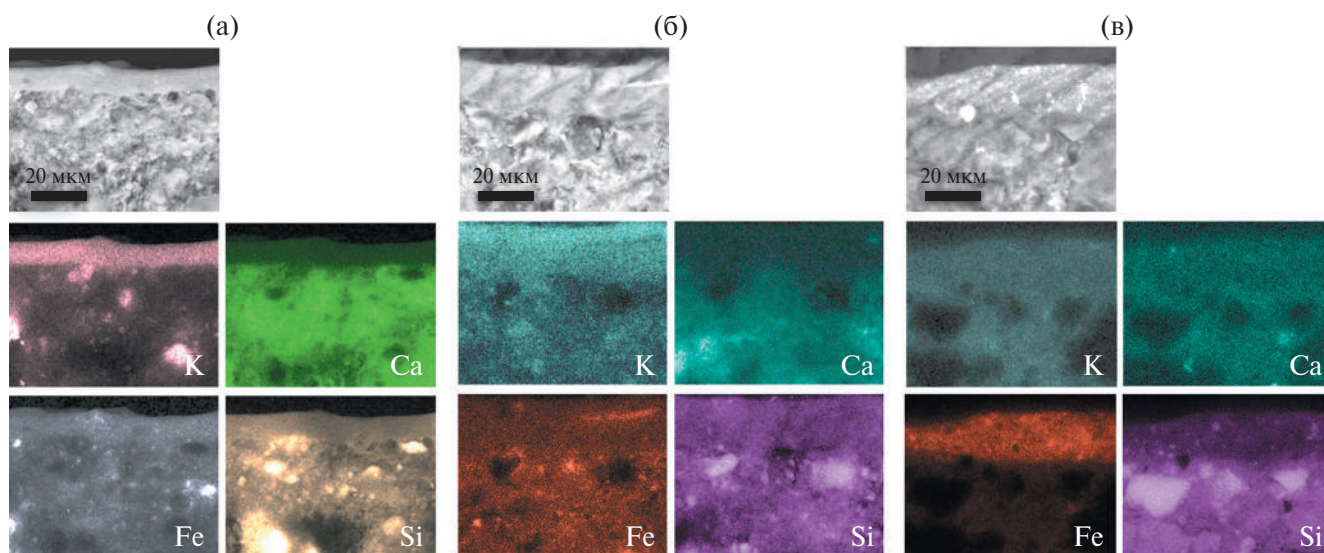


Рис. 5. РЭМ/ЭРМ-картирование распределения элементов для образцов восточной (а), понтийской (б) и боспорской (в) сигиллаты.

– повышение содержания Fe указывает на добавление красящего пигмента на основе железа для придания изделию типичного для данного вида посуды терракотового цвета;

– понижение содержания Si может быть результатом удаления в ходе вымачивания и фильтрации глины кварцевого песка.

Исходя из приведенных результатов можно проанализировать особенности изготовления лаковой суспензии для различных производственных центров.

Для объектов восточной сигиллаты выполняются все перечисленные выше параметры: существенное увеличение содержание калия в лаковом слое (на ~12 мас. %) и добавление железосодержащего пигмента (разница состава относительно основы ~7 мас. %), уменьшение содержания Ca в лаковом слое (на ~20 мас. %) и меньшее содержание Si в составе лака (на ~9 мас. %).

В изделиях понтийской сигиллаты в целом выдержаны основные технологические параметры, обеспечивающие качество лакового слоя, но в меньшей степени: разница по содержанию K составляет ~5 мас. %, по содержанию Ca – 14 мас. %. Однако отсутствует такая значительная разница по Fe (в данном случае она составляет ~3 мас. %), что говорит о вероятном отсутствии добавленного красящего пигмента и использовании естественно ожеженной глины.

Изделия боспорской сигиллаты наименее качественны среди выделенных групп: отсутствуют признаки добавления остекловывающих компонентов на основе K, нет разницы в содержании Ca. Однако увеличение в лаке концентрации Fe на ~11 мас. % говорит об использовании добавленного пигмента, а разница в содержании Si на ~7 мас. % – о проведении процедуры фильтрации от песка. Но, возможно, ввиду использования высокозапасоченной глины содержание Si все же остается самым

высоким среди изучаемых групп и влияет на качество лакового слоя.

ПЭМ/ЭРМ. Для дальнейшей оценки качества лакового слоя были проведены его исследования методом ПЭМ. Для изучения выбраны наиболее репрезентативные объекты каждого производственного центра.

В данном случае особое внимание уделялось присутствующим микропримесям – размерам и особенностям распределения, на основании чего можно рассуждать о естественном их происхождении или искусственном добавлении для придания необходимых свойств изделию. Важным фактором является и обнаружение глинистых минералов – признак плохой степени стеклования и относительно низкой температуры обжига.

На рис. 6 представлено сравнение особенностей микроструктуры лакового слоя, демонстрирующее для восточной сигиллаты хорошо остеклованный слой с новообразованными кристаллитами, а для понтийской и боспорской групп – присутствие слоистых глинистых минералов, имеющих относительно низкую температуру деструкции слоистой структуры – 700–900°C (в некоторых случаях от 500°C).

Во всех объектах были обнаружены железистые частицы (рис. 7), однако их размеры и характер распределения различаются, что позволяет сделать предположения об их природе и назначении с точки зрения технологического процесса:

– восточная сигиллата: большое количество железистых включений однородного распределения говорит о добавлении красящего вещества тонкого помола;

– понтийская сигиллата: железистые включения значительно меньших размеров и их небольшое количество скорее всего указывают на использование ожеженной глины с естественными примесями;

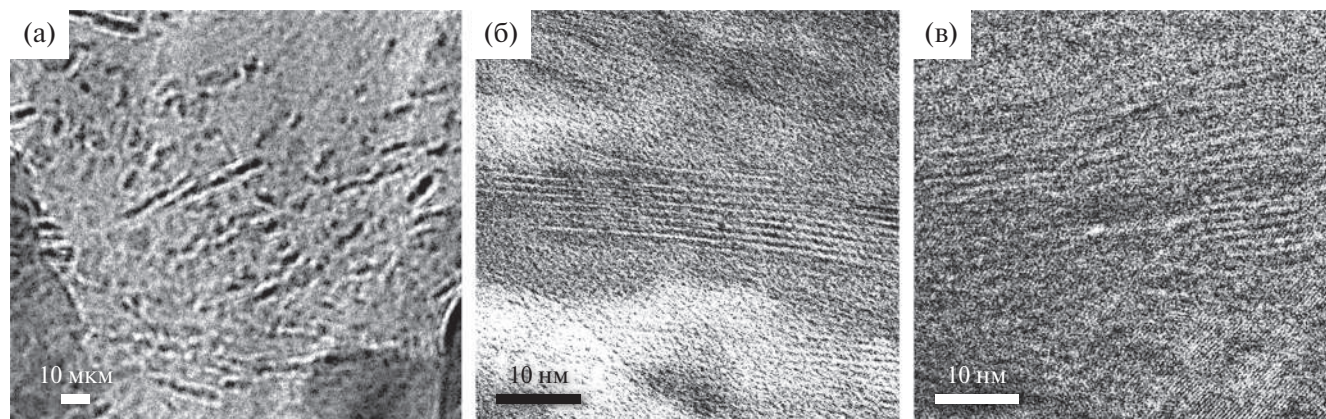


Рис. 6. ПЭМ-изображения особенностей микроструктуры лакового слоя: нанокристаллы шпинели в образце восточной сигиллаты (а), глинистые минералы в образцах понтийской (б) и боспорской (в) сигиллаты.

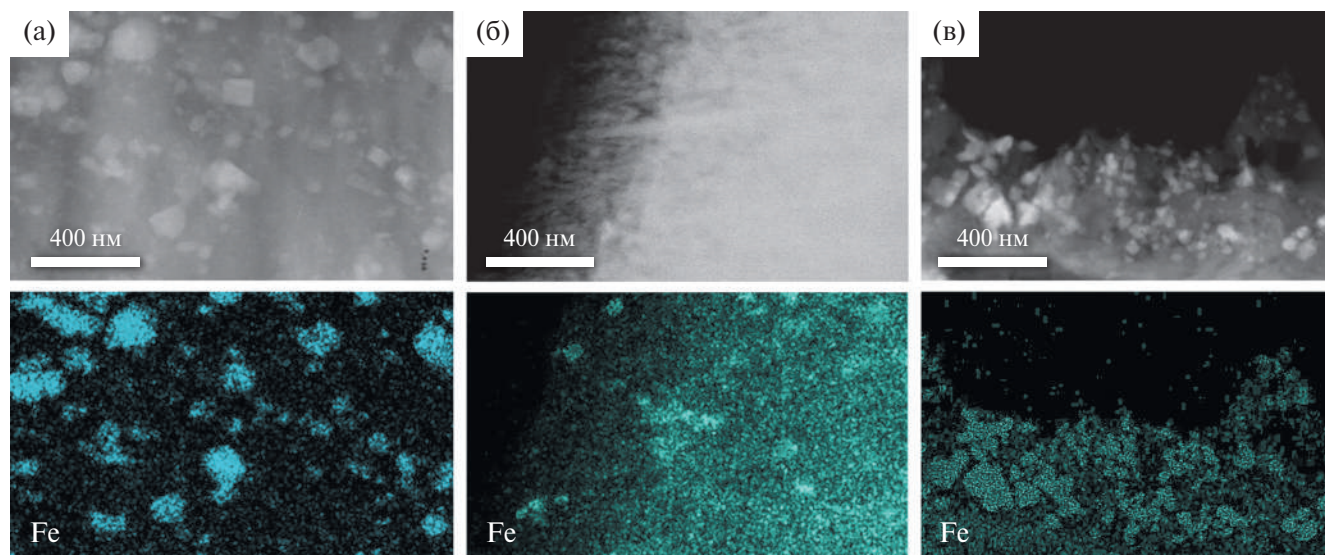


Рис. 7. ПЭМ/ЭРМ-картирование распределения железа в лаковом слое образцов восточной (а), понтийской (б) и боспорской (в) сигиллаты.

— боспорская сигиллата: большое количество железистых включений широкого диапазона форм и размеров означает добавление красящего пигмента, однако более грубого помола в сравнении с восточной сигиллатой.

Особый интерес представляют включения с точки зрения определения их фазы. В образце восточной сигиллаты обнаружены игольчатые кристаллы, имеющие преимущественно выделенное направление ориентации (рис. 6а). Дифракция от области с кристаллитами показала наличие фазы шпинели, причем размеры и характер распределения кристаллов указывают на то, что это новообразованные в процессе обжига фазы. Исходя из литературных данных при высоких температурах (выше 900–1000°C) разложение иллитовой глины может вызвать рост высокотемпературных фаз, таких как муллит или шпинель.

Железистые частицы, описанные выше для образца восточной сигиллаты, были идентифицированы как кристаллы гематита, образование которого возможно из гематита при температуре 500–600°C в восстановительных условиях. Ввиду почти черного цвета данного минерала изделие приобретает соответствующий темный цвет в отличие от гематита, который дает терракотовый окрас.

ОБСУЖДЕНИЕ

Среди образцов изучаемых производственных центров (табл. 1) наиболее качественными оказались объекты восточной сигиллаты. Для их изготовления использовалась хорошо подготовленная мелкодисперсная глина. Мастера применяли особый технологический прием, имеющий

определяющее значение с точки зрения сохранности лакового слоя, — добавление более тугоплавкой известковой глины в керамическую основу, что предотвращает растрескивание и отслоение лака в процессе охлаждения. Лаковый слой изготавливался из еще более мелкодисперсной фракции глины с добавлением калийсодержащего препарата (вероятно, калиевого поташа, содержащегося в золе растений) для лучшего остекловывания. Характерный оттенок достигался добавлением пигмента на основе оксида железа.

В изделиях понтийской сигиллаты в целом выдержаны основные критерии качества, но в меньшей степени в сравнении с восточной группой. На хорошую остеклованность лакового слоя повлияло добавление калийсодержащего препарата. В некоторых случаях аналогично восточной сигиллате в состав керамической основы добавлялась более тугоплавкая известковая глина. Однако в отличие от других регионов для достижения характерного терракотового цвета лакового слоя использовалась естественно ожеженная глина без добавления дополнительных красящих пигментов.

Наименее качественными оказались изделия боспорской сигиллаты. Для изготовления керамической основы использовалась более крупнодисперсная глина, а в лаковом слое сохранились частицы кварцевого песка, что говорит о менее качественной подготовке глиняного сырья. Кроме того, не было достигнуто характерного остекловывания лакового слоя из-за отсутствия в его составе специальных добавок. Не наблюдается замешивания двух типов глин, которое могло бы предотвратить растрескивание лакового слоя, что также существенно повлияло на его сохранность. Однако,

Таблица 1. Проект рецептуры краснолаковой керамики восточной, понтийской и боспорской сигиллаты

		Восточная сигиллата	Понтийская сигиллата	Боспорская сигиллата
Керамическая основа		Мелкодисперсная глина со средним размером включений $1.8 \cdot 10^{-5} \text{ мм}^3$ (восточная сигиллата), $1.5 \cdot 10^{-5} \text{ мм}^3$ (понтийская сигиллата). Замешивание известковой и железистой глин (часто для восточной группы, реже для понтийской)		Крупнодисперсная глина со средним размером включений $52.6 \cdot 10^{-5} \text{ мм}^3$
		Преимущественно кварцевый песок (РФА: 26.5%) и полевые шпаты (РФА: 33.5%)	Преимущественно кварцевый песок (РФА: 38%) и полевые шпаты группы альбит–анортит (РФА: 31%)	Преимущественно кварцевый песок (РФА: 48.2%), полевые шпаты группы альбит–анортит и ортоклаз (РФА: 19.1 и 7.7% соответственно)
Лаковый слой	Морфология	Хорошо остеклованный	Остеклованный с редкими порами и сохранившимися глинистыми минералами	Плохо остеклованный с порами и включениями кварцевого песка и сохранившимися глинистыми минералами
	Остекловывающий компонент	Добавление калийсодержащего препарата (вероятно, калиевый поташ, содержащийся в золе растений – разница относительно основы составляет ~12 мас. % для восточной и ~5 мас. % для понтийской сигиллаты)		Не добавлялся остекловывающий препарат на основе К (разница относительно основы составляет в среднем <0.5 мас. %)
	Красящий пигмент	Добавление железосодержащего препарата в качестве пигмента (разница относительно основы ~7 мас. %)	Отсутствует добавленный красящий пигмент на основе Fe, а для достижения характерного терракотового цвета с использовалась естественно ожелезненная глина	Красящий пигмент на основе Fe присутствует, причем в большем количестве в сравнении с другими регионами (разница относительно основы составляет ~11 мас. %)
Предотвращение отслоения лакового слоя		Предполагается добавление более тугоплавкой известковой глины в керамическую основу с целью сравнения коэффициентов теплового расширения основы и лакового слоя для предотвращения растрескивания и отслоения лака в процессе охлаждения		
Температура обжига		Вероятно, составляла ~1000°C	В диапазоне 850–900°C	Наименьшая в сравнении с остальными регионами – в промежуточных значениях интервала 500–900°C

несмотря на то что боспорские мастера не владели всеми тонкостями работы с керамическим материалом, они соблюдали визуальные характеристики и для достижения терракотового цвета добавляли красящий пигмент на основе оксида железа, причем в большем количестве в сравнении с другими регионами.

Кроме того, одним из важнейших критериев качества оказалась температура обжига. Оптимальные температуры использовали мастера восточной сигиллаты – около 1000°C. В случае понтийской и боспорской керамики обжиг происходил в более низком температурном диапазоне – 850–900 и 500–900°C соответственно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе комплексных естественно-научных исследований получена новая историко-технологическая информация, существенно расширяющая понимание особенностей технологий, характерных для производственных центров восточной, понтийской и боспорской сигиллаты. Выявлены ранее неизвестные детали подготовки исходного сырья для изготовления керамических изделий с красным лаком, обнаружение которых было невозможным без применения естественно-научного подхода.

Результаты исследований позволили выделить критерии качества изделий, реконструировать исторические рецептуры и охарактеризовать технологический уровень крупных производственных центров восточной сигиллаты и более локальных понтийских и боспорских мастерских.

Выводы о технологических приемах, используемых мастерами различных регионов, хорошо согласуются с историческим контекстом. Техника изготовления краснолаковой керамики зародилась именно в восточных регионах (Сирия и Малая Азия) и далее получила распространение как в качестве экспортной продукции, так и прообраза для воспроизведения в локальных производственных центрах, одними из которых были мастерские боспорской и понтийской сигиллаты. Несмотря на то что в целом их качество ниже, отметим, что мастера — производители понтийской сигиллаты — смогли соблюсти практически все параметры, важные с точки зрения качества изделия. Однако боспорская группа отстает по соблюдению технологических параметров, что существенно сказалось на сохранности изделий и их внешних характеристиках. Данный факт еще раз подтверждает гипотезу возникновения боспорской сигиллаты как “импортозамещения” продукции крупных производственных центров, сообщение с которыми было недоступно из-за блокады римлянами черноморских проливов в ходе войн Митридата Евпатора с Римом.

Работа выполнена при поддержке Российской Федерации в лице Минобрнауки России в рамках Соглашения о предоставлении из федерального бюджета гранта в форме субсидии № 075-15-2023-010 от 21.02.2023 (15.СИН.21.0024).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. King A. // *Britannia*. 1980. V. 11. P. 139.
2. Fabrizi L., Nigro L., Spagnoli F. et al. // *Ceram. Int.* 2020. V. 46 (2). P. 1640.
3. Sciau P., Sanchez C., Gliozzo E. et al. // *Archaeol. Anthropol. Sci.* 2020. V. 12. P. 211.
4. Guarino V., De Bonis A., Grifa C. et al. // *Period. di Mineral.* 2011. V. 80 (3). P. 455.
5. Aloupi-Siotis E. // *Special Techniques in Athenian Vases* / Ed. Lapatin K. Los Angeles: J. Paul Getty Museum, 2008. P. 113.
6. Mirti P., Appolonia L., Casoli A. // *J. Archaeol. Sci.* 1999. V. 26. P. 1427.
7. Grifa C., Germinario C., De Bonis A. et al. // *J. Archaeol. Sci. Rep.* 2019. V. 23. P. 291.
8. Maggetti M. Phase Analysis and its Significance for Technology and Origin, dans *Archaeological Ceramics* / Ed. Olin J.S., Franklin A.D. Washington: Smithsonian Institution Press, 1982. 121 p.
9. Sciau P., Languille M.A., Dooryhee E. et al. // *Proceedings of the 7th European Meeting on Ancient Ceramics (EMAC'03)* / Ed. Prudêncio M.I. et al. Lisboa: Instituto Português de Arqueologia, 2005. P.
10. Терещенко Е.Ю., Антипин А.М., Кварталов В.В. и др. // *Кристаллография*. 2022. Т. 67. № 4. С. 667. <https://doi.org/10.31857/S0023476122040178>
11. Журавлев Д.В., Мандрыкина А.В., Смокотина А.В. и др. // *Российские нанотехнологии*. 2023. Т. 18. № 5. С. 612. <https://doi.org/10.56304/S1992722323050205>
12. Kenyon K. // *The Objects from Samaria*. London: Palestine Exploration Fund, 1957. P. 281.
13. Hayes J.W. // *Ceramica fine Romana nel Bacino Mediterraneo (tardo ellenismo e primo imperio)*, *Atlante delle forme ceramiche II*, *Enciclopedia dell'arte antica, classica e orientale*. Roma: Istituto della Enciclopedia Italiana, 1985. 406 p.
14. Домжалски К., Журавлев Д.В. // *Боспор Киммерийский и варварский мир в период античности и средневековья*. Материалы IV Боспорских чтений. Керчь. 2003. С. 89.
15. Robinson H.S. *The Athenian Agora V: Pottery of the Roman Period, Chronology*. Cambridge University Press, 1959. 163 p.
16. Loeschcke S. *Sigillata-Töpfereien in Tschandarli: Bericht über die Ergebnisse einer Versuchsgrabung im Jahre 1911*. Mann. 1912. 63 s.
17. Domzalski K. // *Archeologia*. 1997. V. 47. P. 95.
18. Журавлев Д.В., Смокотина А.В. // *Боспорский феномен: Большие и малые города Боспорского царства. Круглый стол, посвященный 75-летию Е.А. Молева (1947–2021)*. Матер. междунар. науч. конф. СПб: ИПЦ СПбГУПТД, 2022. С. 288.
19. Журавлев Д.В. *Краснолаковая керамика Юго-Западного Крыма первых веков н.э. (по материалам позднескифских некрополей Бельбекской долины)*. Симферополь: МАИЭТ. 2010. Suppl. 9. 320 с.

ON THE TECHNOLOGY OF PRODUCTION OF ANTIQUE RED-GLAZED POTTERY (BOSPORAN, PONTIC AND EASTERN SIGILLATA)

A. V. Mandrykina^a, D. V. Zhuravlev^{a,b}, P. V. Guryeva^a, E. S. Kovalenko^a,
O. A. Kondratyev^a, D. N. Khmelenin^a, E. Yu. Tereschenko^{a,*}, E. B. Yatsishina^a

^a*National Research Centre "Kurchatov Institute", Moscow Russia*

^b*State Historical Museum, Moscow, Russia*

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

Abstract. A comprehensive study of antique red-glazed pottery fragments (terra sigillata) belonging to the Pontic, Bosporan and Eastern groups has enabled the identification of distinctive technological characteristics of the slip layer and ceramic mass. The Eastern sigillata samples exhibited superior technological characteristics. The small size of the pores and inclusions is indicative of the utilisation of finely dispersed clay. Furthermore, the presence of a mixture comprising two distinct clay types was identified: a ferrous clay and a more refractory calcareous clay. The particular and likely meticulous preparation of the clay suspension for the slip layer production was indicated by the addition of a potassium-containing preparation, presumably potassium potash, to enhance the glazing of the layer, as well as an iron-containing pigment, probably ochre. The samples were fired at a temperature of approximately 1000°C. Pontic sigillata products were distinguished by the addition of potassium potash in accordance with Eastern techniques and the absence of a specially added pigment in the varnish mixture. The firing temperature was lower, falling within the range of 850–900°C.

СТРОИТЕЛЬНЫЕ РАСТВОРЫ ГРОБНИЦ ЭСКИ-КЕРМЕНА И ГОРЗУВИТ

© 2024 г. А. Ю. Лобода^{1,*}, П. И. Калинин², А. М. Антипин¹, П. В. Гурьева¹,
Е. С. Коваленко¹, А. В. Мандрыкина¹, Е. А. Кузьмина¹, Э. А. Хайрединова³,
А. В. Мастыкова⁴, Е. Ю. Терещенко¹, Е. Б. Яцишина¹

¹Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

²Институт физико-химических и биологических проблем почвоведения РАН, Пушкино, Россия

³Институт археологии Крыма РАН, Симферополь, Россия

⁴Институт археологии РАН, Москва, Россия

*E-mail: lobodaau@mail.ru

Поступила в редакцию 16.09.2024 г.

После доработки 25.09.2024 г.

Принята к публикации 03.10.2024 г.

Проведен сопоставительный анализ строительных растворов двух погребальных сооружений средневековых городов Крыма — на плато Эски-Кермен и Горзувиты. Хотя назначения конструкций различаются — на плато Эски-Кермен гробница построена внутри возведенного здания, а в Горзувитах внешние стенки гробницы “наращивались” для увеличения объема внутреннего пространства, в обоих случаях использовался известковый раствор. Обнаруженные в известковой основе фаунистические остатки позволили уточнить происхождение использованного карбонатного сырья — на Эски-Кермен известь готовили из нумуллитового известняка эоценового возраста, из которого, в частности, сложено само плато, а в Горзувитах — из известняка верхне-оксфордских отложений южных склонов Главной гряды Крымских Гор. В качестве технологических примесей в Горзувитах использовали окатанную крупную гальку (речного или морского происхождения), песок, предположительно, речного происхождения, и остатки растений, возможно, сопутствующие песку. На плато Эски-Кермен в силу ограниченных ресурсов встречаются в основном только неоднородные, достаточно крупные, фрагменты измельченной, частично пережженной, керамики. Полученные результаты подтверждают гипотезу, что локальные изменения рецептуры растворов связаны с доступностью сырьевых ресурсов вблизи места строительства — как природных, так и антропогенных.

DOI: 10.31857/S0023476124060194, EDN: YFTIEI

ВВЕДЕНИЕ

В 841 г. территория Юго-Западного Крыма (Климаты Готии) вернулась в состав Византийской империи. После восстановления иконопочитания на соборе, созванном 11 марта 843 г. в Константинополе, влияние церкви во всех сферах общественной жизни Византии возросло [1, с. 323–324]. На периферии империи, в Юго-Западном Крыму, постепенно распространяется аскетический христианский погребальный обряд в могилах и усыпальницах при храмах зачастую с последующим перезахоронением в костницах. Так, жители средневекового города на плато Эски-Кермен (рис. 1, I) в конце IX в. прекращают использовать располагавшийся за городской чертой на юго-восточном склоне плато некрополь и начинают хоронить умерших в могилах, сооруженных около стен

или внутри старых городских храмов. Одновременно проводится перепланировка кварталов, появляются квартальные однефные храмы — часовни, принадлежавшие одной семье или роду (рис. 26) [1, с. 312, 323]. Такие часовни становятся своеобразными некрополями, где на небольшой площади в гробницах с многократными захоронениями на протяжении не менее трех веков находят упокоение от 150 до 600 человек. Погребальные сооружения при квартальных храмах могли высекались в скальном полу либо сооружались из камней, каменных плит или блоков внутри или снаружи храма, пристраиваясь к его стенам.

Если гробница сооружалась из каменных блоков, связующим веществом между ними зачастую, так же как и в кладке храма, служил известковый строительный раствор [2]. Как правило, состав

подобных растворов однотипен и различается примесями, добавленными в известковую массу. Известь получали из горных пород, состоящих из карбоната кальция (CaCO_3), используя преимущественно известняк [3]. При длительном обжиге с температурой, превышающей 700°C , карбонат кальция трансформируется в оксид кальция (CaO) — негашеную известь. Чтобы придать негашеной извести цементирующие свойства, в нее добавляют воду, образуя гашеную известь — гидроксид кальция (CaOH_2). Помимо вымачивания известь перемешивают и в некоторых случаях взбивают [4, с. 42]. На этом этапе в раствор добавляют различные примеси: песок, глину, золу, навоз, пепел и т.д. для того, чтобы сделать известь более густой и предотвратить сжатие и растрескивание раствора при усыхании. Часто использовалась битая толченая керамика, придававшая раствору розоватый оттенок. Эти добавки определяли не только свойства готового раствора, но и его дальнейшие изменения под воздействием окружающей среды [5, с. 146].

Проведенные ранее в НИЦ “Курчатовский институт” исследования строительных растворов культовых построек VI века н.э. соседних городищ (Большой трехнефной базилики Мангупа и Северного храма на плато Эски-Кермен) показали

значительную разницу в материале и количестве примесей, добавляемых в раствор. Основной добавкой в строительных растворах из Мангупа во всех случаях служил крупный галечный песок с малым количеством органических включений (ракушечник). Образцы Северного храма Эски-Кермена содержали добавки мелкого песка, толченой керамики, а также примеси органического происхождения (ракушечник, следы растений) [6]. Было высказано предположение, что как количество, так и тип добавляемых в строительные растворы примесей во многом связан с имеющимся в наличии местным сырьем. В представленной работе для расширения разнообразия сопоставляемых образцов и проверки описанной выше гипотезы изучались образцы другого типа культовых построек из более удаленных друг от друга памятников.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для исследования отобраны строительные растворы из погребальных сооружений двух средневековых крымских городов, расположенных на значительном расстоянии друг от друга, в разных географических условиях — в горной части полуострова (на известняковом плато Эски-Кермен (рис. 1, 1)) и на Южном берегу, в Горзувитах (современный Гурзуф) (рис. 1, 2).

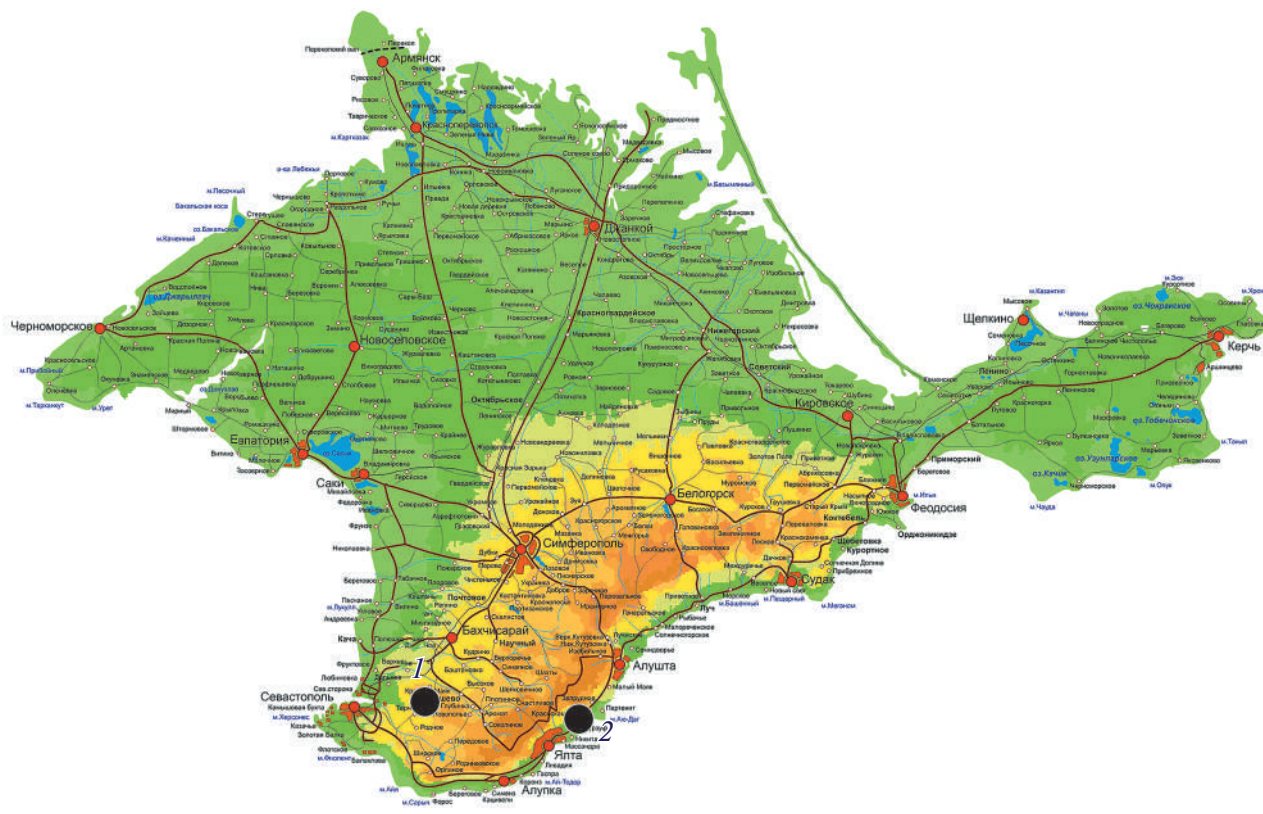


Рис. 1. Карта Крыма с указанием местоположения памятников, из которых происходят образцы известковых растворов: 1 — плато Эски-Кермен, 2 — Горзувиты (современный Гурзуф).

Объект 1: прямоугольная в плане гробница 6/2019 на плато Эски-Кермен пристроена к внутренней стороне северной стены притвора однонефного храма X–XIII вв. в квартале 2 (рис. 2б). Гробница 6/2019 использовалась в XII–XIII вв. [1]. Ее возвели после того, как высеченные в скальном полу притвора могилы были полностью заполнены и перекрыты глиняным полом. Во время вырубки нижней части гробницы была разрушена тонкая скальная перемычка, отделявшая ее от могилы 9/2019. Образовавшееся в результате отверстие строители заложили небольшими камнями и черепицей на известковом растворе с обильными включениями битой керамики. В качестве образцов для исследования взяты раствор из этой перемычки, возведенной в начале XII в. между могилой и гробницей (ЭК1; рис. 2, 1), и фрагмент черепицы, вывалившийся из кладки, с прилипшим комом раствора розоватого цвета с обильными включениями толченой керамики (ЭК2; рис. 2, 2).

Объект 2: гробница, обнаруженная внутри небольшого одноапсидного храма в Горзувитах

(рис. 1, 2). Гробница расположена под полом церкви, которая перекрывается более поздним храмом, датирующимся не ранее второй половины XIII в. [7, с. 413, 415–421, рис. 3–5]. Сопоставление данных археологии, радиоуглеродного датирования и изотопных исследований позволяет предположить, что первые захоронения в гробнице нижнего храма были совершены не ранее XI в., тогда как дата погребения последнего умершего относится к середине–третьей четверти XIII в. [8, 9]. Гробница ладьевидной формы перекрыта четырьмя крупными плитами, опиравшимися на обкладку, выложенную по контуру погребального сооружения и состоявшую из камней, блоков ракушечника, нескольких фрагментов черепицы и плинфы; местами прослеживался известковый раствор [10, с. 188]. Представленные в работе образцы взяты из верхней части обкладки могилы (Г46.3), ее южного (Г46.4; Г46.7; рис. 3, 1, 2) и северного бортов (Г46.8; рис. 3, 3). Обкладка сооружена не ранее середины XIII в., в поздний период использования погребального сооружения, когда оно уже было

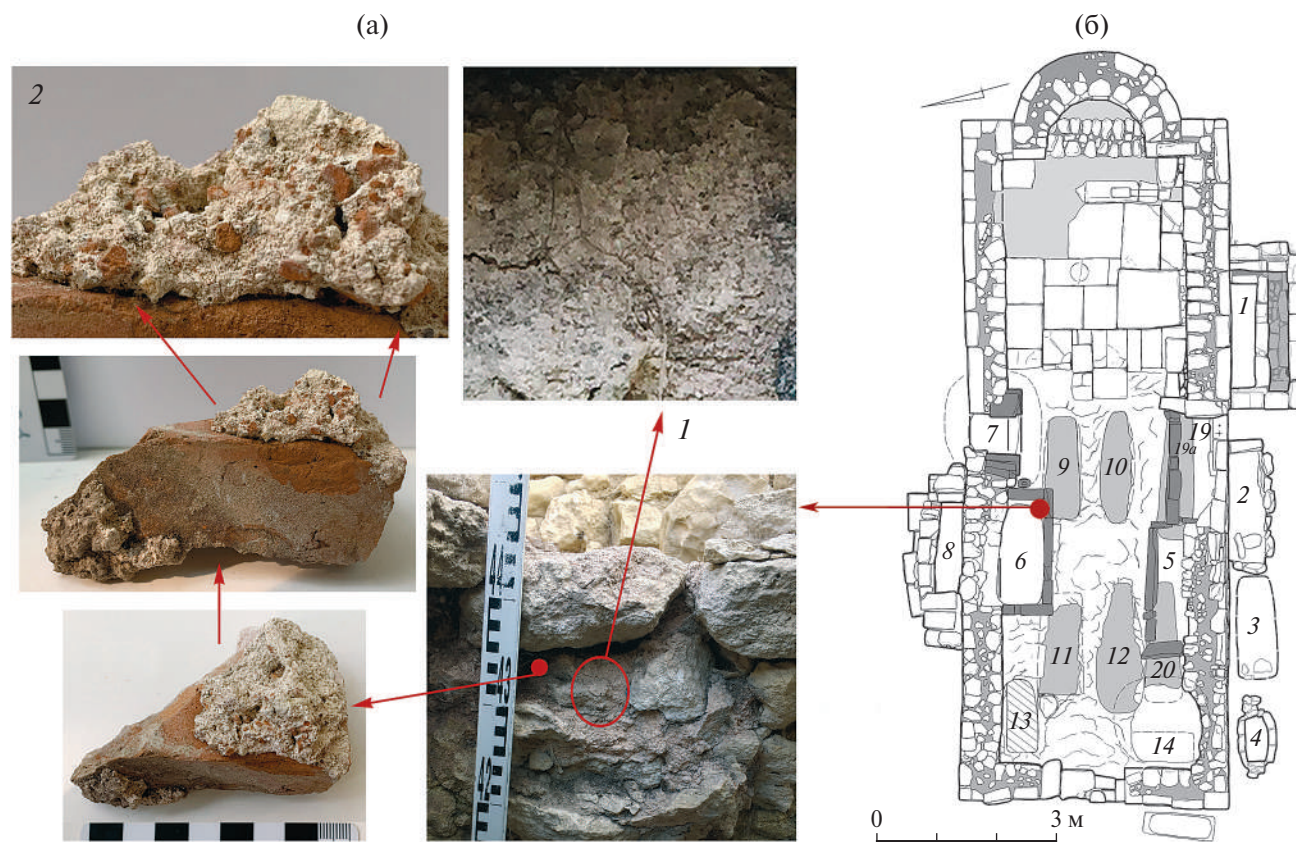


Рис. 2. Город на плато Эски-Кермен: а – стена – перемычка между гробницей 6/2019 и могилой 9/2019, из которой взяты образцы известняковых растворов ЭК1 (1) и ЭК2 (2) (фото Э.А. Хайрединовой); б – план однонефного храма X–XIII вв. из квартала 2. Красным кружком показано место, откуда взяты образцы растворов ЭК1 и ЭК2 (чертеж Э.А. Хайрединовой).



Рис. 3. Горзувити. Гробница внутри храма. Общий вид с севера и детали с указанием мест, откуда взяты образцы извещкового раствора: 1 – Г46.4, 2 – Г46.7, 3 – Г46.8. (фото А.В. Мاستыковой).

практически заполнено и появилась необходимость в дополнительном пространстве.

Исследования общего строения, элементного и фазового состава образцов строительных растворов выполняли аналогично описанной ранее методике [6]. Элементный состав растворов исследовали методом растровой электронной микроскопии в сочетании с энергодисперсионным рентгеновским микроанализом (РЭМ/ЭРМ) с помощью растрового двухлучевого электронно-ионного микроскопа Helios Nanolab 600i (Thermo Fisher Scientific), оборудованного системой ЭРМ (EDAX), при ускоряющем напряжении 30 кВ в режиме высокого вакуума (10^{-4} Па).

Исследования методом рентгенофазового анализа (РФА) выполнены на порошковом рентгеновском дифрактометре Rigaku Miniflex 600 ($\text{CuK}\alpha$) в диапазоне сканирования 2θ 3° – 70° с шагом 0.02° .

Рентгеновскую томографию (РТ) проводили на промышленном рентгеновском томографе X5000 (NSI) на рентгеновской трубке открытого типа. Параметры измерений приведены в табл. 1. Теневые проекции регистрировали позиционно-чувствительным детектором рентгеновского излучения Perkin Elmer с размером матрицы 2048×2048 пикселей, размером пикселя 200×200 мкм, динамическим диапазоном 16 бит и сцинтиллятором на основе CsI:Ti. Фильтры не применяли. Время экспозиции одной теневой проекции для всех образцов – 0.5 с. Для визуализации трехмерной информации о внутреннем строении растворов, расчета объема пустот и включений применяли программный пакет VGStudio. Минимальный объем для расчета соответствовал размеру вокселя полученных данных. Для оценки объема включений минимальное значение ослабления выбирали по включению, наименее контрастному относительно керамической основы.

Таблица 1. Параметры рентгеновской томографии образцов растворов

Образец	Напряжение, кВ	Ток, мкА	Диаметр фокального пятна, мкм	Шаг поворота, град	Размер вокселя, мкм
ЭК1	200	120	24	0.18	16
Г46.3	120	190	23	0.14	13
Г46.4	130	220	29	0.18	15
Г46.7	130	220	29	0.14	15
Г46.8	120	190	23	0.14	13

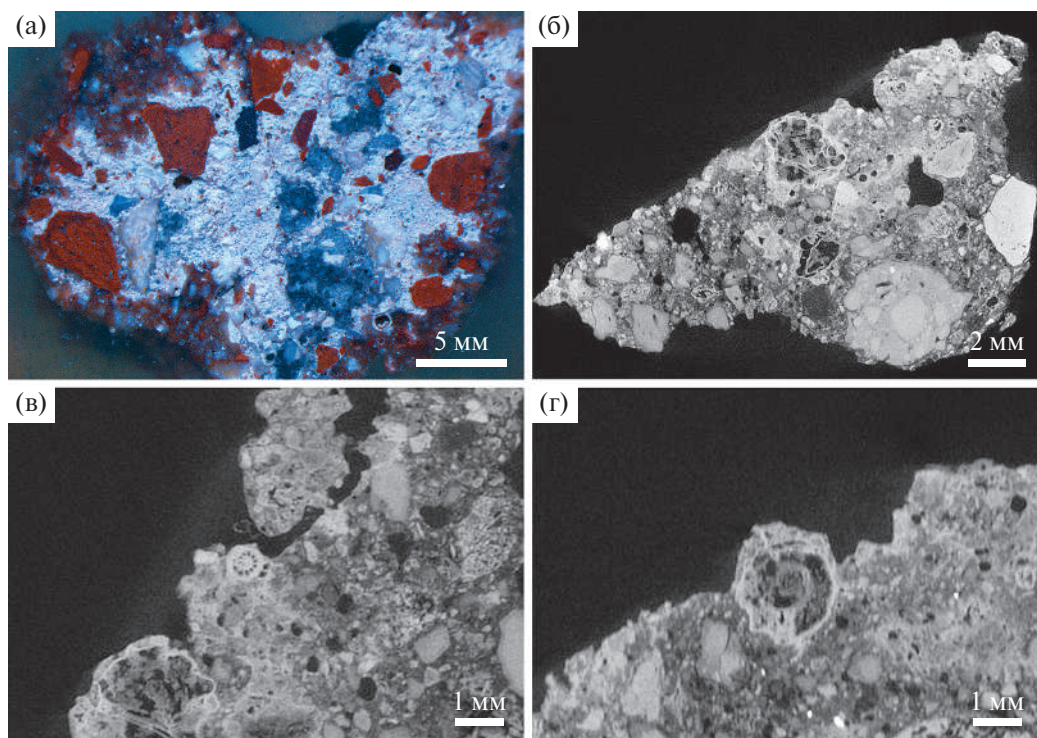


Рис. 4. Шлиф образца ЭК1 (а), результаты томографии образца ЭК1 (б–г). Продольное сечение с различными неоднородностями (б) и примеры включений органического происхождения (раковины нуммулитов) (в, г).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Общее строение образцов изучали методами оптической микроскопии и РТ.

Исследование шлифов образцов из Эски-Кермена методом оптической микроскопии выявило, что из примесей в них преобладает битая керамика, присутствуют мелкие минералы (рис. 4а). Основная масса раствора имеет светло-кремовый цвет.

По данным РТ образцы Эски-Кермена представляют собой многофазную смесь, соединенную более однородной массой (рис. 4б). Размеры минеральных примесей достигают ~5 мм. Отдельные минеральные частицы в образцах имеют гетерогенное внутреннее строение, характерное для керамики (рис. 4б). Помимо минеральных включений в образцах ЭК присутствуют единичные органические включения (раковины) размерами до 2 мм (рис. 4в, 4г). Наблюдаются единичные крупные полости неправильной формы размером до 3.3 мм и округлые полости диаметром до 1.5 мм (рис. 4б, 4в). Суммарный объем полостей для образца ЭК1 составил ~7 % от общего объема объекта.

Согласно результатам оптической микроскопии для образцов из Горзувит характерно присутствие крупных темных минеральных примесей

окатанной формы, а также очень мелких фрагментов керамики (длиной до 1 мм) (рис. 5а, 5г, 6а).

Исследование этих образцов методом РТ выявило значительное разнообразие как минеральных, так и органических примесей. Образцы представляют собой многофазную смесь, состоящую преимущественно из минеральных частиц, соединенных более однородной массой (рис. 5б, 5д). Размеры минеральных частиц в образцах: Г46.3 до ~7.5, Г46.4 до ~5.6, Г46.7 до ~8.8 и Г46.8 до ~3.5 мм. Образец Г46.7 практически полностью состоит из минеральных частиц округлой формы (рис. 5д), соединенных небольшим количеством связующего вещества. В образцах Г46.3 (рис. 6г) и Г46.4 (рис. 5б) присутствуют минеральные частицы неправильной формы, а также единичные округлой формы. В образце Г46.8 методом РТ практически не выявлено крупных минеральных включений, однако они обнаруживаются при визуальном осмотре более массивных фрагментов образца. Включения содержатся в меньшем количестве, однако они значительно более массивные — до 7 см в длину.

Включения органического происхождения присутствуют во всех образцах. В образцах Г46.4 (рис. 5в) и Г46.7 (рис. 5е, 5ж) наблюдаются единичные органические включения (раковины) размерами до 2 мм. В Г46.3 органические включения

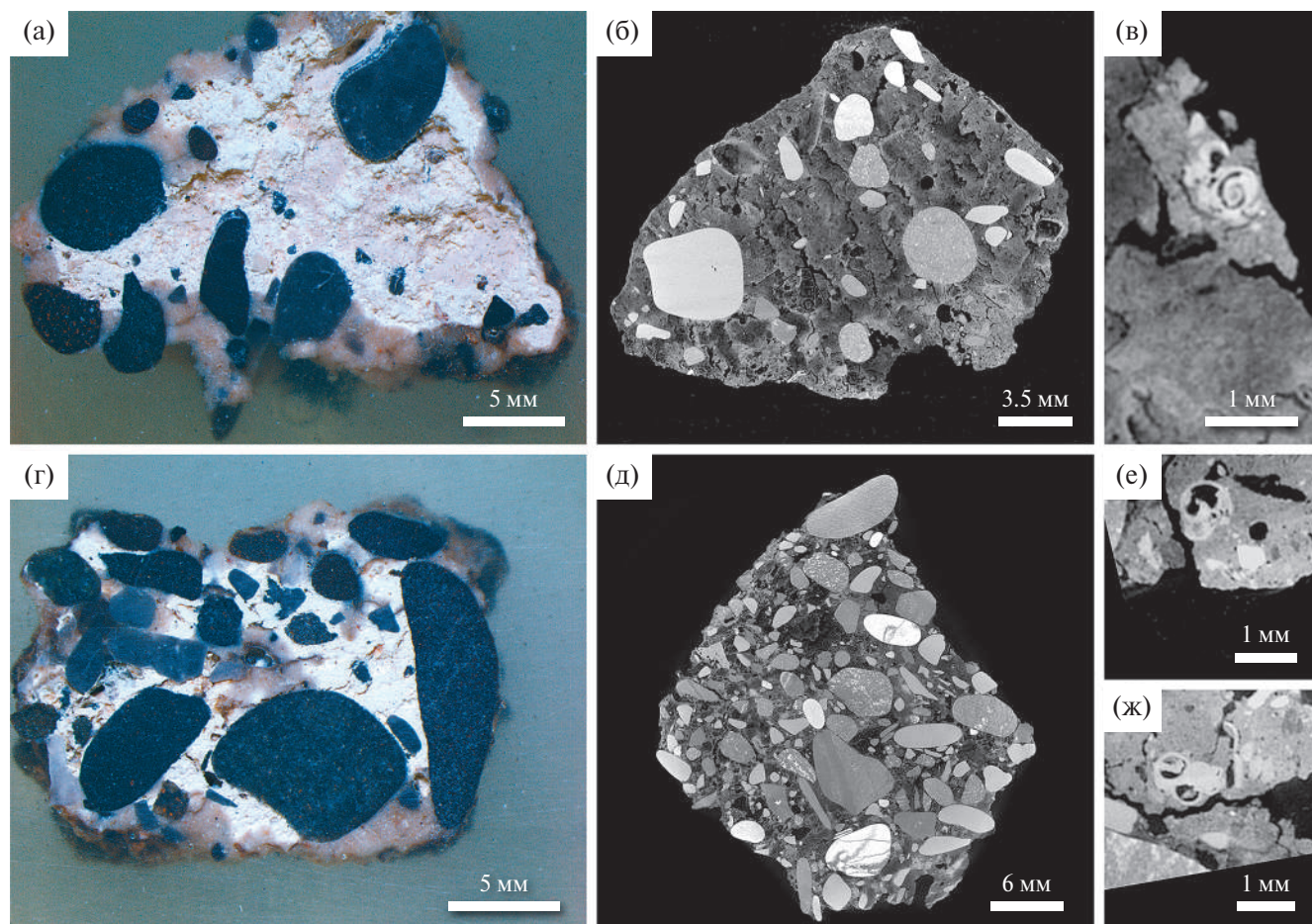


Рис. 5. Шлиф образца Г46.4 (а), результаты томографии образца Г46.4 (б, в); продольное сечение с различными неоднородностями и пустотами (б), продольное сечение органического включения (раковины гастропод) (в); шлиф образца Г46.7 (г), результаты томографии образца Г46.7 (д–ж); продольное сечение с различными неоднородностями и пустотами (д), томографические сечения органических включений (раковины гастропод) (е, ж).

представляют собой полые трубочки (и их фрагменты) сечением $\sim 1 \times 2$ мм с толщиной стенки ~ 300 мкм, вероятно, растительного происхождения (рис. 6д). В образце Г46.8 наблюдаются оба вида органических включений (раковины до 1.5 мм длиной и фрагменты трубочек). Целые раковины практически отсутствуют, сохранившиеся фрагменты распределены по объему в виде конгломератов (рис. 6б, 6в).

В образцах из Горзувит наблюдаются единичные крупные полости неправильной формы размерами до 3.3 мм и округлые полости диаметром до 1.5 мм (рис. 5б, 5д, 6б, 6в). Кроме полостей наблюдаются множественные трещины, расположенные преимущественно вокруг крупных минеральных частиц. Суммарный объем пустот (полостей и трещин) для Г46.3 составил $\sim 13\%$, для Г46.4 и 46.7 $\sim 5\%$, для Г46.8 $\sim 10\%$ от общего объема.

Элементный состав основной связующей массы образцов исследовали методом РЭМ/ЭРМ. Во всех случаях в составе превалировал Са (образцы ЭК – 44–76%, образцы Г – 50–74%), присутствовали примеси Al, Si, Mg, K, Fe, Ti (табл. 2, 3). По результатам РФА все исследованные образцы состоят из кальцита (табл. 4), что позволяет отнести изученные пробы к известковым строительным растворам.

Минеральные примеси в образцах из Эски-Кермена представлены измельченной керамикой, элементный состав которой характеризуется повышением количества Al, Si, Fe, K, Mg, Na, Ti (табл. 2). Кроме того, присутствуют мелкие минеральные примеси черного цвета, которые можно охарактеризовать как железосодержащие минералы (Fe 17.8–34%). Минералогический состав включений методом РФА не выявлен из-за их крайне малого размера.

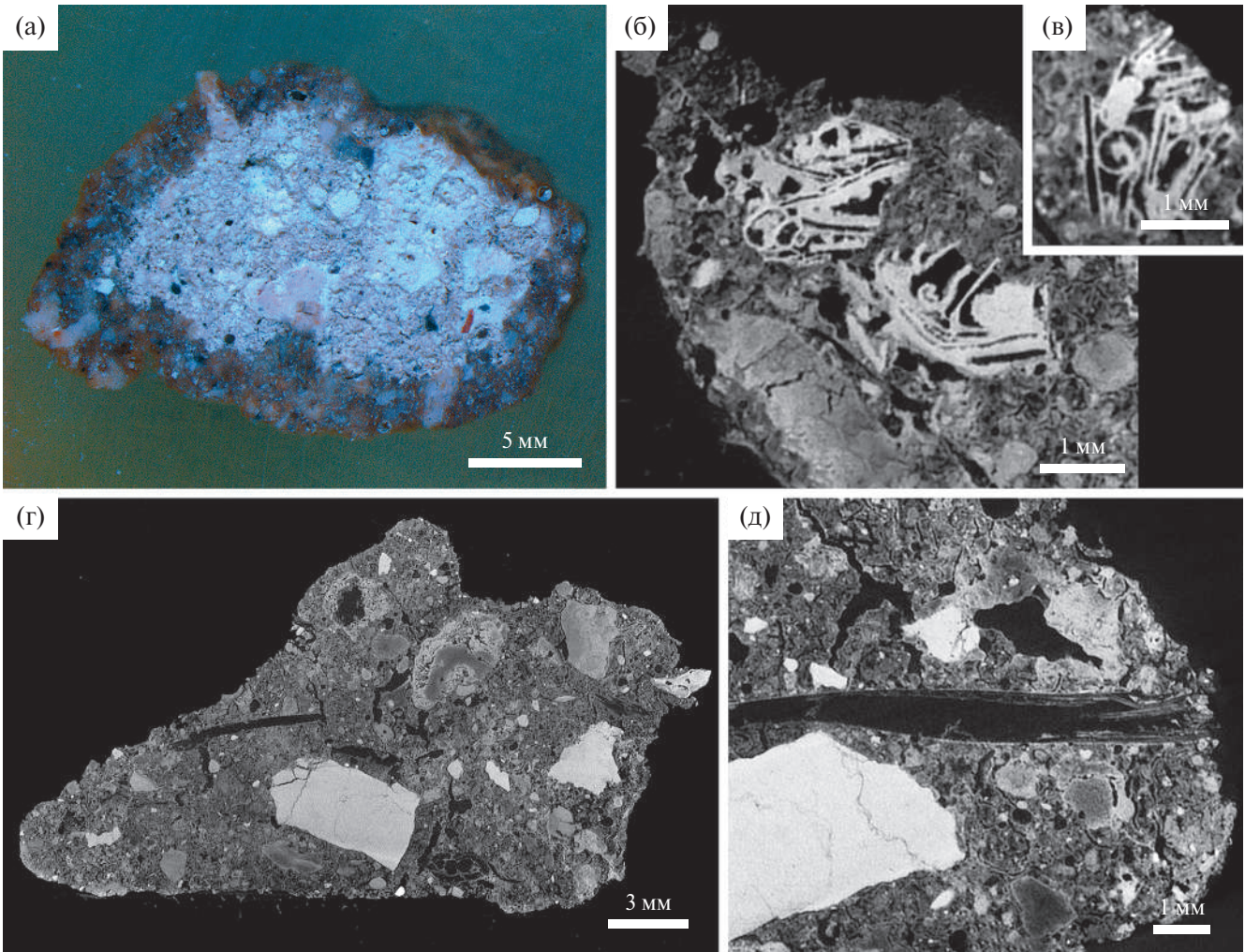


Рис. 6. Шлиф образца Г46.8 (а), томографические сечения органического включения (раковины гастропод) образца Г46.8 (б, в), томографическое сечение образца Г46.3 (г), томографическое сечение органического включения (стебель) образца Г46.3 (д).

Таблица 2. Элементный состав образцов Эски-Кермен по данным РЭМ/ЭРМ (мас. %)

	Основная масса		Фрагменты керамики		Минералы	
	ЭК1	ЭК2	ЭК1	ЭК2	ЭК1	ЭК2
C	11.4	4.9	5.7	4.2	4.8	16.4
O	38.4	14.1	39.1	32.9	28.1	27.8
Na			0.9	0.4	0.5	0.7
Mg	0.3	0.3	1	1.2	1.2	0.2
Al	1.1	0.9	9.2	11.1	8.6	4
Si	2.7	1.9	25.5	30.9	18.3	26.4
P				0.5		
Cl	0.2			0.2	0.1	
K	0.2		2.3	2.9	0.6	1.2
Ca	44.6	76.7	11.3	8.4	2	4.7
Ti	0.2		0.5	0.7	0.6	0.9
Mn					1.4	
Fe	0.9	0.6	4.5	6.7	34	17.8

Таблица 3. Элементный состав образцов из Горзувит по данным РЭМ/ЭРМ (мас. %)

	Основная масса		Минеральные включения					Раковина
	46.4	46.8	46.4	46.4	46.7	46.7	46.8	46.8
C	8.9	6.0	9.8	11.3	6.2	8.1	17.9	7.4
O	39.4	17.4	41.8	46.0	34.5	20.3	17.3	14.4
Na			0.7	0.4	1.1		0.5	
Mg	0.5	0.6	0.6	0.4	0.8		0.7	0.2
Al	0.2	0.2	4.2	4.5	7.8	0.4	12.4	0.3
Si	0.2	0.6	10.1	34.6	37.5	5.8	36.4	0.7
P			0.4					
K			0.6	0.5	1.8		3.8	
Ca	50.8	74.5	0.8	0.4	0.9	1.9	1.9	77.0
Ti		0.3	0.5	0.6	0.4	0.3	0.8	
Mn			0.4		0.3		1.4	
Fe		0.3	30.3	1.3	8.8	63.2	7.0	

Таблица 4. Фазовый состав образцов по данным РФА (%)

	Эски-Кермен		Горзувиты			
	1	2	46.3	46.4	46.7	46.8
Кварц	14	2	12	22	27	5
Кальцит	80	96	81	50	52	86
Монтмориллонит			2			
Каолинит			5			
Глауконит						2
Мусковит				3	4	5
Иллит						1
Ярозит		2				
Блёдит	6					
Клинохлор						1
Альбит				19	13	
Вермикулит				2	1	
Бернессит				3	2	
Магнетит				1	1	

Для образцов из Горзувит характерно значительное количество и большое разнообразие минеральных примесей. Это кварц, алюмосиликаты, а также железосодержащие минералы (Fe 30–63%). Проведенный фазовый анализ позволил определить (табл. 4) присутствующие алюмосиликаты как слюду (вермикулит, мусковит, глауконит), полевые шпаты (альбит) и глинистые минералы (монтмориллонит, каолинит, иллит). Минералы железа определены как магнетит. Зафиксированы единичные включения бернессита.

Органические примеси во всех исследованных образцах представлены преимущественно раковинами. В образцах из Эски-Кермена выявлено значительное количество спиралевидных фораменифер рода *Nummulites* (рис. 4в, 4г).

В образцах из Горзувит обнаружены спирально-асимметричные раковины моллюсков класса *Gastropoda* (рис. 5в, 5е, 5ж). Помимо того, в образцах из Горзувит встречаются растительные остатки в виде полых трубочек (рис. 6д).

По совокупности полученных результатов можно сделать вывод, что для изготовления известковых строительных растворов из Эски–Кермена использовали более чистый и однородный материал. Он практически на 100% состоит из кальцита и небольшой примеси кварца. Керамические включения имеют значимое содержание кальция, железа и калия.

Искусственные добавки из обожженной глины (измельченной строительной или тарной керамики) являются активными заполнителями, так как придают раствору способность твердеть под водой [11, с. 29]. Рецепт цемянки – раствора розоватого цвета, в состав которого входил толченый кирпич и кирпичная пыль, – восходит к римской эпохе. Химическая реакция между гашеной известью и керамическим наполнителем была замедленной, в результате чего получался материал, по прочности равный бетону. Керамическая крошка не только укрепляла раствор, но и придавала ему особую вязкость [5, с. 147]. В Юго-Западном Крыму кладки на цемянке характерны прежде всего для сооружений раннесредневекового времени [12, с. 298; 13, с. 754]. На плато Эски-Кермен в настоящее время следы цемянки зафиксированы только в кладках апсиды северного храма, возведенного скорее всего в ранний период существования города, в конце VI–VII вв. [14, с. 27]. Образец раствора из гробницы 6/2019, функционировавшей в XIII в., показывает, что рецепт цемянки был известен местным жителям и в более позднее время. Следует отметить различие в керамических добавках: в растворах раннесредневекового времени истолченная в пыль керамика окрашивает известь в розоватый цвет, в растворе из гробницы XII–XIII вв., изученном в данной работе, использованы мелкие фрагменты керамики, но при этом известь сохраняет свой светло-кремовый цвет.

Повсеместное присутствие спиралевидных раковин нуммулитов в образцах из Эски-Кермена говорит о том, что для изготовления извести использовался достаточно однородный тип нуммулитового морского известняка, характерный для эоценовых отложений северных склонов Внутренней гряды и Внешней гряды Горного Крыма. В частности, среднеэоценовые нуммулитовые известняки слагают горный массив Эски-Кермен [15, 16].

Состав строительных растворов в образцах из Горзувит более неоднородный. В известковой массе присутствует значительная доля кварца и алюмосиликатов: в большом количестве содержатся примеси железосодержащих минералов, слюд, плагиоклазов и глинистых минералов. Частицы кварцевого песка имеют округлую форму, т.е. окатаны водой, что позволяет предположить его морское или речное происхождение. В пользу последнего

варианта может свидетельствовать факт присутствия мелких фрагментов растений, которые могли попасть в раствор вместе с речным песком.

Найденные в образцах из Горзувит раковины гастропод указывают на то, что для приготовления известкового строительного раствора могли быть использованы карбонатные породы оксфордского яруса юры. Подобные фаунистические остатки характерны для верхнеоксфордских отложений, слагающих обрывистые южные склоны Главной гряды от мыса Айя на западе полуострова до горы Аю-Даг на востоке, рядом с которой и находилось поселение Горзувиты [17].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований отметим следующее. На плато Эски-Кермен гробница 6/2019 была построена в XII в. внутри возведенного в X–XI вв. здания, а в храме из Горзувит раствор сделали в XIII в. специально для обкладки гробницы, чтобы “нарастить” ее борта и получить дополнительное пространство вокруг уже функционировавшего погребального сооружения (XI–XIII в.). В случае обеих гробниц использовался известковый раствор, хотя синхронные жилые постройки (XI–XIII вв.), как правило, возводились на глиняных или “земляных” растворах [14]. Таким образом, изученные образцы строительных растворов из гробниц были специально изготовлены для данных погребальных сооружений.

Согласно полученным данным для производства известковых растворов в каждом городе использовали местные ресурсы. Технология подготовки извести скорее всего была практически идентична, так как общая морфология и состав изученных известковых масс схожи. Основные различия в них связаны с обнаруженными фаунистическими остатками, которые позволяют уточнить происхождение использованного карбонатного сырья. На Эски-Кермен известь готовили из нуммулитового известняка эоценового возраста, из которого, в частности, сложено само плато, а в Горзувитах – из известняка верхнеоксфордских отложений южных склонов Главной гряды Крымских Гор.

Основные различия изученных строительных растворов наблюдаются в добавленных примесях.

В Горзувитах в качестве примеси использовали окатанную крупную гальку (речного или морского происхождения), песок, предположительно, речного происхождения и остатки растений, возможно, сопутствующие песку. Состав известковой массы и примесей образцов растворов из разных частей обкладки гробницы из Горзувит одинаков, несмотря на то, что борт обкладки наращивался, вероятно, постепенно в течение длительного времени.

Аналогичный состав строительных растворов применялся в культовых сооружениях и других средневековых городов Крыма. Известно, что полиминеральный песок, состоящий в основном из круглых зерен эффузивных и осадочных пород, использовался в качестве примеси в известковых растворах при перестройках главного храма Алуштона (совр. Алушта), функционировавшего с раннесредневекового времени и до последней четверти XV в. [13, с. 756, 759, прим. 7, 9]. В изученных ранее образцах из Большой трехнефной базилики Мангупа VIII–XI в. основной добавкой в строительных растворах служил крупный галечный песок [6].

На плато Эски-Кермен в чистую и однородную известь добавляли неоднородно измельченную керамику. Присутствующие темные железосодержащие включения также могут быть связаны с пережженной керамикой. Большое количество подобных примесей в образцах из Эски-Кермена может быть связано с отсутствием на плато и прилегающей территории источников гальки и крупного песка, которые, как было описано выше, зачастую использовались в качестве основной примеси известковых растворов [6].

Таким образом, проведенное исследование дополняет полученные ранее результаты о составе строительных растворов средневековых культовых сооружений городов Крыма и позволяет сделать вывод о том, что на протяжении многих веков в различных частях Крымского полуострова прослеживается схожая тенденция в используемых строительных технологиях. Безусловно, при изготовлении строительных растворов в средневековом Крыму строители придерживались общепринятых, хорошо известных рецептов как в части подготовки известковой массы, так и в выборе добавок и наполнителей. При этом на локальные изменения рецептуры растворов большое влияние оказывала вариативность источников сырья, доступных мастерам поблизости от места строительства — как природных (известняк, песок, галька и прочее), так и антропогенных (керамика).

Исследования выполнены при финансовой поддержке Российской Федерации в лице Минобрнауки России в рамках Соглашения о предоставлении из федерального бюджета гранта в форме субсидии № 075-15-2023-010 от 21.02.2023 (15.СИН.21.0024).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Айбабин А.И., Хайрединова Э.А. // Античная древность и средние века. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2020. Вып. 48. С. 310.

2. Artioli G. Scientific Methods and Cultural Heritage: An Introduction to the Application of Materials Science to Archaeometry and Conservation Science. Oxford, UK: Oxford University Press, 2010. 554 p.
3. Friesem D., Abadi I., Shaham D., Grosman L. // Evolutionary Human Sciences. 2019. V. 1. E9. <https://doi.org/10.1017/ehs.2019.9>
4. Витрувий. “Десять книг об архитектуре” / Пер. Петровского Ф.А. Т. 1. М.: Изд-во Всесоюз. академии архитектуры, 1936. 331 с.
5. Оустерхаут Р. Византийские строители. Киев; М.: КОРВИН ПРЕСС, 2005. 331 с.
6. Лобода А.Ю., Калинин П.И., Антипин А.М. и др. // Материалы по археологии, истории и этнографии Таврии. 2023. Вып. 28. С. 323.
7. Мастыкова А.В. // КСИА. 2020. № 260. С. 407.
8. Голофаст Л.А., Мастыкова А.В. // Материалы по археологии, истории и этнографии Таврии. 2018. Вып. 23. С. 359.
9. Добровольская М.В., Мастыкова А.В. // КСИА. 2020. № 260. С. 428.
10. Мастыкова А.В. // Города, селища, могильники. Раскопки 2017. Материалы спасательных археологических исследований. Т. 25. / Отв. ред. Энговатова А.В. М.: ИА РАН, 2018. С. 186.
11. Значко-Яворский И.Л. Очерки истории вяжущих веществ: от древнейших времен до середины XIX в. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1963. 496 с.
12. Якобсон А.Л. // Материалы по истории и археологии СССР. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1959. № 63. 364 с.
13. Кирилко В.П. // Studia in honorem professoris Borisi Borisov. Велико Търново: ИВИС, 2016.
14. Хайрединова Э.А. // Вестн. Волгоград. гос. ун-та. Сер. 4. История. Регионоведение. Международные отношения. 2023. Т. 28. № 6. С. 25. <https://doi.org/10.15688/jvolsu4.2023.6.3>
15. Черкасов С.Д., Акинин О.И., Корнеева Е.А., Сабри М.М. // Строительство уникальных зданий и сооружений. 2018. Вып. 8. С. 63. <https://doi.org/10.18720/CUBS.71.6>
16. Руденко А.П., Намсараев З.Б., Комова А.В. и др. // Российские нанотехнологии. 2024. Т. 19. № 1. С. 133.
17. Геологическая карта Крыма, масштаб: 1:1000000 / Отв. ред. Муратов М.В. М.: ВСЕГЕИ, 1967.

CONSTRUCTION SOLUTIONS OF THE ESKI-KERMEN AND GORZUVIT TOMBS

A. Yu. Loboda^{a,*}, P. I. Kalinin^b, A. M. Antipin^a, P. V. Guryeva^a, E. S. Kovalenko^a,
A. V. Mandrykina^a, E. A. Kuzmina^a, E. A. Khairedinova^c,
A. V. Mastykova^d, E. Yu. Tereschenko^a, E. B. Yatsishina^a

^a*National Research Centre "Kurchatov Institute", Moscow, Russia*

^b*Institute of Physicochemical and Biological Problems of Soil Science RAS, Pushchino, Russia*

^c*Institute of Crimean Archaeology RAS, Simferopol, Russia*

^d*Institute of Archaeology RAS, Moscow, Russia*

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

Abstract. A comparative analysis of the mortars used in the construction of two burial structures in medieval Crimean cities, namely Eski-Kermen and Gorzuvit, was conducted. In both instances, lime mortar was employed. The faunal remains discovered within the lime base enabled the origin of the carbonate raw material to be determined. In the case of Eski-Kermen, the lime mortar was prepared from Eocene nummulitic limestone, which constitutes the plateau itself. In contrast, the limestone of the Upper Oxfordian deposits of the southern slopes of the Main Ridge of the Crimean Mountains was used in Gorzuvit. As technological admixtures in Gorzuvites, rounded large pebbles (of river or sea origin), sand, presumably of river origin, and plant remains were employed. On the Eski-Kermen plateau, due to the limited availability of resources, mainly only heterogeneous, fairly large fragments of crushed, partially burnt ceramics were used. The obtained results confirm the hypothesis that local changes in the formulation of solutions are associated with the availability of raw materials near the construction site, both natural and anthropogenic.