

ISSN 0023-4761

Том 70, Номер 1

Январь - Февраль 2025



КРИСТАЛЛОГРАФИЯ



НАУКА

— 1727 —

СОДЕРЖАНИЕ

Том 70, номер 1, 2025

КРИСТАЛЛОХИМИЯ

Моделирование санмартинита ZnWO_4 методом межатомных потенциалов

В. Б. Дудникова, Е. В. Жариков, Н. Н. Еремин

3

СТРУКТУРА МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Влияние ионов меди на упаковку и конформацию тиоцианатдегидрогеназы в кристалле

*Л. А. Варфоломеева, А. Ю. Соловьева, Н. С. Шипков, Н. И. Дергоусова,
М. Е. Миняев, К. М. Бойко, Т. В. Тихонова, В. О. Попов*

10

ДИНАМИКА РЕШЕТКИ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

Динамика возникновения новых фаз в кремнии при фемтосекундной лазерной абляции

Е. И. Мареев, Д. Н. Хмеленин, Ф. В. Потемкин

18

О фазовых переходах в композите на основе поливинилиденфторида
под воздействием механических напряжений

*П. А. Воронцов, В. Д. Сальников, В. В. Савин, С. А. Воронцов,
Л. В. Панина, П. А. Еришов, В. В. Родионова*

28

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ

Микротрубки ZnO : механизм формирования
и лазерный эффект на модах шепчущей галереи

А. П. Тарасов, Л. А. Задорожная, Б. В. Набатов, В. М. Каневский

35

Учет неидеальности оптических элементов спектрофотометрического комплекса
при измерении спектров пропускания гиротропных одноосных кристаллов.

I. Образцы вырезаны перпендикулярно оптической оси

Т. Г. Головина, А. Ф. Константинова, Е. В. Забелина, Н. С. Козлова, В. М. Касимова

42

Учет неидеальности оптических элементов спектрофотометрического комплекса
при измерении спектров пропускания гиротропных одноосных кристаллов.

II. Образцы вырезаны параллельно оптической оси

Т. Г. Головина, А. Ф. Константинова, Е. В. Забелина, Н. С. Козлова, В. М. Касимова

53

Атомистическое моделирование кристалла парателлурита $\alpha\text{-TeO}_2$.

II. Анизотропия и микроскопия ионного транспорта

А. К. Иванов-Шиц

62

Атомистическое моделирование кристалла парателлурита $\alpha\text{-TeO}_2$.

III. Анизотропия ионного транспорта при наложении постоянного электрического поля

А. К. Иванов-Шиц

68

Исследование флюоритового твердого раствора $\text{Pb}_{0.5}\text{Cd}_{0.25}\text{Lu}_{0.25}\text{F}_{2.25}$
с конгруэнтным характером плавления

И. И. Бучинская, М. В. Колдаева, Н. И. Сорокин, А. Г. Куликов, Д. Н. Каримов

73

ПОВЕРХНОСТЬ, ТОНКИЕ ПЛЕНКИ

Кристаллы гидросульфатфосфатов цезия: проводимость
и реальная структура при повышении температуры

Р. В. Гайнутдинов, А. Л. Толстихина, И. П. Макарова, С. Леесмент, В. А. Коморников

84

Исследование неоднородных деформаций кристаллических решеток при деформирующем резании образцов стали 08X18H10T с периодическим рельефом поверхности

Б. Е. Винтайкин, Я. В. Черенков, А. Е. Смирнов, С. Г. Васильев 90

Квантовый размерный эффект при нормальном падении пучка электронов средней энергии на растущую гетероэпитаксиальную пленку

С. М. Шкорняков 97

НАНОМАТЕРИАЛЫ, КЕРАМИКА

Нетканые электропроводящие материалы, получаемые электроформованием полианилина и крупнотоннажных полимеров

С. Н. Малахов, Ю. Н. Малахова, С. Н. Чвалун 104

Синтез нанодисков никеля и модификация ими оболочек полиэлектролитных микрокапсул

В. В. Саруханова, И. М. Долуденко, Д. Р. Хайретдинова, В. В. Волков, А. В. Бакиров, Ю. В. Григорьев, Д. Н. Хмеленин, А. В. Михеев, Т. В. Букреева 111

Компьютерное моделирование сложных нанокompозитов AgI/Si₃O₆ в одностенных углеродных нанотрубках

А. В. Петров, И. В. Мурун, А. К. Иванов-Шиц 119

Исследование механизмов фотонного отверждения золь-гель-пленок оксида цинка для гибкой электроники

И. А. Пронин, А. С. Комолов, Э. Ф. Лазнева, В. А. Мошников, А. А. Карманов, Н. Д. Якушова 126

РОСТ КРИСТАЛЛОВ

Исследование кристаллической структуры эпитаксиальных наногетероструктур с множественными псевдоморфными квантовыми ямами {In_xGa_{1-x}As/GaAs} на подложках GaAs (100), (110) и (111)A

Е. А. Климов, А. Н. Клочков, С. С. Пушкарёв 133

КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В ГУМАНИТАРНЫХ НАУКАХ

Химический состав полихромных эмалей трех древнерусских бронзовых предметов из Владимиро-Суздальской Руси

Е. К. Столярова, Т. Ф. Мухина, А. М. Исмагулов, П. А. Волков, А. Г. Куликов, Е. Ю. Терещенко, Е. Б. Яцишина 141

ПРОГРАММНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ

Комбинаторная сложность сигнатуры натурального тайлинга

Д. А. Банару 163

УДК 548.3:004.94

МОДЕЛИРОВАНИЕ САНМАРТИНИТА ZnWO_4 МЕТОДОМ МЕЖАТОМНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ

© 2025 г. В. Б. Дудникова^{1,*}, Е. В. Жариков², Н. Н. Еремин^{1,3}

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

²Федеральный исследовательский центр “Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН”, Москва, Россия

³Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва, Россия

*E-mail: VDudnikova@hotmail.com

Поступила в редакцию 07.10.2024 г.

После доработки 15.11.2024 г.

Принята к публикации 15.11.2024 г.

Проведено моделирование структуры и свойств санмартинита ZnWO_4 методом эмпирических межатомных потенциалов. Разработана система согласованных межатомных потенциалов, позволяющая описать структуру, упругие и термодинамические свойства вольфрамата цинка и дающая возможность моделировать более сложные композитные среды с участием этого компонента.

DOI: 10.31857/S0023476125010012, EDN: IUCFWN

ВВЕДЕНИЕ

Минерал санмартинит ZnWO_4 был впервые обнаружен в 1948 г. в Аргентине вблизи г. Сен-Мартин и почти сразу обратил на себя внимание исследователей в качестве перспективного люминесцентного материала [1], сегодня он по-прежнему активно изучается и находит все новые применения.

ZnWO_4 конгруэнтно плавится при температуре $1216 \pm 5^\circ\text{C}$ [2], не претерпевает полиморфных фазовых переходов ниже температуры плавления, поэтому крупные кристаллы ZnWO_4 могут быть выращены непосредственно из расплава традиционным методом Чохральского [3–5]. Были получены крупные кристаллы ZnWO_4 массой до 14 кг [6]. Последние разработки позволили создать из вольфрамата цинка высококачественные кристаллические сцинтилляторы большого объема с предельно низким уровнем радиоактивного загрязнения [7, 8].

Вольфрамат цинка — многофункциональный нетоксичный материал, обладающий рядом уникальных достоинств, в частности высоким показателем преломления, термической и химической стабильностью, высоким коэффициентом поглощения рентгеновского излучения, высокой светодоуверженности — выше, чем у коммерческого $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, а также высокой плотностью, коротким временем затухания и низким послесвечением люминесценции [8–10]. Благодаря этим свойствам вольфрамат цинка широко применяется в качестве сцинтилляторов [11], фотокатализаторов [12], люминофоров [13]. Кристаллы ZnWO_4 являются так называемыми анизотропными сцинтилляторами, в которых

имеет место анизотропия светового выхода для тяжелых частиц (протонов, α -частиц) в противоположность изотропному отклику по отношению к β - и γ -излучению [14]. В связи с этим вольфрамат цинка представляет значительный интерес для исследователей при поиске двойного β -распада, темной материи, а также в криогенных экспериментах по поиску редких α - и β -распадов [15].

Кристаллы вольфрамата цинка являются эффективной нелинейной средой и находят применение в создании лазеров на вынужденном комбинационном рассеянии света [16]. Люминофоры на основе ZnWO_4 , легированные редкоземельными элементами, имеют немаловажное значение для создания твердотельных лазеров, излучающих на различных длинах волн [17, 18], а также светодиодов белого цвета для реализации так называемого твердотельного освещения [19, 20].

ZnWO_4 имеет структуру вольфрамит (моноклинная сингония, пр. гр. $P2_1/c$) с двумя формульными единицами в элементарной ячейке [21, 22]. Структура ZnWO_4 представлена на рис. 1. Ионы цинка и вольфрама имеют октаэдрическую координацию по кислороду (рис. 1а). Октаэдр ZnO_6 состоит из двух атомов O_1 и четырех атомов O_2 , в то время как октаэдр WO_6 включает в себя четыре атома O_1 и два атома O_2 . Структура состоит из чередующихся слоев бесконечных в направлении [001] зигзагообразных цепочек октаэдров ZnO_6 с общими ребрами и октаэдров WO_6 с общими ребрами (рис. 1б). Каждая цепочка октаэдров ZnO_6 соединяется через общие кислородные вершины

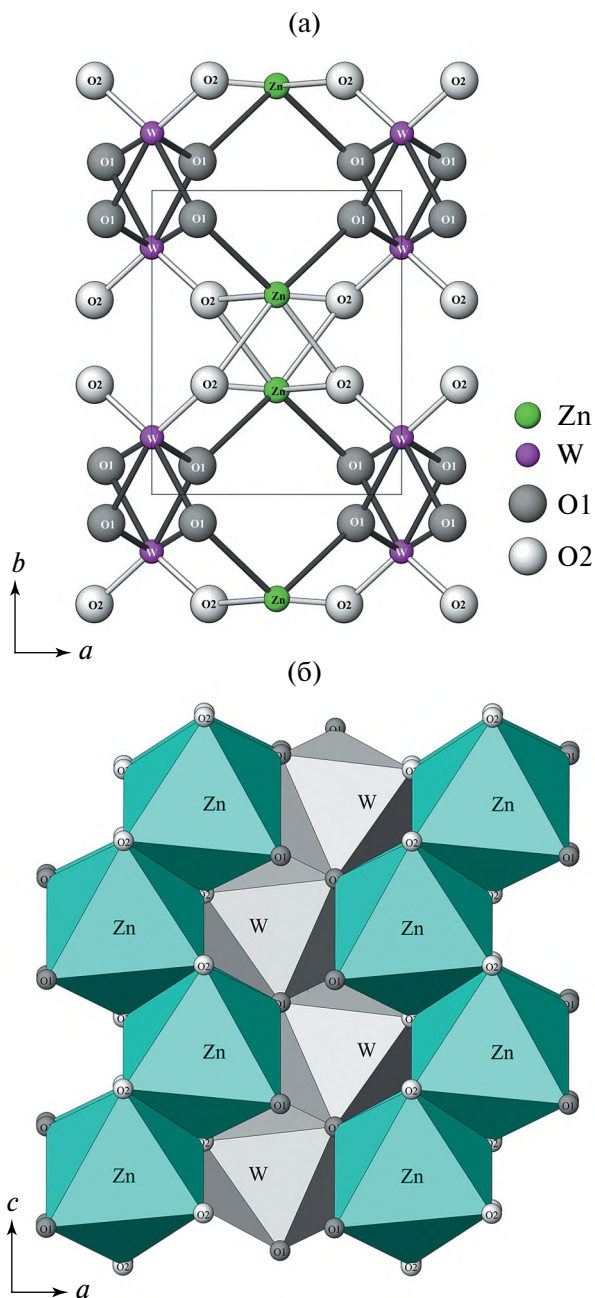


Рис. 1. Структура вольфрамата цинка ZnWO_4 , проекция на плоскость: а – ab , б – ac .

с четырьмя цепочками октаэдров WO_6 и наоборот, формируя открытые каналы в направлении $[001]$ (рис. 1а).

Математическое моделирование структуры и свойств вольфрамата цинка проводили *ab initio* в нескольких работах в рамках метода функционала электронной плотности (density functional theory – DFT) [23–26] с использованием различных подходов. Так, для вычисления упругих констант и модулей в [23] при вычислении обменно-корреляционной энергии использовали два, ставшие сегодня

уже традиционными, численными приближения: локальной электронной плотности (LDA – local-density approximation) [27] и обобщенного градиента (GGA – generalized gradient approximation) [28]. Было отмечено, что приближение GGA позволяет лучше описывать неоднородные системы, особенно с ковалентной связью. В [24, 25] при моделировании использовали аппроксимацию обобщенного градиента GGA с наиболее универсальным эмпирическим функционалом Пердью–Берка–Эрнцера (Perdew–Burke–Ernzerhof – PBE) для описания обменно-корреляционного потенциала [29]. В [26] в отличие от предыдущих публикаций аппроксимацию метода DFT проводили с помощью линейной комбинации атомных орбиталей LCAO (linear combination of atomic orbitals).

Альтернативой расчетов *ab initio* является атомистическое моделирование методом эмпирических межатомных потенциалов, которое успешно используется для описания различных систем, в том числе молибдатов и вольфраматов, их твердых растворов, собственных и примесных дефектов, локального окружения ионов матрицы и активатора (например, [30–35]). Методом межатомных потенциалов санмартинит ZnWO_4 не исследовали.

Настоящее исследование посвящено разработке в рамках атомистического моделирования системы потенциалов, которые позволили бы описать свойства ZnWO_4 и сделать возможным моделирование с участием этого компонента более сложных систем, находящихся сегодня все большее применение [17–20, 36–39].

МЕТОДИКА МОДЕЛИРОВАНИЯ

Моделирование проведено методом межатомных потенциалов с использованием программы GULP 4.0.1 (General Utility Lattice Program) [40], в основе которой лежит процедура минимизации энергии межатомных взаимодействий.

Атомистический подход основан на использовании эмпирически определенных потенциалов, описывающих взаимодействие между ионами в кристалле. Парный потенциал U_{ij} взаимодействия ионов i и j с зарядами q_i и q_j определялся следующим образом:

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

где R_{ij} – межатомное расстояние, A_{ij} , ρ_{ij} , C_{ij} – эмпирические параметры короткодействующих потенциалов, область действия которых в настоящей работе составляла 15 Å для контакта кислород–кислород и 12 Å для остальных контактов. Ковалентный характер связи учитывали, вводя эффективный заряд ионов.

За стартовую модель была принята структура ZnWO_4 с параметрами ячейки и координатами атомов, соответствующими [22]. Для цинка

использовали заряд $1.26e$, как в ZnO [41]. Заряды вольфрама и кислорода варьировались. Параметры потенциалов для ZnWO_4 определяли с помощью итерационной процедуры “fitting relax” [40] при изотропном изменении параметров элементарной ячейки.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Наилучшее соответствие экспериментальным значениям параметров элементарной ячейки и координат атомов ZnWO_4 было получено с зарядами атомов и параметрами потенциалов межатомных взаимодействий, перечисленными в табл. 1. В результате их использования определен ряд свойств вольфрамата цинка. Результаты представлены в табл. 2–5 в сравнении с имеющимися литературными данными.

В табл. 2 показаны параметры и объем элементарной ячейки, а также координаты атомов. Структура ZnWO_4 изучена во многих работах с разной степенью надежности и точности результатов. В табл. 2 приведены наиболее прецизионные, подробные и надежные экспериментальные данные трех работ [22, 42, 43]. Как видно из таблицы,

результаты этих работ достаточно хорошо согласуются, так же как и результаты моделирования, проведенного в настоящей работе. Параметры и объем элементарной ячейки воспроизводят экспериментальные данные с точностью до десятых долей процента. Атомы локализованы в большинстве случаев довольно точно (отклонения координат атомов от экспериментальных значений не превышают 5%), наименее точно определено положение атомов кислорода по оси x . Это, по-видимому, вносит основной вклад в погрешность определения межатомных расстояний.

В табл. 3 представлены для сравнения результаты расчета межатомных расстояний с экспериментальными данными. Для октаэдров ZnO_6 и WO_6 показаны пары расстояний $\text{Zn}-\text{O}$ и $\text{W}-\text{O}$. Кроме того, оценены средние расстояния в октаэдре (R_{cp}), определяющие размер полиэдра, и дисперсия расстояний (ΔR) – разница между наибольшим и наименьшим расстоянием, характеризующая степень искажения полиэдра. Наибольшие отклонения от экспериментальных значений демонстрируют межатомные расстояния $\text{Zn}-\text{O1}$ и $\text{W}-\text{O2}$, в то время как остальные неплохо согласуются с экспериментом, особенно если обратить внимание на разброс

Таблица 1. Параметры потенциалов межатомного взаимодействия, полученные в работе

Взаимодействие	Параметры потенциалов			Атом	Заряд, e
	A , эВ	ρ , Å	c , эВ·Å ⁶		
Zn–O	98686.612014	0.171609	0.0	Zn	1.26
W–O	1005.782073	0.352777	0.0	W	5.1
O–O	2433.647679	0.269041	49.853817	O	–1.59

Таблица 2. Параметры элементарной ячейки и координаты атомов в сравнении с экспериментальными данными

Параметры, координаты	Настоящая работа	[42]	[43]	[22]
a , Å	4.6806	4.69263(5)	4.6986(8)	4.6902(1)
b , Å	5.7052	5.72129(7)	5.7293(8)	5.7169(1)
c , Å	4.9167	4.92805(5)	4.9367(11)	4.9268(1)
β , град	90.626	90.6321(9)	90.615(25)	90.626(1)
V , Å ³	131.29	132.300(2)	132.89(4)	132.14(1)
Zn y/b	0.6563	0.6833(4)	0.6840(2)	0.6838(4)
W y/b	0.1876	0.1823(5)	0.18258(6)	0.1820(4)
O1 x/a	0.1825	0.2171(3)	0.2169(10)	0.2171(3)
O1 y/b	0.9056	0.8955(3)	0.1051(9)	0.8953(2)
O1 z/c	0.4499	0.4360(3)	–0.0637(9)	0.4373(3)
O2 x/a	0.2299	0.2547(3)	0.2565(10)	0.2557(3)
O2 y/b	0.3604	0.3772(3)	0.3777(10)	0.3751(3)
O2 z/c	0.3902	0.4005(3)	0.3996(10)	0.3999(3)

Таблица 3. Межатомные расстояния в октаэдрах ZnO_6 и WO_6

Расстояния	Настоящая работа	[42]	[43]	[22]	[44]	[45]	[46]
Zn–O1, Å	2.286	2.026(2)	2.025(5)	2.025(2)	2.0606		
Zn–O2, Å	2.165 2.223	2.090(2) 2.227(3)	2.094(5) 2.226(5)	2.088(1) 2.234(2)	2.1387 2.1326		
R_{cp}	2.225	2.114	2.115	2.115	2.209		
ΔR	0.122	0.201	0.201	0.209	0.078		
W–O1, Å	1.794 2.065	1.915(2) 2.133(3)	1.915(5) 2.140(5)	1.908(1) 2.134(2)	1.8554 2.1838	1.84(1) 2.13(1)	1.8938 2.0310
W–O2, Å	1.609	1.790(2)	1.797(5)	1.784(2)	1.8156	1.84(1)	1.8370
R_{cp}	1.823	1.946	1.951	1.942	1.952	1.936	1.920
ΔR	0.456	0.343	0.343	0.350	0.368	0.29	0.194

Таблица 4. Упругие константы ZnWO_4

C_{ij}	Настоящая работа	Эксперимент	Расчет		
		[47]	[23] DFT–LDA	[23] DFT–GGA	[24] DFT–GGA + PBE
C_{11}	198.65	240.23	252.25	196.88	199.1
C_{22}	164.54	214.93	233.91	150.88	164.7
C_{33}	317.72	287.96	314.59	258.50	247.8
C_{44}	70.58	69.65	77.51	63.65	53.97
C_{55}	118.79	70.01	94.96	65.27	61.3
C_{66}	84.67	24.93	39.49	12.73	15.2
C_{12}	108.34	108.94	125.17	75.91	89.98
C_{13}	142.46	102.21	123.68	94.09	104.96
C_{15}	28.80		16.04	16.04	13.10
C_{23}	66.82	112.99	122.46	93.80	93.7
C_{25}	6.74		13.12	19.65	3.89
C_{35}	76.87		15.03	6.49	11.3
C_{46}	–24.27		–7.93	1.11	8.55

экспериментальных значений, приведенных в разных работах. По результатам моделирования, как и по экспериментальным данным, октаэдр ZnO_6 крупнее, чем WO_6 (больше R_{cp}). Вместе с тем октаэдр WO_6 более искажен (больше ΔR). Таким образом, результаты моделирования ZnWO_4 неплохо описывают структурные характеристики этого соединения.

В табл. 4, 5 представлены результаты оценки упругих свойств ZnWO_4 в сравнении с литературными данными. В табл. 4 даны упругие константы (C_{ij}). Упругие свойства вольфрамата цинка исследованы довольно слабо. Существует лишь одна экспериментальная работа 1988 г. [47], в которой упругие константы ZnWO_4 определяли с помощью измерения скорости распространения ультразвука.

В [47] оценку C_{ij} проводили в приближении ромбической сингонии, поэтому был получен неполный набор упругих констант (табл. 4). Полная матрица до сих пор экспериментально не определена.

Что касается моделирования упругих констант вольфрамата цинка, то их оценивали в [23–26] с помощью разных вариантов моделирования из первых принципов. Видно, что налицо большой разброс результатов, особенно велико отклонение в случае моделирования методом DFT–LCAO [26].

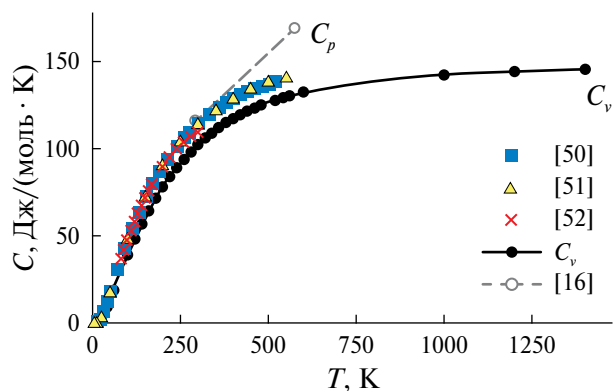
В табл. 5 представлены упругие модули: объемный модуль упругости K , модуль сдвига G и модуль Юнга E_f . Объемный модуль упругости и модуль сдвига даны в приближении Хилла. Модуль Юнга свидетельствует об анизотропии упругих свойств. Наибольшей упругостью ZnWO_4 характеризуется

Таблица 5. Упругие модули ZnWO_4

Модули		Настоящая работа	Эксперимент		Расчет		Метод расчета
K , ГПа		136.66	153	[47]	179.03 ± 1.94 [50]	[23]	DFT–LDA
					125.75 ± 5.25		DFT–GGA
			161(3)	[22]	102.37	[24]	DFT–GGA + PBE
					140	[25]	DFT–GGA + PBE
			145(6)	[48]	257	[26]	DFT–LCAO
G , ГПа		69.03	$G_z = 69.86$	[47]	–		–
E_i , ГПа	x	93.95	176		171.23	[23]	DFT–LDA
					146.80		DFT–GGA
	y	104.52	156.98		DFT–LDA		
			103.15		DFT–GGA		
	z	187.59	217		231.93		DFT–LDA
			183 ± 21		[49]		185.41

в направлении [001], совпадающем с направлением открытых каналов в этой структуре. В табл. 5 приведены также литературные данные об упругих модулях. Экспериментальные результаты по объемному модулю упругости получены в [22, 47, 48] с помощью различных методов. В [47], как уже упоминалось, модуль упругости вольфрамата цинка был определен на основе измерения скорости распространения ультразвука в кристаллах. В [22] объемный модуль был оценен исходя из нейтронодифракционного эксперимента по определению температурной зависимости параметров решетки ZnWO_4 , в то время как в [48] оценки проводили исходя из рентгенодифракционного эксперимента по определению параметров решетки ZnWO_4 при приложении давления. В [49] резонансным методом, основанным на лазерной доплеровской виброметрии, были получены данные о модуле Юнга применительно к нитевидным нанокристаллам ZnWO_4 . Кристаллы были выращены в направлении [001] и имели длину несколько сотен микрометров и толщину в диапазоне 67–120 нм. Приведенное в таблице значение относится к максимальному диаметру нанокристаллов и, по-видимому, должно соответствовать значениям для объемных монокристаллов, что позволяет рассматривать этот результат наряду с другими. Литературные расчетные значения упругих модулей даны в табл. 5 с указанием метода расчета.

Обращает на себя внимание значительное расхождение литературных данных, касающихся упругих свойств ZnWO_4 . Так, оценки упругих констант могут различаться более чем на 100%. Значения объемного модуля упругости варьируются в диапазоне от 102 до 257 ГПа. Различия модуля Юнга в ряде случаев превышают 50%. Результаты

Рис. 2. Температурная зависимость теплоемкости ZnWO_4 : C_v — настоящая работа, C_p — [50–52], [16] (штриховая линия).

моделирования методом межатомных потенциалов в большинстве случаев попадают в интервал, определяемый литературными данными, или сопоставимы с ними.

На рис. 2 представлены результаты, полученные при моделировании температурной зависимости теплоемкости при постоянном объеме C_v в сравнении с экспериментальными данными измерения теплоемкости при постоянном давлении C_p . Данные работ об изменении C_p в диапазоне 5–520 [50], 5–550 [51] и 81–301 К [52] хорошо согласуются между собой, из-за близости значений практически сливаются и на рис. 2 трудно различимы. Из рисунка видно хорошее соответствие результатов моделирования экспериментальным оценкам, тем более что обычно C_p немного больше, чем C_v . Вместе с тем результаты, полученные в [16] в диапазоне 293–573 К (показаны штриховой линией), свидетельствующие о значительном,

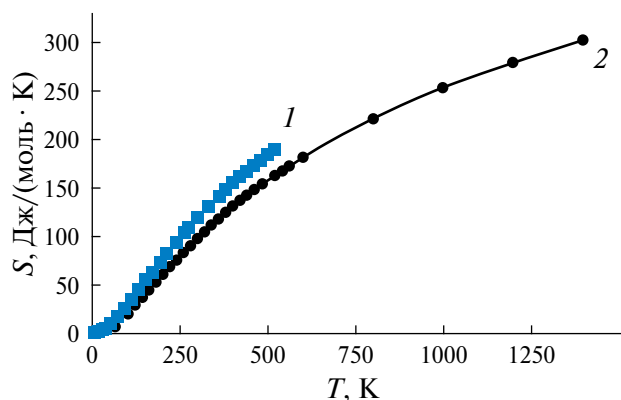


Рис. 3. Температурная зависимость энтропии ZnWO_4 : 1 – [50], 2 – настоящая работа.

близком к линейному, возрастанию теплоемкости в этом диапазоне, результатами моделирования не подтверждаются. На рис. 3 представлена температурная зависимость энтропии в сравнении с экспериментальными результатами [50]. Эти данные тоже согласуются.

Таким образом, проведенное моделирование кристаллов позволило неплохо описать температурные зависимости теплоемкости и энтропии по сравнению с имеющимися экспериментальными данными и оценить их значения в области более высоких температур.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом эмпирических межатомных потенциалов проведено моделирование кристаллов ZnWO_4 . Оценены параметры элементарной ячейки, координаты атомов, межатомные расстояния, упругие константы и модули, температурные зависимости теплоемкости и энтропии. В большинстве случаев полученные результаты соответствуют имеющимся литературным данным и дополняют их. Разработанная система межатомных потенциалов может быть использована для моделирования более сложных композитных сред, твердых растворов с участием ZnWO_4 , а также поиска составов с оптимальными свойствами.

Работа выполнена в рамках госбюджетной темы МГУ им. М.В. Ломоносова АААА-А16-116033010121-7. Часть работы выполнена в рамках темы № 124022400142-2 государственного задания ИГЕМ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kroeger E.A. // Some Aspects of the Luminescence of Solids. New York: Elsevier, 1948. P. 107.
2. Degoda V.Ya., Afanasieva L.A., Belli P. et al. // J. Lumin. 2022. V. 249. 119028. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2022.119028>
3. Nagornaya L.L., Dubovik A.M., Vostretsov Y.Y. // IEEE Trans. Nucl. Sci. 2008. V. 55. P. 1469. <https://doi.org/10.1109/TNS.2007.910974>
4. Galashov E.N., Gusev V.A., Shlegel V.N., Vasiliev Ya.V. // Crystallography Reports. 2009. V. 54. P. 689. <https://doi.org/10.1134/S1063774509040245>
5. Leng X., Dai L., Chao X. et al. // Optik. 2014. V. 125. P. 1267. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijleo.2013.08.033>
6. Atuchin V.V., Bekenev V.L., Borovlev Yu.A. et al. // J. Optoelectron. Adv. Mater. 2017. V. 19. P. 86.
7. Barabash A.S., Belli P., Bernabei R. et al. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2016. V. 833. P. 77. <http://dx.doi.org/10.1016/j.nima.2016.07.025>
8. Belli P., Bernabei R., Borovlev Y.A. et al. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2022. V. 1029. 166400. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2022.166400>
9. Grassmann H., Moser H.G. // J. Lumin. 1985. V. 33. P. 109. [https://doi.org/10.1016/0022-2313\(85\)90034-1](https://doi.org/10.1016/0022-2313(85)90034-1)
10. Dkhalalli F., Borchani S.M., Rasheed M. // J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 2018. V. 29. P. 6297. <https://doi.org/10.1007/s10854-018-8609-z>
11. Jeong H.Y., Lim H.S., Lee J.H. // Nanomaterials. 2020. V. 10. P. 1721. <http://dx.doi.org/10.3390/nano10091721>
12. De Macedo O.B., de Oliveira A.L.M., dos Santos I.M.G. // Ceramica. 2022. V. 68. P. 294. <https://orcid.org/0000-0002-7930-6234>
13. Lou Z., Hao J., Cocivera M. // J. Lumin. 2002. V. 99. P. 349. [https://doi.org/10.1016/S0022-2313\(02\)00372-1](https://doi.org/10.1016/S0022-2313(02)00372-1)
14. Bernabei R., Belli P., Cappella F. et al. // EPJ Web Conf. 2017. V. 136. 05002. <https://doi.org/10.1051/epjconf/201713605002>
15. Caracciolo V., Degoda V.Ya., Belli P. et al. // SciPost Phys. Proc. 2023. V. 12. P. 021. <https://doi.org/10.21468/SciPostPhysProc.12.021>
16. Wang X., Fan Z., Yu H. et al. // Opt. Mater. Express. 2017. V. 7. P. 1732. <https://doi.org/10.1364/OME.7.001732>
17. Xia Z., Yang F., Qiao L., Yan F. // Opt. Commun. 2017. V. 387. P. 357. <http://dx.doi.org/10.1016/j.optcom.2016.12.008>
18. Subbotin K., Loiko P., Volokitina A. et al. // J. Lumin. 2020. V. 228. 117601. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117601>
19. Chen X.P., Xiao F., Ye S. et al. // J. Alloys Compd. 2011. V. 509. P. 1355. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.10.061>
20. Ran W., Wang Q., Zhou Y. et al. // Mater. Res. Bull. 2015. V. 64. P. 146. <http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2014.12.050>
21. Филипенко О.С., Победимская Е.А., Белов Н.В. // Кристаллография. 1968. Т. 13. С. 163.
22. Trots D.M., Senyshyn A., Vasylychko L. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. 2009. V. 21. 325402. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/32/325402>

23. Brik M.G., Nagirnyi V., Kirm M. // Mater. Chem. Phys. 2013. V. 137. P. 977.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.11.011>
24. Zhang X.Q., Zhang B. // Rus. J. Phys. Chem. B. 2023. V. 17. P. 1049.
<http://dx.doi.org/0.1134/S1990793123050135>
25. Errandonea D., Manjón F.J., Garro N. et al. // Phys. Rev. B. 2008. V. 78. 054116.
<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.78.054116>
26. Evarestov R., Kalinko A., Kuzmin A. et al. // Integr. Ferroelectr. 2009. V. 108. P. 1.
<https://doi.org/10.1080/10584580903323990>
27. Kohn W., Sham L.J. // Phys. Rev. 1965. V. 140. P. A1133.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>
28. Perdew J.P., Chevary J.A., Vosko S.H. et al. // Phys. Rev. B. 1992. V. 46. P. 6671.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.46.6671>
29. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 3865.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
30. Senyshyn A., Kraus H., Mikhailik V.B., Yakovyna V. // Phys. Rev. B. 2004. V. 70. 214306.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.214306>
31. Дудникова В.Б., Жариков Е.В. // ФТТ. 2017. Т. 59. С. 847.
<http://dx.doi.org/10.21883/FTT.2017.05.44370.359>
32. Lin Q., Feng X // J. Phys.: Condens. Matter. 2003. V. 15. P. 1963.
<http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/15/12/313>
33. Dudnikova V.B., Zharikov E.V., Eremin N.N. // Mater. Today Commun. 2020. V. 23. 101180.
<http://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101180>
34. Shao Z., Zhang Q., Liu T., Chen J. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2008. V. 266. P. 797.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.nimb.2008.01.018>
35. Дудникова В.Б., Антонов Д.И., Жариков Е.В., Еремин Н.Н. // ФТТ. 2022. Т. 64. С. 1741.
<http://dx.doi.org/10.21883/FTT.2022.11.53328.413>
36. Huang H., Liu L., Tian N., Zhang Y. // J. Alloys Compd. 2015. V. 637. P. 471.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.02.224>
37. Tang L., Zhu M., Chen W. et al. // New J. Chem. 2020. V. 44. P. 19796.
<http://dx.doi.org/10.1039/d0nj04622a>
38. Malyukin Y., Seminko V., Maksimchuk P., Bespalova I. // Opt. Mater. 2019. V. 98. 109455.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.109455>
39. Krutyak N., Nagirnyi V., Zadneprovski B., Buriy M. // J. Lumin. 2024. V. 267. 120356.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2023.120356>
40. Gale J.D. // Z. Kristallogr. 2005. V. 220. P. 552.
<https://doi.org/10.1524/zkri.220.5.552.65070>
41. Урусов В.С., Еремин Н.Н. Атомистическое компьютерное моделирование структуры и свойств неорганических кристаллов и минералов, их дефектов и твердых растворов. М: ГЕОС, 2012. 428 с.
42. Scofield P.F., Knight K.S., Redfern S.A.T., Cressey G. // Acta Cryst. B. 1997. V. 53. P. 102.
<https://doi.org/10.1107/S0108767396008446>
43. Dahlborg M.A., Svensson G. // Acta Chem. Scandinavica. 1999. V. 53. P. 1103.
<https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.53-1103>
44. Redfern S.A.T., Bell A.M.T., Henderson C.M.B. et al. // Eur. J. Mineral. 1995. V. 7. P. 1019.
<https://doi.org/10.1127/ejm/7/4/1019>
45. Kuzmin A., Purans J. // Radiat. Measur. 2001. V. 33. P. 583.
[https://doi.org/10.1016/S1350-4487\(01\)00063-4](https://doi.org/10.1016/S1350-4487(01)00063-4)
46. Yadav P., Rout S.K., Sinha E. // J. Alloys Compd. 2017. V. 726. P. 1014.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.07.308>
47. Pisarevskii Yu.V., Silvestrova I.M., Voszka R. et al. // Phys. Status Solidi. A. 1988. V. 107. P. 161.
<https://doi.org/10.1002/pssa.2211070115>
48. Ruiz-Fuertes J., Lopez-Moreno S., Errandonea D. et al. // J. Appl. Phys. 2010. V. 107. 083506.
<http://dx.doi.org/10.1063/1.3380848>
49. Ma L., Yibibulla T., Jiang Y. et al. // Physica E. 2022. V. 136. 114990.
<https://doi.org/10.1016/j.physe.2021.114990>
50. Lyon W.G., Westrum Jr. E.F. // J. Chem. Thermodyn. 1974. V. 6. P. 763.
[https://doi.org/10.1016/0021-9614\(74\)90141-4](https://doi.org/10.1016/0021-9614(74)90141-4)
51. Landee C.P., Westrum Jr. E.F. // J. Chem. Thermodyn. 1975. V. 7. P. 973.
[https://doi.org/10.1016/0021-9614\(75\)90161-5](https://doi.org/10.1016/0021-9614(75)90161-5)
52. Попов П.А., Скробов С.А., Матовников А.В. и др. // ФТТ. 2016. Т. 58. С. 827.

SIMULATION OF ZnWO_4 SANMARTINITE BY THE METHOD OF INTERATOMIC POTENTIALS

V. B. Dudnikova^{a,*}, E.V. Zharikov^b, N.N. Eremin^{a,c}

^aLomonosov Moscow State University, GSP-1, Leninskie Gory, Moscow, Russia

^bProkhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, GSP-1, Moscow, 38 Vavilov Str., Russia

^cInstitute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry (IGEM RAS), Moscow, Russia

*E-mail: VDudnikova@hotmail.com

Abstract. The structure and properties of ZnWO_4 have been simulated using the method of empirical interatomic potentials. The system of consistent interatomic potentials has been developed, which makes it possible to describe the structure, elastic and thermodynamic properties of zinc tungstate and provide the simulation of more complex composite media involving this component.

СТРУКТУРА МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.73

ВЛИЯНИЕ ИОНОВ МЕДИ НА УПАКОВКУ И КОНФОРМАЦИЮ
ТИОЦИАНАТДЕГИДРОГЕНАЗЫ В КРИСТАЛЛЕ© 2025 г. Л. А. Варфоломеева^{1,*}, А. Ю. Соловьева¹, Н. С. Шипков¹, Н. И. Дергоусова¹,
М. Е. Миняев², К. М. Бойко¹, Т. В. Тихонова¹, В. О. Попов¹¹Федеральный исследовательский центр “Фундаментальные основы биотехнологии” РАН, Москва, Россия²Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

*E-mail: l.varfolomeeva@fbras.ru

Поступила в редакцию 03.10.2024 г.

После доработки 03.10.2024 г.

Принята к публикации 16.10.2024 г.

Медьсодержащий фермент тиоцианатдегидрогеназа (TcDH) катализирует реакцию окисления тиоцианата до цианата и элементарной серы. Сегодня известны пространственные структуры двух бактериальных TcDH (tpTcDH и pmTcDH). Оба фермента представляют собой димеры и содержат в активном центре трехъядерный медный центр. Важным отличием между этими ферментами является то, что в кристалле субъединицы димера tpTcDH принимают идентичные конформации, а субъединицы димера pmTcDH находятся в разных конформациях — закрытой и открытой. Для выяснения роли ионов меди в изменении конформации TcDH установлена структура апоформы pmTcDH, в которой обе субъединицы димера имели закрытую конформацию. Настаивание кристаллов апоформы медью приводило к восстановлению трехъядерного центра и конформационным перестройкам субъединиц.

DOI: 10.31857/S0023476125010027, EDN: IUBQXT

ВВЕДЕНИЕ

Медьсодержащий фермент тиоцианатдегидрогеназа (TcDH) участвует в азотном или/и энергетическом обмене у ряда сероокисляющих микроорганизмов [1, 2], катализируя реакцию окисления тиоцианата с образованием цианата и элементарной серы и переносом двух электронов на внешний акцептор [3]. Впервые пространственная структура была установлена для фермента из галоалкалофильной бактерии *Thioalkalivibrio paradoxus* ARh1 (tpTcDH) [3]. Недавно структуры свободного фермента и его комплекса с тиомочевинной были установлены с атомным разрешением для другого представителя класса из бактерии *Pelomicrobium methylophilum* (pmTcDH), что позволило точно охарактеризовать детали строения активного центра в различных состояниях и уточнить первые этапы каталитической реакции [4].

Оба охарактеризованных фермента обладают сходной структурой и являются димерами в растворе и кристалле [3, 4]. Субъединица TcDH представляет собой семилопастный β -пропеллер, сформированный антипараллельными β -слоями. Субстратный канал ведет с поверхности фермента в центральную полость пропеллера, где располагается активный центр TcDH, содержащий в качестве кофакторов три иона меди Cu^I–3. Согласно

имеющимся структурным данным [4] субъединица TcDH может принимать открытую конформацию, где активный центр доступен для растворителя, и закрытую конформацию, в которой субстратный канал закрыт от растворителя консервативным остатком пролина. Механизм перехода между конформациями остается не до конца выясненным.

Несмотря на сходство общей структуры, димеры tpTcDH и pmTcDH обладают одним заметным и интересным отличием. Конформация субъединиц в димере tpTcDH одинакова во всех установленных структурах, включая варианты с точечными заменами [3, 5, 6]. Обе субъединицы всегда находятся либо в закрытой, либо в открытой конформации. Закрытая конформация субъединиц tpTcDH наблюдалась только в одной структуре (PDB ID: 6UWE), где в активном центре фермента был обнаружен неидентифицируемый лиганд [3]. В случае pmTcDH в организации димера наблюдается асимметрия: одна субъединица находится в закрытой конформации, а другая — в открытой [4]. При этом эффекта кооперативного взаимодействия между субъединицами pmTcDH в кинетических экспериментах не отмечалось.

Рост белковых кристаллов и, как следствие, упаковка в нем молекул зависят от ряда различных факторов, включая параметры кристаллизационного

эксперимента [7–10] и свойства кристаллизуемой молекулы [11]. На конформацию фермента может оказывать влияние и связывание лигандов (кофактора, субстрата и др.). Так, в случае сокристаллизации мРНК-эпирующего фермента в комплексе с гуанозинтрифосфатом одна молекула из независимой части принимает закрытую конформацию, а другая — открытую [11]. В то же время кристаллизация формиадегидрогеназы из *Pseudomonas sp.* в комплексе с никотинамидадениндинуклеотидом и азидом привела к тому, что кристаллы комплекса имели другую пространственную группу, в которой молекулы фермента принимали закрытую конформацию по сравнению с открытой конформацией в апоформе фермента [12].

В данной работе проведена проверка влияния кофакторов (ионов меди) на упаковку молекул рmTcDH в кристалле и конформацию субъединиц димера.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Выделение и очистка рmTcDH. Экспрессию рекомбинантного препарата рmTcDH в клетках *Escherichia coli*, выделение и очистку проводили согласно методике, описанной в [4]. Полученный гомогенный препарат рmTcDH не содержал ионов меди (апоформа) и не обладал ферментативной активностью.

Кристаллизация. Для кристаллизации использовали препарат апоформы рmTcDH с концентрацией 11.5 мг/мл в 25 мМ MOPS, pH 7.5, содержащем 150 мМ NaCl.

Кристаллизацию осуществляли методом диффузии паров (вариант “висячая капля”) в 24-луночных планшетах (VDX, Hampton Research, США) при температуре 15°C. Для этой цели смешивали 1 мкл раствора белка и 1 мкл раствора осадителя, в лунку планшета вносили 500 мкл раствора осадителя. Кристаллы апоформы рmTcDH были получены в следующих условиях: 0.1 М HEPES, pH 7.5, 21% PEG 8000, 8% этилен гликоля.

Восстановление трехъядерного центра ионами меди в кристалле. Встраивание ионов меди в активный центр апоформы рmTcDH в кристалле проводили настаиванием с ионами меди (2+) и ионами меди (+). Для настаивания ионами меди (2+) кристаллы апоформы рmTcDH помещали на ~24 ч и более в кристаллизационный раствор, содержащий 1 мМ CuCl₂. Для настаивания с ионами меди (+) кристаллы апоформы рmTcDH помещали на 12 ч в кристаллизационный раствор, содержащий 1 мМ CuCl₂ и 1 мМ аскорбата натрия.

Сбор дифракционных данных. Наборы дифракционных данных для кристаллов апоформы рmTcDH и рmTcDH, настоянных с ионами меди (2+) (рmTcDH^{Cu2+}), собирали на станции BL17UM (SSRF, Китай), а для кристалла рmTcDH, настоянного с

ионами меди (+) (рmTcDH^{Cu+}) — на дифрактометре XtaLAB Synergy-S (Rigaku, Япония) в Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН. Перед сбором дифракционных данных кристаллы помещали на 5–10 с в кристаллизационный раствор с добавлением 20% этиленгликоля в качестве криопротектирующего агента. Сбор дифракционных данных проводили при температуре 100 К.

Обработку данных для структур апоформы рmTcDH и рmTcDH^{Cu2+} проводили с помощью программ XDS и XSCALE [13], а для рmTcDH^{Cu+} — с помощью программы CrysAlis^{Pro} 1.0.43 (Rigaku, Japan). Статистика сбора данных представлена в табл. 1.

Решение и уточнение структур проводили с использованием комплекса программ CCP4 [14]. Все структуры были решены методом молекулярного замещения с помощью программы MOLREP [15] с использованием субъединицы холоформы рmTcDH (PDB ID: 8Q9X) в качестве исходной модели [4]. Уточнение проводили в программах REFMAC5 [16] и COOT [17]. Для структур фермента рmTcDH^{Cu2+} и рmTcDH^{Cu+} B-факторы ионов меди уточняли в анизотропном приближении на последних циклах уточнения. Статистика уточнения структур представлена в табл. 1. Анализ кристаллических контактов проводили с помощью сервиса PDBePISA [18]. Совмещение структур по всем сходным Ca-атомам проводили с помощью программы LSQKAB [19].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Субъединицы димера апоформы белка имеют одинаковую конформацию

Кристаллы апоформы рmTcDH были получены в условиях кристаллизации, в которых ранее росли кристаллы холоформы фермента. Однако пространственная группа и состав независимой части элементарной ячейки данных кристаллов различались. Пространственная группа кристаллов апоформы соответствует центрированной группе C22₁ (табл. 1) в отличие от примитивной P2₁2₁2₁ для кристаллов холоформы [4]. Кроме того, в первом случае в независимой части элементарной ячейки обнаружен не димер, а три молекулы фермента (рис. 1а): димер (субъединицы А и В) и одна субъединица (субъединица С) второго димера с осью симметрии, совпадающей с кристаллографической.

Все молекулы апоформы фермента из независимой части элементарной ячейки имеют одинаковую закрытую конформацию (табл. 2). Остаток P256, расположенный на подвижной петле 251–266, ограничивает доступ растворителя в активный центр всех трех субъединиц (рис. 1б), что соответствует закрытой конформации в структуре холоформы рmTcDH (табл. 2). В последнем случае при переходе в открытую конформацию остаток P256 в составе петли смещается и открывает активный центр для внешнего растворителя и субстрата (рис. 1в).

Таблица 1. Статистика сбора данных и уточнения структур апоформы pmTcDH, pmTcDH^{Cu2+} и pmTcDH^{Cu+}

	Апоформа pmTcDH	pmTcDH ^{Cu2+}	pmTcDH ^{Cu+}
Станция	BL17UM, SSRF, Китай	BL17UM, SSRF, Китай	XtaLAB Synergy-S, Rigaku
Пр. гр.	<i>C</i> 222 ₁	<i>C</i> 222 ₁	<i>C</i> 222 ₁
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å	97.99, 101.95, 276.17	97.80, 101.75, 276.35	98.09, 101.99, 276.80
Длина волны, Å	0.9792	0.9792	1.5418
Разрешение, Å	50.00–1.45 (1.50–1.45)	50.00–1.80 (1.85–1.80)	23.71–2.00 (2.03–2.00)
Число независимых рефлексов	243938 (23220)	125833 (9819)	93349 (4421)
Повторяемость	13.1 (12.6)	6.7 (6.9)	13.0 (10.3)
<i>I</i> /σ (<i>I</i>)	20.3 (2.6)	12.7 (2.0)	14.2 (4.3)
Полнота данных, %	99.5 (98.8)	98.8 (98.2)	99.6 (96.5)
<i>R</i> _{meas} , %	7.1 (105.5)	11.0 (121.7)	15.6 (58.9)
<i>CC</i> _{1/2} , %	99.9 (82.8)	99.8 (67.9)	99.7 (82.7)
<i>R</i> _{cryst} , %	16.7	16.8	17.5
<i>R</i> _{free} , %	19.6	21.7	22.2
Среднеквадратичные отклонения			
Длины связей, Å	0.016	0.014	0.018
Валентные углы, град	2.259	2.261	2.319
Число неводородных атомов			
Белок	10914	10858	10826
Растворитель	1315	699	652
Ионы меди	3	10	9
Общий средний <i>B</i> -фактор			
Средний <i>B</i> -фактор по белку	19.1	29.5	18.2
Средний <i>B</i> -фактор по растворителю	28.1	34.4	19.0
Средний <i>B</i> -фактор по ионам меди	17.9	26.7	14.8
Код PDB	8Z75	8Z76	8Z77

Примечание. В скобках приведены значения для данных высокого разрешения.

Таблица 2. Сравнение субъединиц апоформы pmTcDH, pmTcDH^{Cu2+} и pmTcDH^{Cu+} с закрытой субъединицей апоформы и с закрытой и открытой субъединицами холоформы (PDB ID: 8Q9X)

Структура	Субъединицы	Среднеквадратичное отклонение, Å		
		Закрытая субъединица апоформы	Закрытая субъединица холоформы	Открытая субъединица холоформы
Апоформа pmTcDH	<i>A</i>		0.26	0.59
	<i>B</i>	0.22	0.23	0.62
	<i>C</i>	0.17	0.25	0.61
pmTcDH ^{Cu2+}	<i>A</i>	0.21	0.29	0.52
	<i>B</i>	0.25	0.21	0.61
	<i>C</i>	0.29	0.26	0.43
pmTcDH ^{Cu+}	<i>A</i>	0.39	0.41	0.38
	<i>B</i>	0.26	0.20	0.57
	<i>C</i>	0.42	0.39	0.42

Примечание. Приведены значения среднеквадратичного отклонения (Å) при совмещении по Cα-атомам. Название субъединиц, принимающих закрытую конформацию, обозначены курсивом.

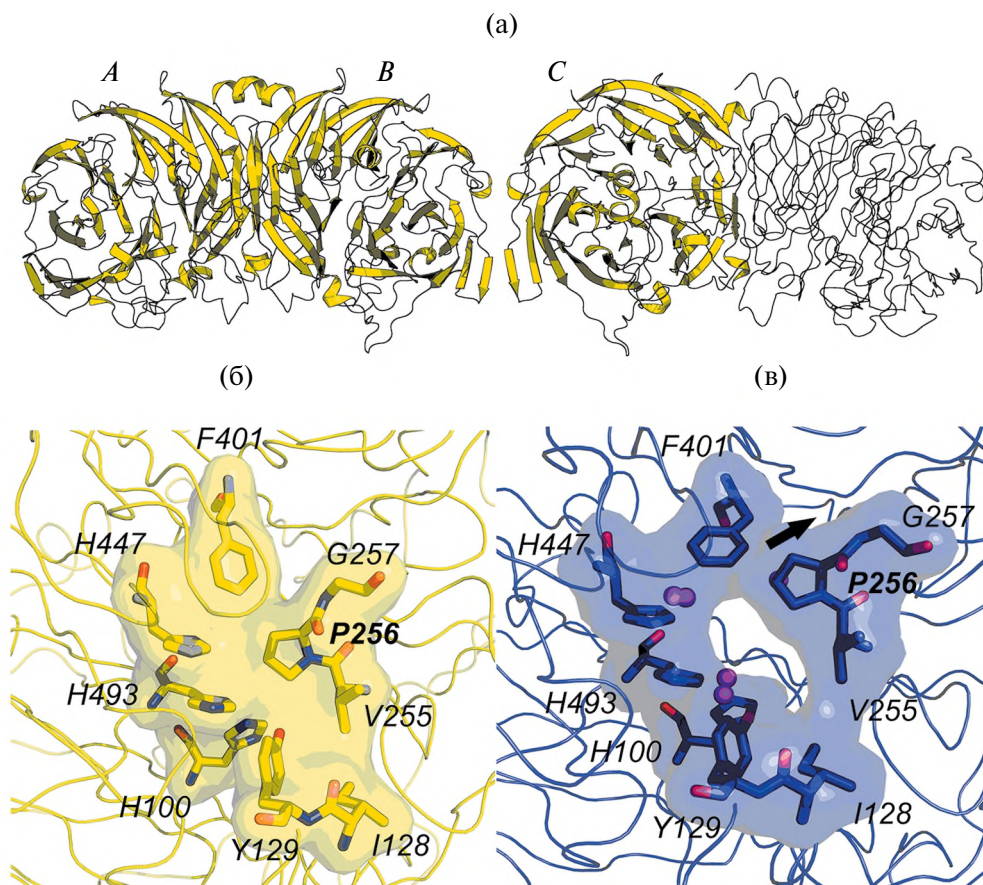


Рис. 1. Три субъединицы А, В, С из независимой части элементарной ячейки (показана вторичная структура) и симметричная субъединица С (вторичная структура не показана) апоформы pmTcDH (PDB ID: 8Z75) (а). Положение остатка P256 в закрытой конформации субъединицы апоформы pmTcDH (PDB ID: 8Z75) (б) и открытой конформации холоформы pmTcDH (PDB ID: 8Q9X) (в). Стрелка показывает направление движения остатка P256 при открытии субстратного канала. Поверхность показана для аминокислотных остатков, формирующих стенки субстратного канала. Ионы меди активного центра показаны сферами.

Подчеркнем, что в закрытой конформации апо- и холоформ подвижная петля 251–266 зафиксирована на большом числе водородных связей с соседними участками полипептидной цепи (13 связей) по сравнению с открытой конформацией холоформы (9 связей). Водородные связи между парами остатков E253 и K68, E253 и Y129, G257 и Y397, E259 и N346 обнаружены только в закрытой конформации. Остатки Q347 и F401, важные для конформационных переходов между открытой и закрытой конформациями [5], в структуре апофермента упорядочены и принимают положение, соответствующее закрытой конформации холоформы.

Несмотря на отсутствие ионов меди, активный центр апоформы pmTcDH хорошо структурирован (рис. 2а): все остатки активного центра принимают одну конформацию и хорошо различимы на карте электронной плотности. Интересно отметить, что ионы меди Cu1 и Cu3 отсутствуют в активном центре. В то время как на месте иона Cu2 располагается максимум на карте электронной плотности

(рис. 2б), который не может быть описан растворителем из-за короткого расстояния до окружающих лигандов. Данный максимум был описан как ион меди с заселенностью 0.2. Присутствие иона Cu2 в активном центре, вероятно, связано с тем, что фермент способен связывать небольшое количество ионов меди в процессе экспрессии белка в клетках *E. coli*. При этом в апоформе конформация аминокислотных остатков, координирующих ионы Cu2 и Cu3, соответствует таковому для холоформы (рис. 2а), а отсутствие иона Cu1 приводит к смещению остатка N346 в альтернативное положение (рис. 2в). N346 прочно фиксируется в этом положении сетью водородных связей непосредственно с E259 из подвижной петли 251–266 и остатками N361, T400 посредством общей молекулы воды.

Анализ кристаллических контактов в структуре апо- и холоформ pmTcDH показал, что корреляции между числом кристаллических контактов и конформацией молекул из независимой части элементарной ячейки не наблюдается.

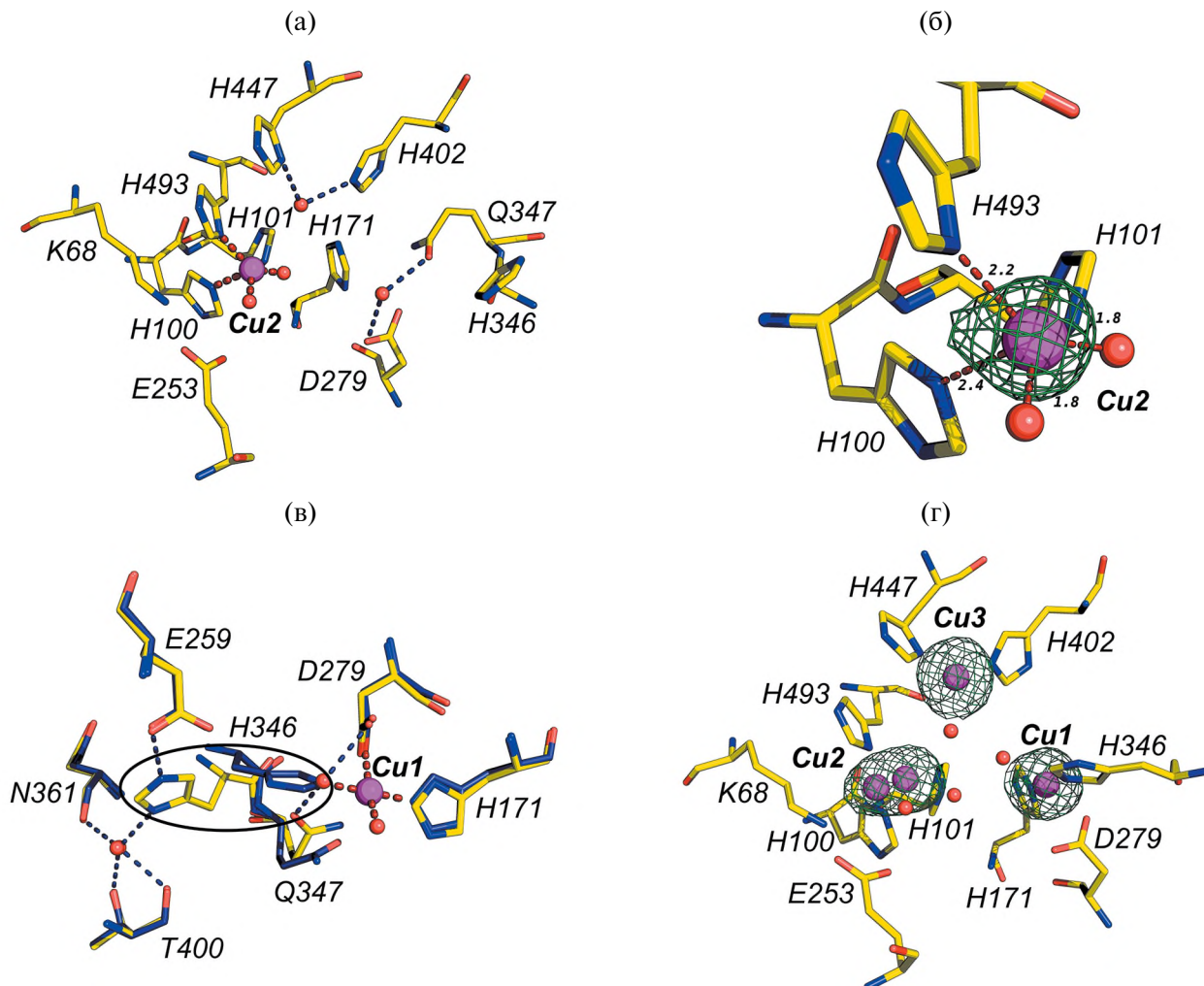


Рис. 2. Активный центр апоформы rmTcdH (PDB ID: 8Z75) (а) до настаивания кристаллов ионами меди. Максимум на разностной карте электронной плотности на уровне 3σ описан ионом меди Cu2 с заселенностью 0.2, соответствующие координационные расстояния указаны в Å (б). Совмещение структур апоформы (PDB ID: 8Z75) и холоформы (PDB ID: 8Q9X) показало (в), что в отсутствие иона Cu1 остаток H346 меняет свое положение и образует водородные связи с остатком E259 и молекулой воды. Восстановление трехъядерного медного центра $\text{rmTcdH}^{\text{Cu}^{2+}}$ после настаивания кристаллов ионами меди ($2+$) (PDB ID: 8Z76): показаны максимумы на разностной карте электронной плотности на уровне 3σ в положениях ионов Cu1 , Cu2 , Cu3 (г). Ионы меди и молекулы воды — большие и маленькие сферы соответственно, координационные и водородные связи — толстые и тонкие пунктирные линии соответственно.

Встраивание ионов меди в активный центр сопровождается конформационными изменениями

Для восстановления полного трехъядерного медного центра кристаллы апоформы rmTcdH настаивали ионами меди. Полный трехъядерный медный центр, где ионы меди Cu1 , Cu2 и Cu3 обладают полной заселенностью, был получен при настаивании кристаллов как ионами меди ($2+$) $\text{rmTcdH}^{\text{Cu}^{2+}}$ (PDB ID: 8Z76, рис. 2г), так и ионами меди ($+$) $\text{rmTcdH}^{\text{Cu}^{+}}$ (PDB ID: 8Z77). Однако в первом случае требуется большее время настаивания, что связано, вероятно, с большими энергетическими затратами при удалении гидратной оболочки иона меди ($2+$) в процессе связывания в активном центре фермента. Отметим, что медные белки часто

проявляют избирательность к степени окисления ионов меди при их активации в кристалле [20, 21]. Например, в случае trTcdH полный медный центр в структуре можно получить только при обработке кристаллов ионами меди ($+$) [3], что часто сопровождается возникновением артефактов в структуре.

Далее каждую их трех субъединиц из независимой части элементарной ячейки структур $\text{rmTcdH}^{\text{Cu}^{2+}}$ и $\text{rmTcdH}^{\text{Cu}^{+}}$ совмещали со структурами субъединицы апоформы и закрытой и открытой субъединицами холоформы (табл. 2). Полученные результаты показали, что встраивание ионов меди в активный центр в кристалле приводит к конформационным изменениям молекул апофермента.

При настаивании кристаллов ионами меди ($2+$) подвижная петля 251–266 принимает закрытую конформацию у субъединиц димера А и В, а в субъединице С наблюдаются два положения для данной петли (рис. 3а). При настаивании кристаллов ионами меди ($+$) петля 251–266 у субъединицы В остается в закрытом положении, а у субъединиц А и С данная петля изменяет свою конформацию на открытую. Отметим, что остатки Q347 и F401, также влияющие на переход между открытой и закрытой

конформациями, в обеих структурах, настоянных с медью, плохо проявляются на карте электронной плотности.

Полученные структурные данные позволили охарактеризовать набор состояний димера *rmTcDH* с полным трехъядерным медным центром, где обе субъединицы димера могут быть закрыты (субъединицы А и В в структуре *rmTcDH*^{Cu²⁺}, рис. 3б), могут принимать разные конформации (А и В в структуре *rmTcDH*^{Cu⁺}, рис. 3в) и могут быть

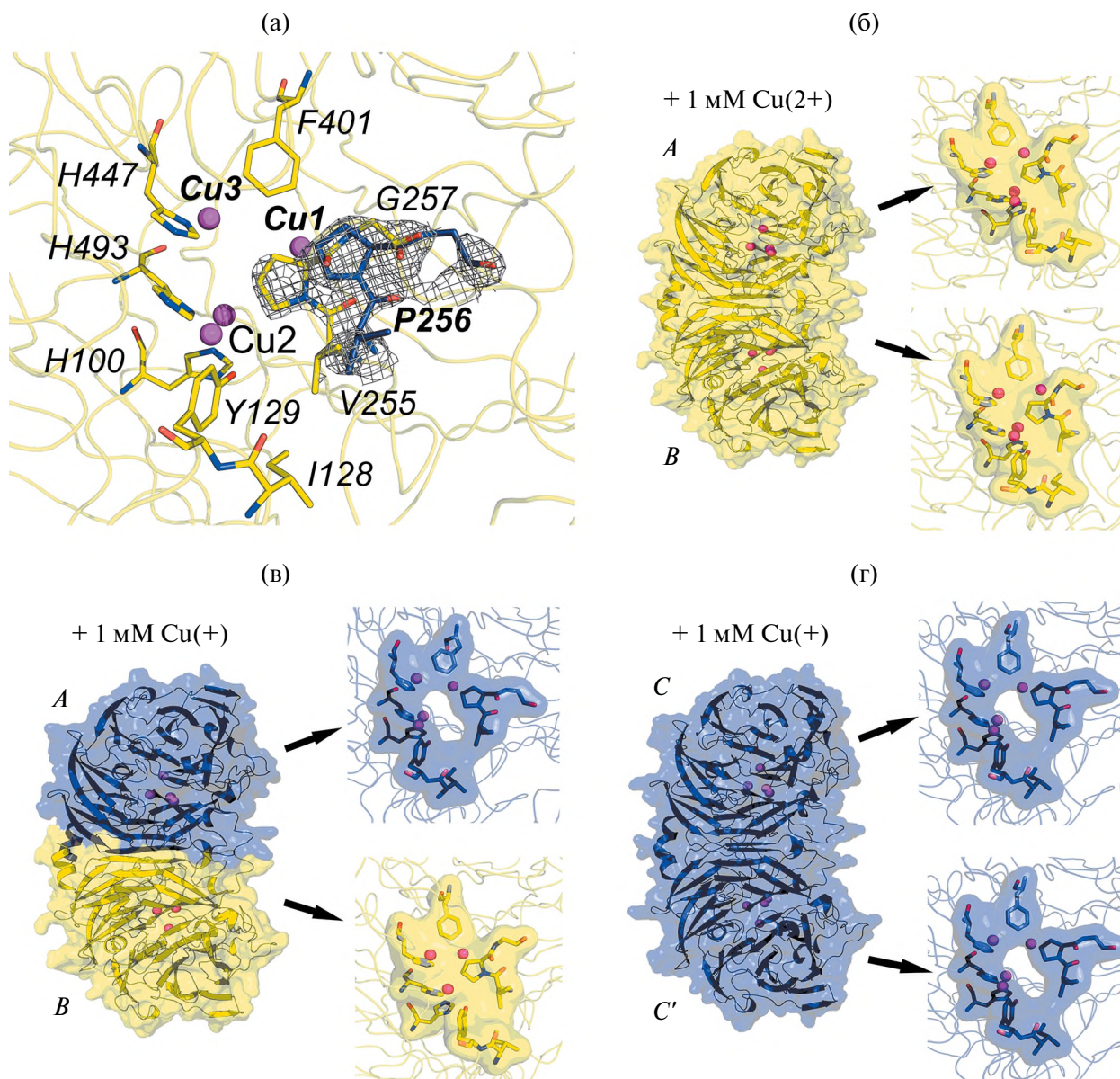


Рис. 3. Два положения остатка P256 на карте электронной плотности ($2F_o - F_c$), соответствующие закрытой и открытой конформации, в активном центре субъединицы С структуры *rmTcDH*^{Cu²⁺} после настаивания кристаллов ионами меди ($2+$) (PDB ID: 8Z76) (а). Конформации субъединиц димера *rmTcDH* после настаивания кристаллов ионами меди: две закрытые субъединицы А и В в структуре *rmTcDH*^{Cu²⁺} (PDB ID: 8Z76) (б), открытая А (сверху) и закрытая В (внизу) субъединицы в структуре *rmTcDH*^{Cu⁺} (PDB ID: 8Z77) (в), две открытые субъединицы С и симметричная С в структуре *rmTcDH*^{Cu⁺} (PDB ID: 8Z77) (г). На панелях б–г приведены врезки с изображением остатков, формирующих субстратный канал.

открыты (С в структуре $\text{pmTcDH}^{\text{Cu}^+}$, рис. 3г). Исходя из полученных данных можно заключить, что кристаллические контакты не ограничивают возможность конформационных переходов субъединиц pmTcDH , поскольку субъединицы А и С, образующие большее число контактов, демонстрируют большую подвижность петли 251–266 и остатков Q347 и F401 в сравнении с субъединицей В в обеих структурах $\text{pmTcDH}^{\text{Cu}^{2+}}$ и $\text{pmTcDH}^{\text{Cu}^+}$.

Таким образом, результаты проведенного исследования структуры апоформы pmTcDH и восстановления полного медного центра фермента настаиванием кристаллов с ионами меди наряду с ранее полученными данными для холоформы [4] позволяют заключить, что ионы меди в активном центре влияют на упаковку молекул фермента в кристалле и их предпочтительную конформацию. При этом симметричные контакты не ограничивают переходы между закрытой и открытой конформациями фермента. В случае отсутствия кофакторов в активном центре молекулы pmTcDH принимают наиболее жесткую — закрытую конформацию.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что упаковка молекул pmTcDH в кристалле и конформация субъединиц фермента зависят от присутствия ионов меди в активном центре. В случае апоформы обе субъединицы димера принимают закрытую конформацию. Полный трехъядерный медный центр в структуре pmTcDH может быть восстановлен путем настаивания кристаллов с ионами меди ($2+$) или ($+$). Встраивание ионов меди в активный центр фермента в процессе настаивания вызывает конформационные переходы между закрытой и открытой конформациями субъединиц.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 23-74-30004.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sorokin D.Y., Tourova T.P., Lysenko A.M. et al. // *Int. J. Syst. Evol. Microbiol.* 2002. V. 52. Pt 2. P. 657. <http://dx.doi.org/10.1099/00207713-52-2-657>
2. Slobodkina G.B., Merkel A.Y., Novikov A.A. et al. // *Extremophiles*. 2020. V. 24. № 1. P. 177. <http://dx.doi.org/10.1007/s00792-019-01145-0>
3. Tikhonova T.V., Sorokin D.Y., Hagen W.R. et al. // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. 2020. V. 117. № 10. P. 5280. <http://dx.doi.org/10.1073/pnas.1922133117>
4. Varfolomeeva L.A., Shipkov N.S., Dergousova N.I. et al. // *Int. J. Biol. Macromol.* 2024. P. 135058. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.135058>
5. Varfolomeeva L.A., Solovieva A.Y., Shipkov N.S. et al. // *Crystals*. 2022. V. 12. P. 1787. <http://dx.doi.org/10.3390/cryst12121787>
6. Varfolomeeva L.A., Polyakov K.M., Komolov A.S. et al. // *Crystallography Reports*. 2023. V. 68. № 6. P. 886. <http://dx.doi.org/10.1134/s1063774523600990>
7. McPherson A. // *Methods Mol. Biol.* 2017. V. 1607. P. 17. http://dx.doi.org/10.1007/978-1-4939-7000-1_2
8. Atakisi H., Moreau D.W., Thorne R.E. // *Acta Cryst. D*. 2018. V. 74. № 4. P. 264. <http://dx.doi.org/10.1107/S2059798318000207>
9. Kishan K.V., Zeelen J.P., Noble M.E. et al. // *Protein Sci.* 1994. V. 3. № 5. P. 779. <http://dx.doi.org/10.1002/pro.5560030507>
10. Kovari Z., Vas M. // *Proteins*. 2004. V. 55. № 1. P. 198. <http://dx.doi.org/10.1002/prot.10469>
11. Hakansson K., Doherty A.J., Shuman S., Wigley D.B. // *Cell*. 1997. V. 89. № 4. P. 545. [http://dx.doi.org/10.1016/s0092-8674\(00\)80236-6](http://dx.doi.org/10.1016/s0092-8674(00)80236-6)
12. Lamzin V.S., Dauter Z., Popov V.O. et al. // *J. Mol. Biol.* 1994. V. 236. № 3. P. 759. <http://dx.doi.org/10.1006/jmbi.1994.1188>
13. Kabsch W. // *Acta Cryst. D*. 2010. V. 66. № 2. P. 125. <http://dx.doi.org/10.1107/S0907444909047337>
14. Agirre J., Atanasova M., Bagdonas H. et al. // *Acta Cryst. D*. 2023. V. 79. № 6. P. 449. <http://dx.doi.org/10.1107/S2059798323003595>
15. Vagin A., Teplyakov A. // *Acta Cryst. D*. 2010. V. 66. № 1. P. 22. <http://dx.doi.org/10.1107/S0907444909042589>
16. Murshudov G.N., Skubak P., Lebedev A.A. et al. // *Acta Cryst. D*. 2011. V. 67. № 4. P. 355. <http://dx.doi.org/10.1107/S0907444911001314>
17. Emsley P., Lohkamp B., Scott W.G., Cowtan K. // *Acta Cryst. D*. 2010. V. 66. № 4. P. 486. <http://dx.doi.org/10.1107/S0907444910007493>
18. Krissinel E., Henrick K. // *J. Mol. Biol.* 2007. V. 372. № 3. P. 774. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmb.2007.05.022>
19. Kabsch W. // *Acta Cryst. A*. 1976. V. 32. № 5. P. 922. <http://dx.doi.org/10.1107/S0567739476001873>
20. Appel M.J., Meier K.K., Lafrance-Vanasse J. et al. // *Proc. Natl. Acad. Sci. U S A*. 2019. V. 116. № 12. P. 5370. <http://dx.doi.org/10.1073/pnas.1818274116>
21. Osipov E.M., Polyakov K.M., Tikhonova T.V. et al. // *Acta Cryst. F*. 2015. V. 71. № 12. P. 1465. <http://dx.doi.org/10.1107/S2053230X1502052X>

COPPER IONS' INFLUENCE ON THIOCYONATE DEHYDROGENASE PACKING AND CONFORMATION IN A CRYSTAL

L. A. Varfolomeeva^{a,*}, A. Y. Solovieva^a, N. S. Shipkov^a, N. I. Dergousova^a,
M. E. Minyaev^b, K. M. Boyko^a, T. V. Tikhonova^a, V. O. Popov^a

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

^b*N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

**E-mail: l.varfolomeeva@fbras.ru*

Abstract. The copper-containing enzyme thiocyanate dehydrogenase (TcDH) catalyzes oxidation of thiocyanate to cyanate and elemental sulfur. To date, the spatial structures of two bacterial TcDHs (tpTcDH and pmTcDH) are known. Both enzymes are dimers and contain a trinuclear copper center in the active site. The important difference between these enzymes is that in a crystal, the subunits of the tpTcDH dimer are in identical conformations, while the subunits of the pmTcDH dimer are in different conformations: closed and open. To clarify the role of copper ions in changing the TcDH conformation, the structure of the apo-form of pmTcDH was established, in which both subunits of the dimer had the closed conformation. Soaking of apo-form crystals with copper led to the restoring of the trinuclear center and the conformational rearrangements of the subunits.

УДК 538.913

ДИНАМИКА ВОЗНИКНОВЕНИЯ НОВЫХ ФАЗ В КРЕМНИИ
ПРИ ФЕМТОСЕКУНДНОЙ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ© 2025 г. Е. И. Мареев^{1,*}, Д. Н. Хмеленин¹, Ф. В. Потемкин^{2,**}¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники
НИИЦ “Курчатовский институт” Москва, Россия²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносов, Москва, Россия

*E-mail: mareev.evgeniy@physics.msu.ru

**E-mail: potemkin@physics.msu.ru

Поступила в редакцию 21.11.2024 г.

После доработки 21.11.2024 г.

Принята к публикации 25.11.2024 г.

Экспериментально методами микроспектроскопии комбинационного рассеяния света, просвечивающей электронной микроскопии и с помощью численного моделирования продемонстрировано, что при воздействии интенсивного (10^{13} – 10^{14} Вт/см²) фемтосекундного (~ 100 фс) лазерного импульса на кремниевую подложку с ориентацией (111) на поверхности и в объеме формируются новые полиморфные фазы Si-III и Si-XII, локализованные в дефектах решетки, а также на периферии абляционного кратера. Такая локализация фаз вызвана многостадийностью лазерно-индуцированных фазовых переходов в кремнии. Они инициируются ударной волной, в результате при субнаносекундных временах запускается каскад преобразований: Si-I \rightarrow Si-II \rightarrow Si-III/Si-XII. Фазовый переход Si-I \rightarrow Si-II происходит на переднем фронте ударной волны, в то время как на ее заднем фронте возникает поле динамических напряжений в материале, в котором становится возможен фазовый переход Si-II \rightarrow Si-III/Si-XII. На субмикросекундных временных масштабах большая часть новых фаз исчезает при релаксации материала в исходное состояние.

DOI: 10.31857/S0023476125010039, EDN: IUBAXZ

ВВЕДЕНИЕ

Кремний является одним из самых важных элементов для современной микроэлектроники. При нормальных условиях кремний имеет кубическую алмазную решетку (Si-I) [1]. В то же время кремний Si-I непрямозонный полупроводник, что усложняет его применение в оптоэлектронике, например при создании светодиодов [2]. Одним из возможных решений этой проблемы является использование полиморфов Si-I, которых в настоящее время обнаружено более двенадцати вариантов [3, 4]. Однако при нормальных условиях большинство полиморфных фаз неустойчиво. Переходы в полиморфные фазы в кремнии осуществляются при высоком давлении. Кроме того, часть полиморфных фаз, таких как Si-III, Si-IV и Si-XII, крайне чувствительна к температуре, при нагреве более чем на 40 К они разрушаются [2]. При комнатной температуре кремний сохраняет кубическую кристаллическую решетку до 11.7 ГПа [5]; при динамической нагрузке, например, создаваемой лазерно-индуцированными ударными волнами, фазовый переход может произойти и при более низких давлениях [4]. При давлении более 11.7 ГПа Si-I переходит в металлическую фазу β -олово (Si-II) [6, 7].

Интервал давлений, при которых фаза β -олова стабильна, неширок, и при превышении давления до 15 ГПа реализуется последовательная цепочка фазовых переходов: β -олово \rightarrow Imma (Si-XI) при 15 ГПа \rightarrow ГПУ — гексагональная плотно упакованная при 42 ГПа (Si-V) \rightarrow ГЦК — гранецентрированная кубическая при 78 ГПа (Si-VII) [8]. Более того, существует еще одна возможная цепочка фазовых переходов. Если после перехода в фазу β -олова давление быстро снизится, то возможен переход в фазу Si-IX. При медленном изменении давления могут иметь место переходы в фазы Si-XII, Si-III и Si-IV [2]. Последние три полиморфа метастабильны при атмосферном давлении. Эти фазы были зарегистрированы в экспериментах с алмазными наковальнями с использованием спектроскопии комбинационного рассеяния света, когда в спектре Si появлялись новые пики [9–11]. Использование коротких (наносекундные) и ультракоротких (пико- и фемтосекундные) лазерных импульсов является альтернативным методом для генерации высокого давления и изучения новых фаз вещества [12]. Благодаря высоким интенсивностям, достигаемым при фокусировке лазерного излучения, становится возможным достижение давлений в образцах

до терапаскалей, что открывает возможности для изучения совершенно новых фаз материалов [13]. Особенностью этого подхода является импульсное воздействие на материал, которое позволяет инициировать ультрабыстрые (до нескольких фемтосекунд) фазовые переходы. Кроме того, в зависимости от длительности и энергии лазерного импульса можно создавать уникальные профили давления–температуры: так, при фемтосекундном лазерном воздействии на твердое тело происходит локальный нагрев, в то время как при наносекундном воздействии нагрев среды практически на порядок выше. Давления, достигаемые в обоих случаях, сопоставимы [14, 15]. Таким образом, варьируя параметры лазерного воздействия, можно добиться уникальных условий для осуществления фазовых переходов. За счет развития установок класса мегасайенс, таких как лазеры на свободных электронах и источники синхротронного излучения, исследование динамики фазовых переходов, инициируемых короткими и ультракороткими лазерными импульсами, вышли на новый уровень [4, 16–19]. Однако при прямом лазерном воздействии на поверхность полупроводника кроме генерации высоких давлений (в первую очередь на фронте ударной волны) происходят нагрев кристаллической решетки, абляция и генерация ударных волн [20, 21], что значительно усложняет картину происходящих процессов.

Чтобы полностью контролировать динамику фазовых превращений в кремнии, необходимо полностью понимать природу происходящих процессов. Одним из наиболее эффективных инструментов исследования быстропротекающих процессов в кристаллической решетке является численное моделирование, которое может на атомарном уровне полностью восстановить ее динамику [22]. Для моделирования лазерно-индуцированных процессов в твердых телах можно использовать молекулярную динамику (МД) в сочетании с двухтемпературной моделью (ДТМ): МД + ДТМ [23–29]. В данном подходе лазерный импульс взаимодействует с электронной подсистемой, быстро ее нагревая, в то время как на атомную подсистему он напрямую не воздействует – энергия переносится от электронной подсистемы к атомной; атомная подсистема моделируется с помощью классической МД [23–29]. Тем не менее любую теоретическую модель необходимо верифицировать. Так как восстановить динамику лазерного воздействия крайне сложно, модель была верифицирована с использованием диагностики *post-mortem*, а именно была проведена диагностика поверхности с помощью метода микроспектроскопии комбинационного рассеяния света, а также просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

МЕТОДИКА И ИНСТРУМЕНТЫ

Образцы кремния (кремниевые подложки (111)) равномерно с шагом 10 мкм между кратерами подвергались воздействию фемтосекундного

излучения хром-форстеритовой лазерной системы (частота повторения 10 Гц, энергия 10 мкДж, длина волны 1240 нм, фокусировка линзой с числовой апертурой 0.5). Образец перемещали с помощью моторизованного линейного транслятора с шагом 1 мкм. Воздействие лазерного импульса на поверхность приводит к образованию микрократеров диаметром порядка 10 мкм. Также для сравнения с фемтосекундным воздействием использовали излучения наносекундной лазерной системы Quantel Rio – энергия до 100 мДж, длительность лазерного импульса – 4 нс, длина волны – 1064 нм. Образец после лазерного воздействия исследовали методами микроспектроскопии комбинационного рассеяния (рис. 1). Измерения были выполнены с использованием спектрометра Nicolet Almega XR с источником лазерного возбуждения 532 нм (непрерывный Nd:YAG-лазер, генерирующий вторую гармонику с мощностью 20 мВт). Спектрометр был оснащен микроскопом, укомплектованным 10-, 50- и 100-кратными объективами. При микроскопических исследованиях диаметр лазерного пятна составлял 1 мкм. Для анализа использовали компоненты стоксова сдвига частот в диапазоне $250\text{--}475\text{ см}^{-1}$ при спектральном разрешении 2 см^{-1} . Калибровку монохроматора выполняли по характеристическому пику кремния при 521 см^{-1} . Полученные спектры обрабатывали с помощью программного обеспечения OMNICK. Также поверхность образца исследовали методами ПЭМ и электронной дифракции с использованием микроскопа FEI Tecnai

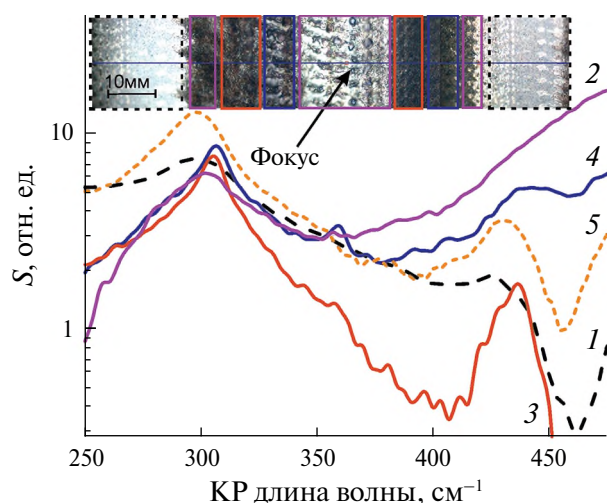


Рис. 1. Изображение области воздействия лазерного импульса на кремний, а также спектры комбинационного рассеяния в диапазоне частот $250\text{--}475\text{ см}^{-1}$: 1 – спектр неповрежденного кремния, 2 – спектр аморфного кремния, 3 – область, где в спектрах регистрируется пик, характерный для фазы Si-III при 430 см^{-1} , 4 – спектр, содержащий пики фаз Si-III и Si-XII, 5 – спектр при наносекундном лазерном воздействии на кремний. Прямоугольниками на микроскопическом изображении обозначены области, в которых измеряют соответствующие спектры.

Osiris (ThermoFisher Scientific, США) с разрешающей способностью по точкам 2.5 \AA , по линиям — 1.02 \AA при ускоряющем напряжении 200 кВ (рис. 2). Поперечные сечения образцов для исследования в ПЭМ изготавливали методом lift-out с помощью фокусированного ионного пучка в растровом электронно-ионном микроскопе FEI Scios (ThermoFisher Scientific, США). Для обработки и анализа

изображений и электронограмм использовали программы DigitalMicrograph (Gatan, США)

Для численного моделирования эволюции системы взаимодействия плазмы и вещества были использованы программный пакет классической МД LAMMPS [30] и ДТМ [23, 31], применяемые для описания взаимодействия лазерного излучения с электронной подсистемой, а также электронной

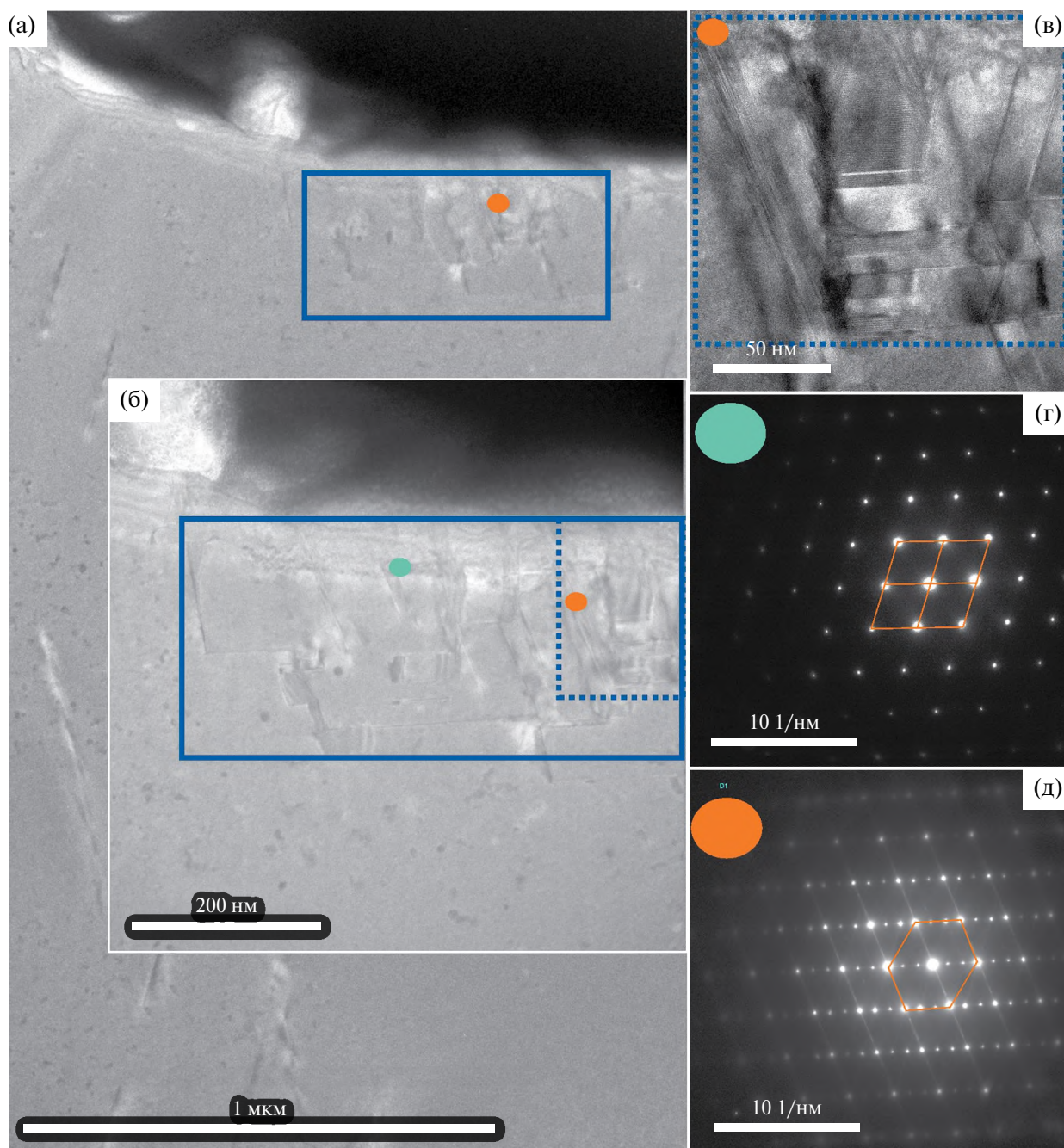


Рис. 2. ПЭМ-изображения области лазерно-индуцированного микрократера: а — общий вид, темные области сверху характерны для аморфного кремния, косые линии на рисунках — дислокации решетки; б, в — увеличенные области, отмеченные прямоугольниками на рис. а; г, д — картины электронной дифракции от областей, отмеченных точками.

и атомной подсистем. Электронную подсистему задают в виде электронного газа, предполагая, что лазерный импульс нагрел электронный газ до температуры порядка 10^4 К [14]. Энергия может передаваться атомам кристаллической решетки как за счет электронных взаимодействий внутри электронной подсистемы, так и за счет электронно-фононных взаимодействий, что описывается уравнением

$$C_e \frac{\partial T_e}{\partial t} = \nabla(\kappa_e \nabla T_e) - g_p(T_e - T_a) + g_s T_a,$$

где T_e , T_a — температура электронной и атомной подсистем соответственно, κ_e — коэффициент температуропроводности, g_p , g_s — константы взаимодействия, C_e — электронная теплоемкость, линейно зависящая от температуры электронов [32]. Полная модель системы описана в [25], а численные значения используемых в модели параметров представлены в табл. 1. Предполагали, что длительность лазерного импульса много меньше характерных времен протекания фазовых переходов, поэтому лазерное воздействие влияет лишь на начальный профиль (концентрацию и температуру электронов плазмы), соответствующий полученным в [14] результатам. Диаметр лазерной перетяжки (расстояние от оси, на котором интенсивность падает в e^2 раз) брали равным 44 \AA , а длину Релея (вдоль оси распространения лазерного импульса) — 150 \AA . Размер области моделирования составлял $440 \times 440 \times 1550 \text{ \AA}$, лазерный импульс распространялся вдоль оси z . Параметры области лазерного воздействия пропорциональны реальным размерам перетяжки, но примерно в 10000 раз меньше. Температуру боковых поверхностей (на которые не воздействовал лазерный импульс) фиксировали на уровне исходной 300 К. Периодические граничные условия не использовали. Для моделирования межатомного взаимодействия применяли потенциал Tersoff [32]. Вычисления проводили с шагом 0.1 фс вплоть до 300 пс. Перед основным циклом моделирования систему приводили в термодинамическое равновесие в течение 1 пс, после чего моделировали лазерное воздействие на систему. Результаты сохраняли через каждые 1000 шагов.

Результатом моделирования является информация о скорости и положении каждого атома кремния. Для визуализации данных использовали пакет программ Ovito [33]. При анализе рассчитывали удельный объем, занимаемый каждым атомом (атомный объем). На рис. 3 визуализирован профиль области расчета вдоль оси z (слой 10 \AA), где цветом показан объем каждого атома (в диапазоне от 14 до 25 \AA^{-3}). На рис. 4 показаны распределения количества атомов с заданным объемом. Также для анализа фазовых переходов аналогично [34] проводили расчет кривых качания в сетке узлов обратной решетки, определенной для всей области

Таблица 1. Параметры моделирования, используемые для расчета фемтосекундной лазерной абляции кремния

Переменная	Единицы измерения	Значение
a_0	$\text{эВ} \cdot \text{К}^{-1}$	0.005
ρ_{emax}	N_{at}	0.16
D_e	$\text{\AA}^2 \cdot \text{пс}^{-1}$	32.436
g_p	$\text{г} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{пс}^{-1}$	11.235
g_s	$\text{г} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{пс}^{-1}$	8.443
V_0	$\text{\AA} \cdot \text{пс}^{-1}$	79.76
I_0	$\text{эВ} \cdot \text{пс}^{-1} \cdot \text{\AA}^{-2}$	0
L_{surface}		0
R_{surface}		40
L_{skin}	\AA	2
τ	пс	0.1
B		60
λ	\AA	2
N_{ion}	\AA^{-3}	0.05

численного моделирования, для рентгеновского излучения с энергией 12 кэВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ

При острой фокусировке (числовая апертура 0.5) фемтосекундного (100 фс) лазерного импульса с энергией порядка 10 мкДж на длине волны 1240 нм на поверхности кремния достигают интенсивностей порядка 10^{13} – 10^{14} Вт/см² и плотности энергии ~ 1 Дж/см² — происходит процесс лазерной абляции, сопровождающийся генерацией ударных волн, образованием микромодификаций и каскадом фазовых переходов [35]. В настоящей работе сосредоточились на анализе *post-mortem* образующихся фаз, а также создании численной модели для исследования динамики данного процесса. Воздействие на поверхность кремния с помощью фемтосекундного лазера, работающего в импульсно-периодическом режиме, было осуществлено таким образом, чтобы границы микрократеров, создаваемых лазерными импульсами, касались друг друга, формируя квазиоднородную модифицированную область размером 10×10 мкм. Далее был проведен анализ микрократеров с помощью микроспектроскопии комбинационного рассеяния, а также сравнение с наносекундным лазерным воздействием. В центре кратера (рис. 1) находится область аморфного кремния, далее вокруг нее расположена область, в которой наблюдаются пики, характерные для фазы Si-III (430 см⁻¹) [36], следом за ней расположена область, в которой в дополнение к Si-III также наблюдается пик, характерный для Si-XII (353 см⁻¹) [36]. На периферии расположена область

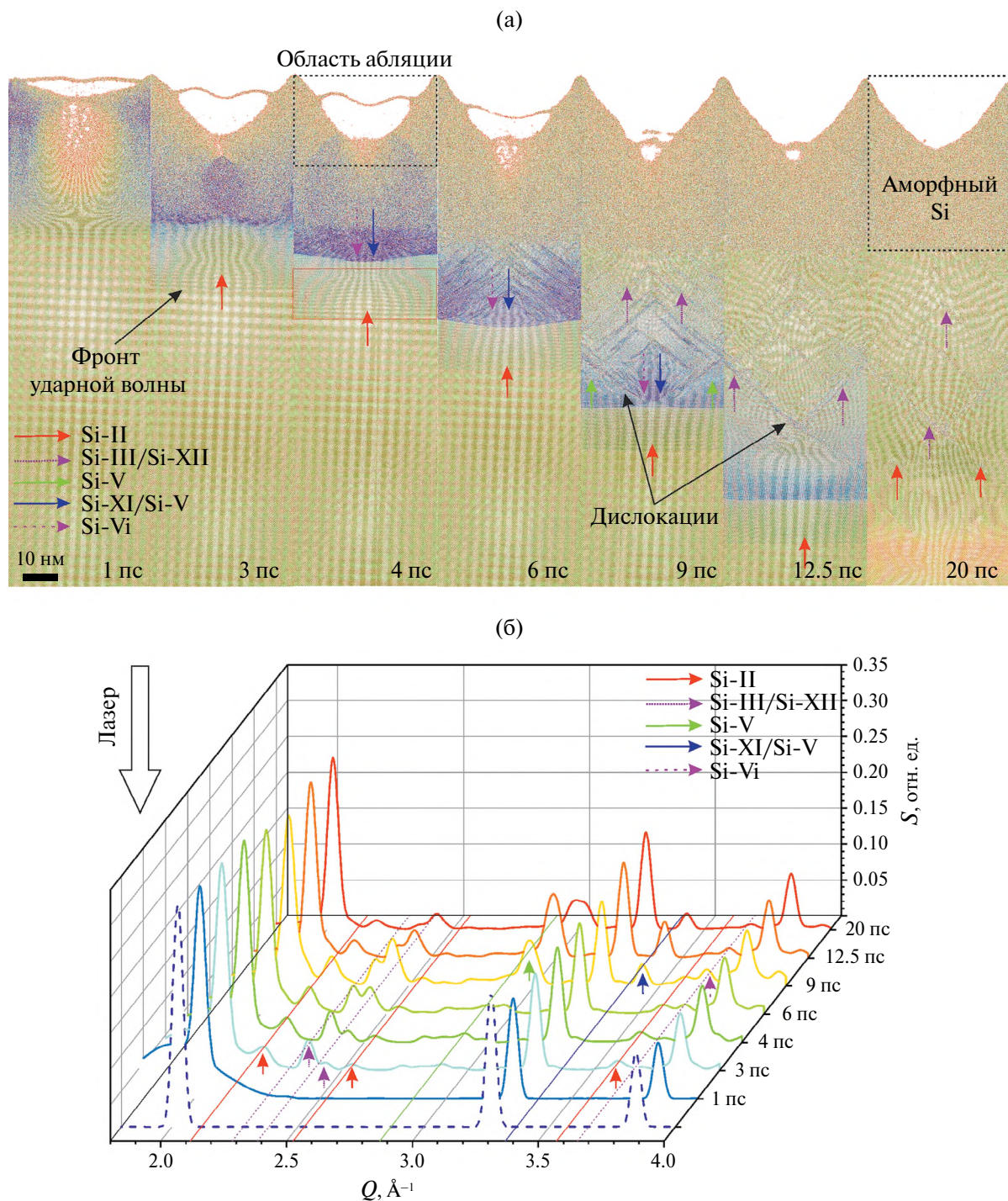


Рис. 3. Визуализация результатов численного моделирования — сечение образца кремния толщиной 10 Å вдоль оси распространения лазерного импульса (слева направо) (а): яркостью показан атомный объем фаз Si-I, сжатого Si-I, Si-II и Si-XI, Si-III и Si-XII, областей с меньшей плотностью. Временная задержка для каждого изображения указана на рисунке. Эволюция динамики изменения кривой качания, рассчитанной для приповерхностной области (б): стрелками отмечены пики и атомные объемы, характерные для отличных от Si-I фаз кремния.

немодифицированного кремния с наночастицами, образовавшимися в результате выноса массы в процессе лазерной абляции. Таким образом, можно отметить, что в центре кратера наблюдается

лишь аморфный кремний, а полиморфные фазы в небольшом количестве — на периферии кратера.

Также была проведена диагностика микрократеров с помощью ПЭМ, основные результаты

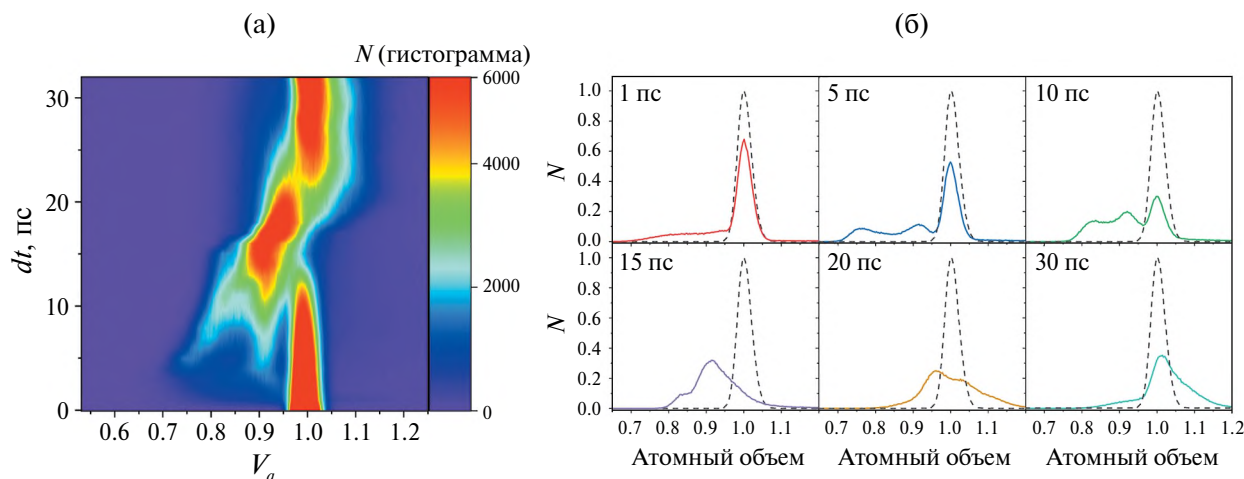


Рис. 4. Временная динамика изменения гистограммы распределения атомного объема после лазерного воздействия: а — трехмерная тепловая карта, б — гистограммы распределения атомного объема для времен 2, 5, 10, 15, 20, 30 пс. Штриховой линией обозначена исходная гистограмма.

которой представлены на рис. 2. Для исследования с помощью ионного пучка была вырезана подповерхностная область. ПЭМ демонстрирует, что структура микрократера состоит из верхнего аморфного слоя, за которым следует область кристаллического кремния, в которой наблюдаются последовательности полос — сдвиговых деформаций. Чем ближе к центру кратера, тем больше деформаций. Направление расширения подобных плоскостных дефектов немного отклонено от $[112]$ примерно на 7° . Таким образом, плоскостной дефект может быть связан с дефектами укладки (stacking faults) [37]. Средняя ширина дефектов составляет менее 10 нм, и они распределены всего лишь в нескольких атомных слоях. Также области сдвиговых деформаций и неповрежденный объем кремния были исследованы с помощью электронной дифракции. Проведенный анализ показывает, что, за исключением материала, расположенного в области сдвиговых деформаций, структура кремния аналогична исходной, т.е. полиморфные фазы зарегистрированы лишь в “ловушках”, возникающих при образовании сдвиговых деформаций. Так, картина электронной дифракции демонстрирует кубический тип решетки алмаза (рис. 2г) [38]. Однако в области сдвиговых деформаций по данным электронной дифракции присутствует фаза Si-III (рис. 2г) [39]. Проведенное численное моделирование позволяет лучше понять как динамику процессов образования новых фаз, так и выяснить, почему новые полиморфные фазы при анализе *post-mortem* наблюдаются лишь в малых количествах на периферии лазерного воздействия, как показывает эксперимент.

Визуализация данных МД может наглядно продемонстрировать динамику образования новых фаз, микрократера. Для анализа фазовых переходов

их лазерно-индуцированная динамика была визуализирована путем цветовой индикации удельного атомного объема. Так как при фазовых переходах изменяется кристаллическая решетка, а значит, и удельный объем, занимаемый каждым атомом, этот параметр может служить в качестве критерия фазового перехода. На начальных стадиях лазерной абляции уменьшается плотность и разрушаются связи между атомами непосредственно в области лазерного воздействия (рис. 3, 1 пс), на этом этапе наблюдается сжатие кремния на 30–40%. Это ведет к генерации ударной волны, которая формируется примерно через 3–4 пс после лазерного воздействия (рис. 3). На переднем фронте ударной волны за счет высокого давления (50 ГПа) уменьшается расстояние между атомами, что ведет к уменьшению атомного объема и смещению центра масс гистограммы его распределения (рис. 4). На заднем фронте ударной волны происходит переход в фазу Si-II, о чем свидетельствует появление на гистограмме распределения атомного объема величиной 0.75 от исходного, а также дополнительные пики на дифрактограммах (рис. 3), которые хорошо соотносятся с результатами [40]. Данный атомный объем (0.75 от исходного) характерен именно для этой фазы [41]. За счет потери энергии ударной волной давление, а значит, и сжатие решетки уменьшаются, происходит разрежение, и пики, характерные для сжатого кремния и Si-II, смещаются в сторону больших атомных объемов с течением времени. В это время на заднем фронте за счет относительно медленного уменьшения давления (700 МН/с) при временах порядка 12.5 пс происходит скачок атомного объема, характеризующий переход в фазу Si-III/Si-XII, что также сопровождается появлением новых дифракционных пиков, совпадающих с данными [42]. Из-за того что фазы обладают

схожими атомными объемами и близкими дифракционными картинами, их тяжело отличить друг от друга [43, 44]. На рис. 3 образование этих фаз заметно в области, расположенной между фронтом ударной волны и аморфным материалом рядом с кратером. Также на рисунке хорошо заметны области сдвиговых деформаций, возникающих за фронтом ударной волны. Они аналогичны тем, что наблюдаются в ПЭМ, причем направления возникновения деформаций полностью соответствуют экспериментальным данным. Когда система приходит в равновесие, эти области становятся менее заметными, но полностью не исчезают — именно в них и находятся остатки фаз Si-III/Si-XII, которые в остальной части материала (кроме аморфного слоя) исчезают. В результате формируется окончательная структура кремния после лазерного воздействия: кратер, состоящий в основном из аморфного кремния; область, содержащая сдвиговые деформации; и глубже — близкая к исходной структура материала.

Кроме генерации ударных волн лазерное воздействие приводит к нагреву решетки. Несмотря на то что в начальный момент времени температура атомной подсистемы равна комнатной, за счет передачи от электронной подсистемы к атомной за времена порядка 1 пс происходит быстрый нагрев до ~ 2000 К непосредственно в области лазерного воздействия (рис. 3, 1 пс), остальная часть решетки остается не нагретой. Такой быстрый нагрев приводит практически к полному разрушению решетки в этой области. За счет термодиффузии тепло начинает распространяться, но со скоростями гораздо ниже скорости ударной волны (~ 10 км/с). При временах порядка 10 пс решетка нагревается на ~ 100 К.

ОБСУЖДЕНИЕ

Сочетание численного моделирования с диагностикой *post-mortem* позволяет определить причины, приводящие к характерной картине образования полиморфных фаз кремния после лазерного воздействия. Экспериментально наблюдаются лишь фазы Si-III/Si-XII, что также соответствует дифракционным экспериментам [35]. Количество этой фазы мало, и, как показывает микроспектроскопия комбинационного рассеяния, эти фазы располагаются на периферии абляционного кратера. Сам кратер состоит преимущественно из аморфного кремния. В объеме новые полиморфные фазы также локализованы в сдвиговых деформациях, а не распределены по всему объему. Таким образом, лишь генерация высоких давлений [22] не является гарантией того, что полиморфные фазы будут стабильны, ключевую роль играют достигаемые температура и скорость уменьшения давления. Следовательно, именно режимы лазерного воздействия определяют особенности образования новых фаз.

Рассмотрим непосредственно динамику лазерного воздействия на полупроводник. При фокусировке лазерного импульса на поверхность полупроводника генерируется электронная плазма, которая и поглощает энергию лазерного импульса. Электроны начинают передавать энергию атомам [14]. В результате на данном этапе реализуется следующее распределение температур — горячие электроны с температурой $\sim 10^4$ К и холодные ионы ~ 300 К, что и используется в модели. Из-за передачи энергии от электронной подсистемы к атомной генерируется ударная волна, которая начинает распространяться от области воздействия и смещать атомы из положения равновесия, причем амплитуда этого сдвига составляет порядка 1 Å, что сопоставимо с межатомными расстояниями. Кроме того, решетка также начинает нагреваться, причем нагрев приповерхностной области составляет тысячи кельвинов. Это ведет к тому, что кристаллическая решетка непосредственно в области воздействия разрушается (рис. 5). Дальнейшее распространение тепла из области воздействия определяется термодиффузией и является сравнительно медленным процессом. Ударная волна продолжает свое распространение, смещение атомов может составлять величины, сопоставимые с межатомным расстоянием. Это ведет к сильному ангармонизму процессов и к тому, что атом “забывает” исходную структуру вещества, в котором он находился. Так как его соседи также находятся в схожих условиях, а давление составляет десятки гигапаскалей, создаются все условия для фазовых переходов. На заднем фронте ударной волны происходит первый фазовый переход Si-I \rightarrow Si-II при временах порядка 1–5 пс. Фаза Si-II нестабильна, и когда давление начинает уменьшаться, осуществляется переход в фазы Si-III и Si-XII. Также возможно, что этот фазовый переход реализуется еще через одну метастабильную фазу Si-XI [2]. Образование дефектов является одним из эффективных путей снятия напряжений, возникающих при приложении внешнего давления и деформации кремния [37]. Направление образования дефектов отличается примерно на 7° от оси [112]. На начальном этапе процесса распространения ударной волны (давление меньше 11 ГПа) зарождение дефектов является предпочтительным способом снятия возникающего напряжения в решетке. Когда давление, вызванное прохождением ударных волн, превышает 11 ГПа, образуется металлическая фаза Si-II, и дополнительное напряжение легко снимается за счет фазового перехода и деформации Si-II. Локальное напряжение должно служить основным фактором образования дефектов, также данный процесс может быть дополнительно усилен повышением температуры на несколько сотен градусов за счет лазерного воздействия. Один из возможных путей формирования дефектов следующий [37]: дефекты формируются через полную дислокацию слоев, которая

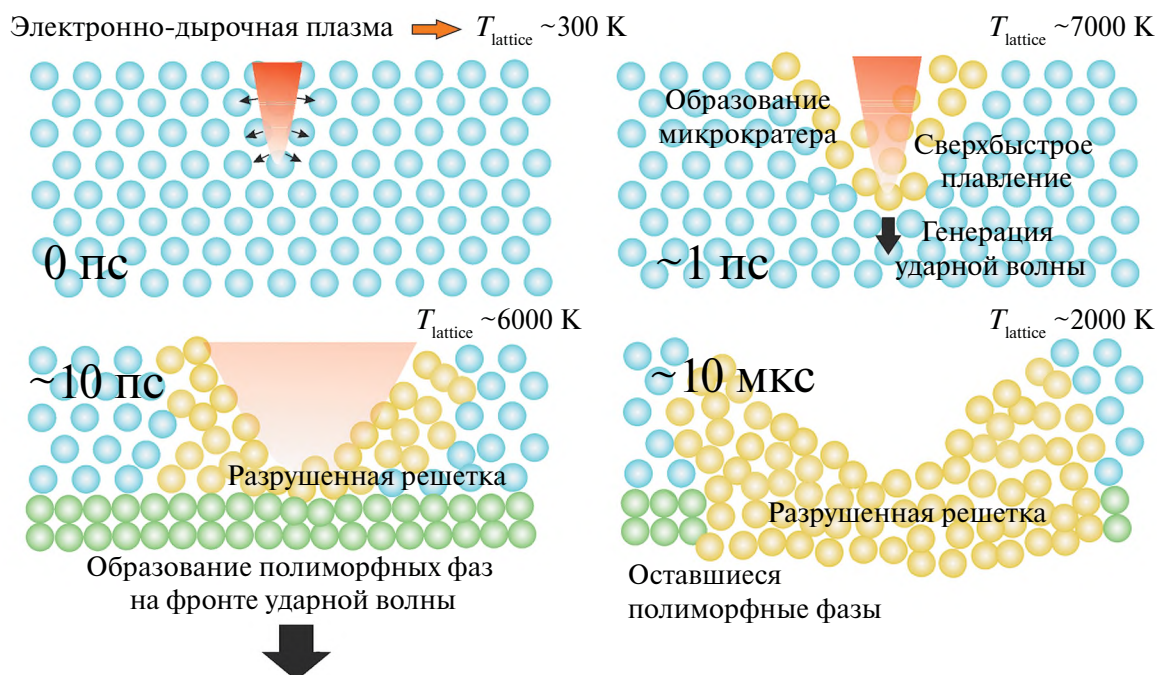


Рис. 5. Схематичное изображение динамики лазерно-индуцированных фазовых переходов в кремнии.

запускается для уменьшения локального высокого напряжения вокруг точки концентрации напряжения, вызванного прохождением ударных волн и фазовых переходов. Однако после прохождения ударной волны высокие температуры достигают области, где образовывались фазы Si-III и Si-XII, что приводит к отжигу сформировавшейся фазы и возвращению в исходную фазу Si-I [2, 10]. Таким образом, при диагностике *post-mortem* удастся зарегистрировать лишь те фазы, которые не были подвергнуты тепловому воздействию. Увеличение энергии лазерного импульса приведет к росту давления, что может инициировать переходы в фазы Si-VI, Si-XII [2]. Однако это не сформирует новые, стабильные при атмосферном давлении фазы. Также это приведет к дополнительному нагреву вещества и разрушению новых фаз. Аналогично увеличение длительности лазерного импульса приведет к росту температуры, что подтверждают результаты изучения наносекундного воздействия на поверхность кремния, когда наблюдается большее количество аморфного кремния при практически полном отсутствии новых фаз.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан численный подход на основе молекулярной динамики в сочетании с двухтемпературной моделью, который качественно предсказывает динамику структурных превращений кремния, подвергнувшегося интенсивному фемтосекундному лазерному воздействию. Окончательная структура

представляет собой микрократер, в основании которого (поверхностная и приповерхностная области) находится аморфный кремний. На периферии кратера, а также в объеме в области сдвиговых деформаций образуются включения фаз Si-III и Si-XII. Эти фазы формируются в результате каскада фазовых переходов Si-I \rightarrow Si-II \rightarrow Si-XI \rightarrow Si-III/Si-XII. В первую очередь фазовые переходы инициирует лазерно-индуцированная ударная волна (давления на фронте $\sim 50 \text{ ГПа}$). Ударные волны смещают атомы в решетке более чем на 1 \AA , что приводит к напряжениям в решетке и, как следствие, либо к возникновению сдвиговых деформаций, либо к фазовым переходам. Фазовые переходы происходят за фронтом ударной волны, а последующий лазерно-индуцированный нагрев решетки ($\sim 2000 \text{ K}$ непосредственно в области лазерного воздействия и $\sim 100 \text{ K}$ в большей части остального материала) приводит к разрушению остаточных метастабильных фаз Si-III/Si-XII, которые остаются лишь в областях, где нагрев был меньше (периферия) или где сохранились остаточные напряжения.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 23-73-00039) в части молекулярной динамики и микроспектроскопии комбинационного рассеяния, а также в рамках государственного задания НИЦ “Курчатовский институт” в части исследования кремния методами электронной микроскопии с использованием оборудования ЦКП “Структурная диагностика материалов” Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ “Курчатовский институт”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mogni G., Higginbotham A., Gádál-Nagy K., Park N., Wark J.S.* // Phys. Rev. B. 2014. V. 89. P. 064104.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.89.064104>
2. *Wippermann S., He Y., Vörös M., Galli G.* // Appl. Phys. Rev. 2016. V. 3. P. 040807.
<https://doi.org/10.1063/1.4961724>
3. *Hanfland M., Schwarz U., Syassen K., Takemura K.* // Phys. Rev. Lett. 1999. V. 82. P. 1197.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.82.1197>
4. *McBride E.E., Krygier A., Ehnes A. et al.* // Nat. Phys. 2019. V. 15. P. 89.
<https://doi.org/10.1038/s41567-018-0290-x>
5. *Мареев Е.И., Румянцев Б.В., Потемкин Ф.В.* // Письма в ЖЭТФ. 2020. Т. 112. С. 780.
<https://doi.org/10.31857/s1234567820230111>
6. *Budnitski M., Kuna M.* // J. Mechan. Phys. Solids. 2016. V. 95. P. 64.
<https://doi.org/10.1016/j.jmps.2016.03.017>
7. *Chen H., Levitas V.I., Popov D., Velisavljevic N.* // Nat. Commun. 2022. V. 13. P. 982.
<https://doi.org/10.1038/s41467-022-28604-1>
8. *Daisenberger D., Wilson M., McMillan P.F. et al.* // Phys. Rev. B. 2007. V. 75. P. 224118.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.224118>
9. *Domnich V., Gogotsi Y.* // Rev. Adv. Mater. Sci. 2002. V. 3. P. 1. https://www.ipme.ru/e-journals/RAMS/no_1302/domnich/domnich.pdf
10. *Zeng Z., Zeng Q., Mao W.L., Qu S.* // J. Appl. Phys. 2014. V. 115. P. 103514.
<https://doi.org/10.1063/1.4868156>
11. *Ovsyuk N.N., Lyapin S.G.* // Appl. Phys. Lett. 2020. V. 116. P. 062103.
<https://doi.org/10.1063/1.5145246>
12. *Sundaram S.K., Mazur E.* // Nat. Mater. 2002. V. 1. P. 217.
<https://doi.org/10.1038/nmat767>
13. *Vailionis A., Gamaly E.G., Mizeikis V. et al.* // Nat. Commun. 2011. V. 2. P. 445.
<https://doi.org/10.1038/ncomms1449>
14. *Mareev E.I., Lvov K.V., Rumiantsev B.V. et al.* // Laser Phys. Lett. 2019. V. 17. P. 015402.
<https://doi.org/10.1088/1612-202X/ab5d23>
15. *Butkus S.* // J. Laser Micro/Nanoengineering. 2014. V. 9. P. 213.
<https://doi.org/10.2961/jlmn.2014.03.0006>
16. *Gorman M.G., Briggs R., McBride E.E. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2015. V. 115. P. 095701.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.115.095701>
17. *Brown S.B., Gleason A.E., Galtier E. et al.* // Sci. Adv. 2019. V. 5. P. eaau8044.
<https://doi.org/10.1126/sciadv.aau8044>
18. *Potemkin F.V., Mareev E.I., Garmatina A.A. et al.* // Rev. Sci. Instrum. 2021. V. 92. P. 053101.
<https://doi.org/10.1063/5.0028228>
19. *Ковальчук М.В., Борисов М.М., Гарматина А.А. и др.* // Кристаллография. 2022. Т. 67. № 5. С. 771.
<https://doi.org/10.31857/s0023476122050083>
20. *Moser R., Domke M., Winter J. et al.* // Adv. Opt. Technol. 2018. V. 7. P. 255.
<https://doi.org/10.1515/aot-2018-0013>
21. *Mareev E., Obydenov N., Potemkin F.* // Photonics. 2023. V. 10. P. 380.
<https://doi.org/10.3390/photonics10040380>
22. *Mareev E.I., Potemkin F.V.* // Int. J. Mol. Sci. 2022. V. 23. P. 2115.
<https://doi.org/10.3390/ijms23042115>
23. *Норман Г.Э., Стариков С.В., Стегайлов В.В.* // ЖЭТФ. 2012. Т. 141. С. 910.
<https://doi.org/10.1134/S1063776112040115>
24. *Greathouse J.A.* Two-Temperature (TTM) Molecular Dynamics. Standia National Laboratory, NNSA.
25. *Mareev E., Pushkin A., Migal E. et al.* // Sci. Rep. 2022. V. 12. P. 7517.
<https://doi.org/10.1038/s41598-022-11501-4>
26. *Yang J., Zhang D., Wei J. et al.* // Micromachines. 2022. V. 13. P. 1119.
<https://doi.org/10.3390/mi13071119>
27. *Taylor L.L., Scott R.E., Qiao J.* // Opt. Mater. Express. 2018. V. 8. P. 648.
<https://doi.org/10.1364/ome.8.000648>
28. *Liu J., Wu M., Sun Z. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2024. V. 661. P. 160022.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2024.160022>
29. *An H., Wang J., Fang F., Jiang J.* // Opt. Laser Technol. 2024. V. 171. P. 110427.
<https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2023.110427>
30. *Plimpton S.* // J. Comput. Phys. 1995. V. 117. P. 1.
<https://doi.org/10.1006/jcph.1995.1039>
31. *Pisarev V.V., Starikov S.V.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2014. V. 26. № 47. P. 475401.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/26/47/475401>
32. *Norman G.E., Starikov S.V., Stegailov V.V. et al.* // Contrib. Plasma Phys. 2013. V. 2. P. 129.
<https://doi.org/10.1002/ctpp.201310025>
33. *Stukowski A.* // Model. Simul. Mat. Sci. Eng. 2010. V. 18. № 1. P. 015012.
<https://doi.org/10.1088/0965-0393/18/1/015012>
34. *Coleman S.P., Spearot D.E., Capolungo L.* // Model. Simul. Mat. Sci. Eng. 2013. V. 21. P. 055020.
<https://doi.org/10.1088/0965-0393/21/5/055020>
35. *Пашаев Э.М., Корчуганов В.Н., Субботин И.А. и др.* // Кристаллография. 2021. Т. 66. С. 877.
<https://doi.org/10.31857/S0023476122050083>
36. *Gogotsi Y., Baek C., Kirscht F.* // Semicond. Sci. Technol. 1999. V. 10. P. 936.
<https://doi.org/10.1088/0268-1242/14/10/310>
37. *Li H., Yu X., Zhu X. et al.* // AIP Adv. 2021. V. 4. P. 045103.
<https://doi.org/10.1063/5.0034896>
38. *Bradby J.E., Williams J.S., Wong-Leung J. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2000. V. 23. P. 3749.
<https://doi.org/10.1063/1.1332110>

39. Ikoma Y., Yamasaki T., Shimizu T. et al. // Mater. Characterization. 2020. V. 169. P. 110590.
<https://doi.org/10.1016/j.matchar.2020.110590>
40. Xuan Y., Tan L., Cheng B. et al. // J. Phys. Chem. C. 2020. V. 124. P. 27089.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c07686>
41. Cheng C. // Phys. Rev. B. 2003. V. 67. P. 134109.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.67.134109>
42. Anzellini S., Wharmby M.T., Miozzi F. et al. // Sci. Rep. 2019. V. 9. P. 15537.
<https://doi.org/10.1038/s41598-019-51931-1>
43. Yin M.T. // Phys. Rev. B. 1984. V. 30. P. 1773.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.30.1773>
44. Piltz R.O., MacLean J.R., Clark S.J. et al. // Phys. Rev. B. 1995. V. 52. P. 4072.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.52.4072>

DYNAMICS OF NEW PHASE FORMATION IN SILICON DURING FEMTOSECOND LASER ABLATION

E. I. Mareev^{a,*}, D. N. Khmelenin^a, F. V. Potemkin^b

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

^b*Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia*

*E-mail: mareev.evgeniy@physics.msu.ru

Abstract. We experimentally demonstrated (using micro-Raman spectroscopy and transmission electron microscopy) and through numerical modeling that when an intense (10^{13} – 10^{14} W/cm²) femtosecond (~100 fs) laser pulse impacts the surface of silicon with (111) orientation, new polymorphic phases Si-III and Si-XII are formed on the surface and in the volume, localized in lattice defects as well as at the periphery of the ablation crater. This localization of phases is caused by the multi-stage nature of laser-induced phase transitions in silicon, specifically, the phase transitions are initiated by a shock wave, resulting in a cascading transformation process on sub-nanosecond timescales: Si-I => Si-II => => Si-III/Si-XII. The phase transition Si-I => Si-II occurs at the front of the shock wave, while at the rear of the shock wave, a field of dynamic stresses arises in the material, allowing the phase transition Si-II => Si-III/Si-XII to occur. On sub-microsecond timescales, most of the new phases disappear as the material relaxes back to its original state.

УДК 53.091

О ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДАХ В КОМПОЗИТЕ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ МЕХАНИЧЕСКИХ НАПРЯЖЕНИЙ

© 2025 г. П. А. Воронцов^{1,*}, В. Д. Сальников¹, В. В. Савин¹, С. А. Воронцов¹,
Л. В. Панина^{1,2}, П. А. Ершов¹, В. В. Родионова¹

¹Балтийский федеральный университет им. Иммануила Канта, Калининград, Россия

²Национальный исследовательский технологический университет “МИСИС”, Москва, Россия

*E-mail: pavorontsov@kantiana.ru

Поступила в редакцию 25.11.2024 г.

После доработки 29.11.2024 г.

Принята к публикации 29.11.2024 г.

Исследуется фазовый переход в композитных материалах на основе поливинилиденфторида и наночастиц феррита кобальта при одноосном растяжении на 100, 200 и 300%. Установлено, что при растяжении композита на 300% происходит максимальное увеличение доли β -фазы с 1% для нерастянутого образца до 91%, при этом электроактивная фаза увеличивается с 74 до 92%. Также установлено, что растяжение композитов приводит к увеличению прочности на разрыв от 5.7 до 85.0 МПа. Такой характер растяжения способствует увеличению коэрцитивной силы, что связано с увеличением межчастичного расстояния в структуре композита. Эти результаты подчеркивают важность механических свойств и фазовых изменений в полимерных композитах, содержащих ферриты, для их дальнейшего применения.

DOI: 10.31857/S0023476125010046, EDN: ITVZBQ

ВВЕДЕНИЕ

Поливинилиденфторид (ПВДФ) — широко распространенный полимер, известный своей термической стабильностью, химической стойкостью, сегнето-, пиро- и пьезоэлектрическими свойствами [1–3]. Эти характеристики делают ПВДФ пригодным для применения в различных областях, таких как датчики [4], устройства для сбора энергии [5] и биомедицинских приложений [6].

Уникальные свойства ПВДФ связаны с его структурой и фазовым составом. Он может существовать в четырех кристаллических формах (α , β , γ и δ), каждая из которых возникает в результате различного пространственного расположения групп CH_2 и CF_2 [7, 8]. Пьезо- и сегнетоэлектрическими свойствами, которые являются определяющими для приложений, обладают β - и γ -фазы, поэтому возникает задача их увеличения в полимере.

В последнее время изучают способы расширения свойств ПВДФ за счет создания композитных материалов на его основе. Один из наиболее распространенных подходов — включение в полимерную матрицу магнитных наночастиц (МНЧ) для получения материалов с мультиферроидными свойствами [9], включая магнитоэлектрические. Благодаря такому сочетанию свойств в

совокупности с гибкостью и биологической совместимостью ПВДФ-композиты имеют потенциал для применения в биомедицине в качестве скаффолдов для стимуляции клеток [10, 11].

В работе приведены результаты исследования ПВДФ композитных материалов с наночастицами феррита кобальта CoFe_2O_4 . Важной частью исследований по созданию устройств и материалов на основе ПВДФ и наночастиц является усиление магнитоэлектрического эффекта. Одной из стратегий его увеличения является усиление пьезоактивной компоненты композита за счет увеличения содержания β -фазы. Для создания и обработки пленок из ПВДФ с увеличенным содержанием β -фазы был разработан ряд таких методик, как получение пленок методом электроспиннинга [12, 13], отжиг, поляризация, механическая прокатка и их комбинации [14]. В [14] удалось добиться 85%-ного содержания β -фазы в пленке ПВДФ в результате механической прокатки, что оказалось наилучшим результатом в сравнении с отжигом и поляризацией.

Увеличение β -фазы может быть достигнуто с помощью механической деформации полимерной матрицы, например посредством растяжения [15]. Однако для достижения наилучшего результата

фазового перехода необходимо подобрать условия, обеспечивающие максимальный переход от α - и γ -фаз к β -фазе. Изучив связь между степенью растяжения композита и формированием β -фазы, можно разработать более эффективные материалы. В настоящей работе изучено влияние степени растяжения композитной пленки ПВДФ– CoFe_2O_4 при высокой температуре на формирование β -фазы и на изменение кристалличности и предела прочности.

МЕТОДИКА И ЭКСПЕРИМЕНТ

Материалы. Для изготовления нанокompозита использовали поливинилиденфторид (м.м. 534 000, Sigma-Aldrich) в виде белого порошка, N,N-диметилформамид (ХЧ, ЭКОС, Москва). Для синтеза и модификации поверхности наночастиц использовали $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 98\%$; ЛенРеактив, Санкт-Петербург, Россия), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 98\%$; ЛенРеактив, Санкт-Петербург, Россия), NaOH ($\geq 98\%$; ЛенРеактив, Санкт-Петербург, Россия), дистиллированную воду ($d\text{H}_2\text{O}$).

Изготовление наночастиц CoFe_2O_4 с покрытием олеиновой кислотой. Магнитные наночастицы были синтезированы гидротермальным методом, подробно описанным в [16], с небольшими модификациями. Нитрат кобальта (6.8 ммоль) растворяли в 32 мл $d\text{H}_2\text{O}$ на магнитной мешалке при 50°C . Далее добавляли нитрат железа (13.6 ммоль) и ждали полного растворения. Для проведения реакции соосаждения добавляли гидроксид натрия 130.7 ммоль в 48 мл $d\text{H}_2\text{O}$, предварительно нагретый до 50°C . После этого раствор помещали в автоклав (заполнение на 40% объема). Автоклав нагревали до 200°C , реакция проходила в течение 12 ч. Полученный порошок промывали водой и этанолом, затем высушивали. После высушивания частицы покрывались олеиновой кислотой (ОК) в присутствии тетрагидрофурана. После добавления к частицам ОК и тетрагидрофурана смесь помещалась

в ультразвуковую (УЗ) ванночку до образования стабильного коллоида, затем выдерживалась при комнатной температуре ($20\text{--}22^\circ\text{C}$). Спустя 2 ч $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{@OK}$ отделяли от избытка ОК при помощи центрифугирования (30 мин, 14000 об./мин) и высушивали. Для определения концентрации наночастиц в оболочке ОК использовали метод высушивания до постоянной массы.

Покрытие МНЧ олеиновой кислотой приводит к лучшей дисперсии наночастиц в полимерной матрице за счет аффинности концевых групп ОК к молекулам ПВДФ, что приводит к уменьшению агломерации МЧН [17, 18]. Улучшение распределения МНЧ в полимерной матрице является перспективным подходом к повышению магнитоэлектрического отклика [17].

Рентгенограмма частиц представлена на рис. 1. Данные для области когерентного рассеяния D_{XRD} , микронапряжений ϵ и постоянной решетки a , рассчитанные с помощью метода Ритвельда, представлены в табл. 1.

Изготовление нанокompозитов. Композитные пленки получены методом ракового ножа [19]. Для приготовления раствора ПВДФ 1.8 г порошка растворяли в 9.15 мл N,N-диметилформамида (ДМФ) при 45°C в течение 20 ч. Феррит кобальта ($\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{@OK}$) массой 0.25 г (10 мас. %, нормированных на CoFe_2O_4) разбивали при помощи УЗ-ванночки в 2.3 мл ДМФ в течение 30 мин до достижения гомогенности раствора. Полученные растворы соединяли и вымешивали до однородности в течение 90 мин при 45°C , наносили на стеклянную подложку и равномерно распределяли при помощи ракового ножа с заданной толщиной (45 ± 2 мкм). Затем стеклянную подложку с раствором помещали в сушильный шкаф на 20 ч при температуре 65°C . После высыхания полученную пленку разделяли на равные куски, которые растягивали на 100, 200 и 300% (рис. 1) при 100°C .

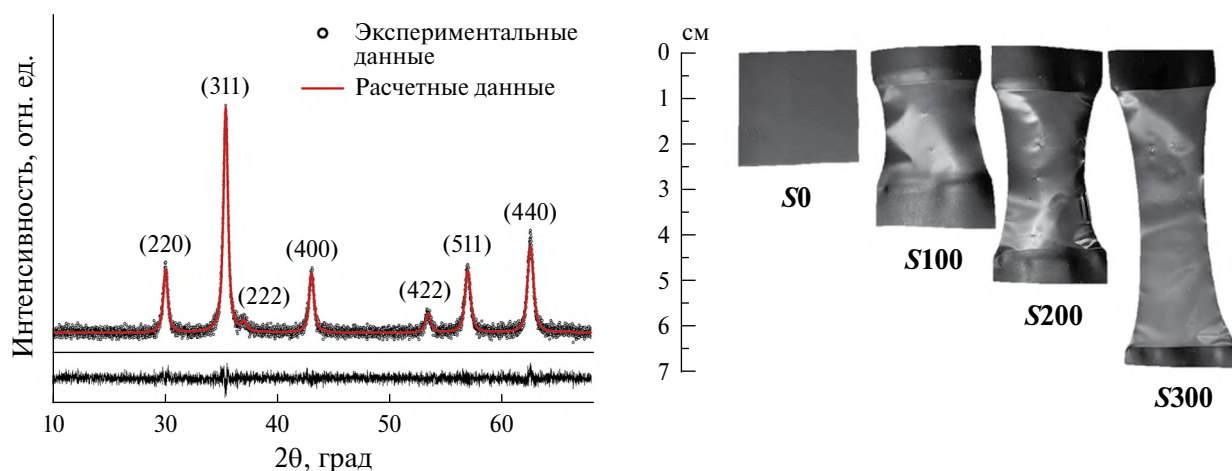


Рис. 1. Рентгенограмма для наночастиц CoFe_2O_4 (слева) и фото образцов S0, S100, S200, S300 (справа).

Таблица 1. Структурные и магнитные параметры, полученные для CoFe_2O_4 , $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{@OK}$ и композитов с различной степенью растяжения

	D_{XRD} , нм	$\epsilon \times 10^{-3}$	a , Å	H_C , Э	M_R/M_S	M_S , эме/г
CoFe_2O_4	27.7 ± 0.2	1.59	8.402 ± 0.001	1319	0.358	82
$\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{@OK}$				1374	0.370	74
S0				1424	0.332	7.7
S100				1439	0.380	7.2
S200				1493	0.391	7.3
S300				1492	0.397	7.0

Примечание. D_{XRD} – область когерентного рассеяния, ϵ – микронапряжение, a – постоянная решетки, H_C – коэрцитивная сила, M_R/M_S – остаточная намагниченность, M_S – намагниченности насыщения.

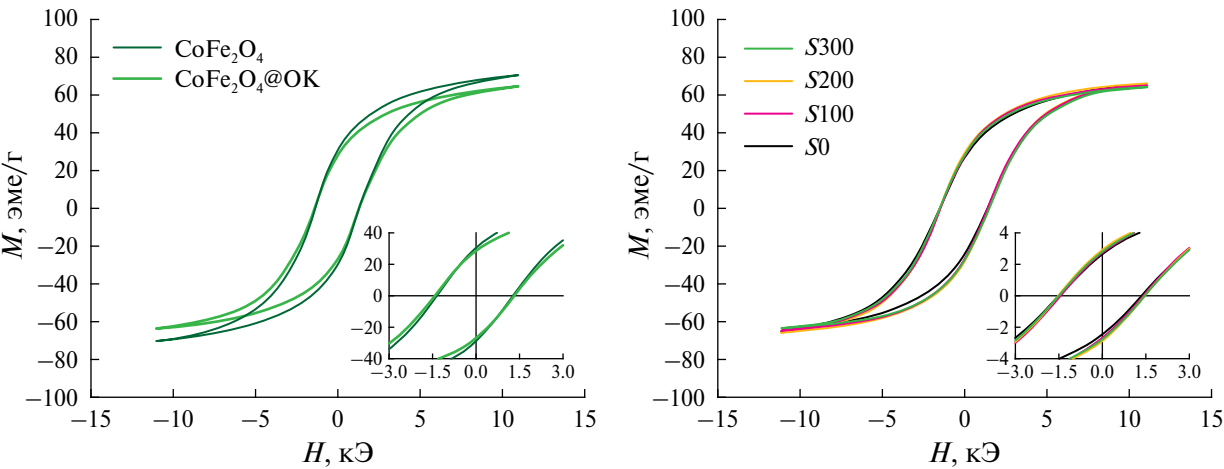


Рис. 2. Полевая зависимость намагниченности для CoFe_2O_4 и $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{@OK}$ (слева) и ПВДФ– $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{@OK}$ при различных степенях растяжения (справа).

Растяжение композита на 400% приводило к разрыву образца. Образцы обозначены как S0, S100, S200 и S300, где цифра обозначает степень растяжения.

Исследование магнитных свойств наночастиц и композитов. Измеренные магнитные характеристики наночастиц с покрытием и без и композитов приведены в табл. 1. Полевые зависимости намагниченности для наночастиц и композитов с различной степенью растяжения представлены на рис. 2. Значения намагниченности насыщения M_S для непокровых наночастиц близки к значению для объемного образца (82 vs. 88 эме/г) [20]. M_S для композитов согласуются с номинальным содержанием магнитного ядра для наночастиц $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{@OK}$, равным 10% в композите. Остаточная намагниченность M_R/M_S для всех образцов составила ~30–40%, что ниже ожидаемого значения для невзаимодействующих однодоменных частиц согласно модели Стоунера–Вольфарта [21].

Наблюдаемая коэрцитивная сила H_C для CoFe_2O_4 (1319 Э) ниже, чем у покрытых ОК частиц

$\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{@OK}$ (1374 Э), что уменьшает агломерацию частиц. При внедрении $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{@OK}$ в композит наблюдается дальнейший рост коэрцитивной силы, причем H_C растет с ростом степени растяжения. Главным образом это указывает на ослабление диполь-дипольных взаимодействий между частицами, вызванное снижением агломерации и ростом расстояния между частицами в матрице [22].

Исследование изменения структурных свойств композита. Рентгенограммы (XRD) были получены с использованием дифрактометра Tongda TD3700, оснащенного Со-рентгеновской трубкой ($\lambda = 1.79 \text{ Å}$). Для наблюдения за фазовыми превращениями, вызванными одноосной деформацией композита, измерения рентгенограмм проводили в диапазоне углов 2θ от 15° до 35° , на которых наблюдались пики ПВДФ – α (пики (020) и (110)) и β (пик (110)) (рис. 3) [23, 24]. На рентгенограмме нерастянутого композита ПВДФ– $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{@OK}$ наиболее выражены рефлексы для α -фазы ПВДФ и рефлексы, соответствующие наночастицам

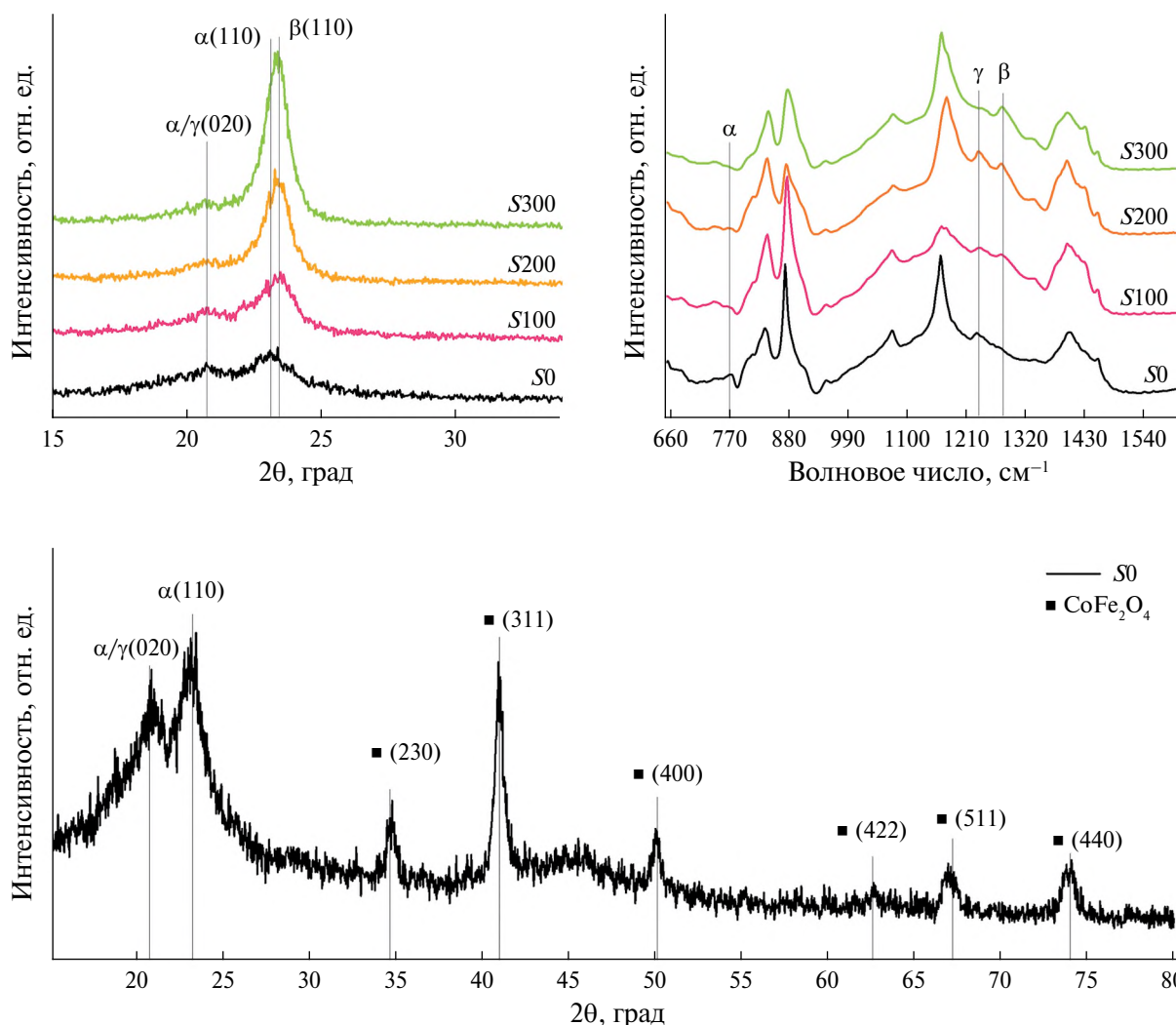


Рис. 3. Рентгенограммы (слева) и ИК-спектры (справа) для композитов ПВДФ– CoFe_2O_4 @ОК с различной степенью растяжения. Рентгенограмма нерастянутого композита ПВДФ– CoFe_2O_4 @ОК (нижний график).

CoFe_2O_4 (рис. 3). На полученных от растянутых композитных пленок рентгенограммах видно, что при увеличении степени растяжения пленки происходят перераспределение интенсивностей пиков и одновременно смещение в область больших углов 2θ , что говорит о контролируемом фазовом переходе из α - в β -фазу. Наблюдение за γ -фазой по рентгенограмме затруднено, так как пик от этой фазы не выражен и не разрешается из-за α - и β -фаз [24].

Измерения методом ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье выполнены с использованием прибора FT-801 (SIMEX, Новосибирск, Россия) в режиме поглощения с разрешением 4 см^{-1} . Полученные ИК-спектры использовали для оценки количественного содержания α -, β - и γ -фаз в образцах с разным коэффициентом растяжения. Содержание отдельных фаз и суммарную

электроактивную фазу ($F_{EA} = F_{\beta} + F_{\gamma}$) определяли по методу, предложенному в [25].

Общая электроактивная фаза определялась по формуле

$$F_{EA} = \frac{I_{EA}}{\left(\frac{K_{840}}{K_{763}}\right)I_{763} + I_{EA}} \times 100\%, \quad (1)$$

где I_{EA} и I_{763} — коэффициенты поглощения при 840 и 763 см^{-1} соответственно, K_{840} и K_{763} — коэффициенты поглощения при волновых числах $7.7 \cdot 10^4$ и $6.1 \cdot 10^4 \text{ см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ соответственно.

Для расчета отдельных электроактивных β - и γ -фаз использовали формулы [25]:

$$F(\beta) = F_{EA} \left(\frac{\Delta H_{\beta'}}{\Delta H_{\beta'} + \Delta H_{\gamma'}} \right) \times 100\%, \quad (2)$$

Таблица 2. Рассчитанные из ИК-спектров α -, β - и γ -фазы, электроактивная фаза F_{EA} (β - + γ -фазы), степень кристалличности χ и температура плавления $T_{пл}$

Степень растяжения, %	α , %	β , %	γ , %	F_{EA} , %	χ , %*	$T_{пл}$, °C**
0	26	1	73	74	61	164
100	12	31	57	88	43	162
200	10	39	51	90	45	162
300	8	91	1	92	44	160

*Инструментальная ошибка $\pm 3\%$.

**Инструментальная ошибка $\pm 1^\circ\text{C}$.

$$F(\gamma) = F_{EA} \left(\frac{\Delta H_{\gamma'}}{\Delta H_{\beta'} + \Delta H_{\gamma'}} \right) \times 100\%, \quad (3)$$

где $\Delta H_{\beta'}$ и $\Delta H_{\gamma'}$ — разности высот (различия в поглощении) между пиком около 1275 см^{-1} и ближайшей впадиной около 1260 см^{-1} , а также пиком около 1234 см^{-1} и ближайшей впадиной около 1225 см^{-1} соответственно. Расчетные данные представлены в табл. 2.

По полученным ИК-спектрам (рис. 3) видно, что во всех нанокompозитах образуется смесь из α -, β - и γ -фаз [26]. При растяжении происходят уменьшение интенсивности пиков для α - и γ -фаз (763 и 1234 см^{-1} соответственно) и рост интенсивности пика около 1275 см^{-1} , характерного для β -фазы. Максимальный уровень β -фазы (91%) наблюдается при максимальной степени растяжения на 300% в сравнении с нерастянутым образцом, где β -фаза равна 1%. Под воздействием механического напряжения γ -фаза переходит в β -фазу из-за высокого сходства их элементарных ячеек — они отличаются небольшим смещением транспланарных цепей вдоль оси c , которое происходит в процессе растяжения [27], хотя и не исключен параллельный процесс образования смеси α - и β -фаз с последующей трансформацией α - в β -фазу [28].

Степень кристалличности готовых композитов оценивали на дифференциальном сканирующем калориметре (ДСК, NETZSCH 204 F1 Phoenix), сравнивая теплоту плавления образца и полностью кристаллизованного ПВДФ (104.6 Дж/г) [29]. Образцы анализировали в интервале от комнатной температуры до 200°C при скорости нагрева 5°C/мин в атмосфере аргона. Степень кристалличности χ рассчитывали из уравнения

$$\chi = \frac{\Delta H}{H_{100} \cdot \varphi_{\text{ПВДФ}}} \times 100\%, \quad (4)$$

где ΔH — теплота плавления, H_{100} — энтальпия для 100%-ной кристаллической фазы ПВДФ, $\varphi_{\text{ПВДФ}}$ — массовая концентрация ПВДФ.

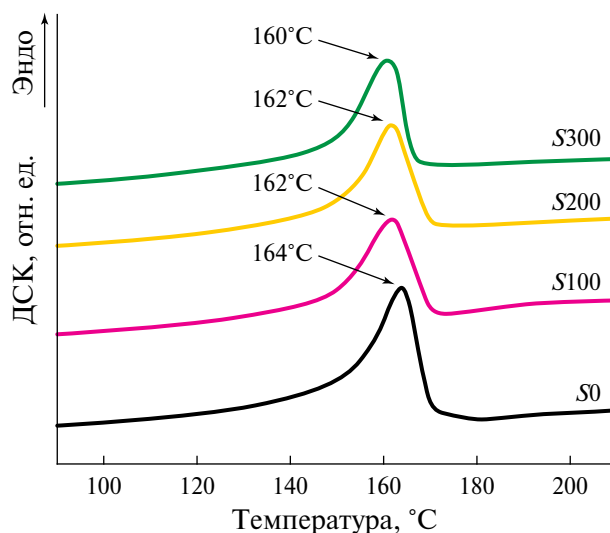


Рис. 4. Кривые ДСК для композитов S0, S100, S200, S300.

При анализе кривых ДСК (рис. 4) установлено, что при увеличении степени растяжения нанокompозита происходит уменьшение температуры плавления ($T_{пл}$) со 164°C для S0 до 160°C для S300 (табл. 2). Такой температурный сдвиг пика плавления может быть ассоциирован с переходом системы из γ - в β -фазу или смесь α - и β -фаз, так как сдвиг в сторону меньших $T_{пл}$ говорит об уменьшении толщины ламелей или сферолитов [30, 31], которые связывают с β - и γ -фазой соответственно.

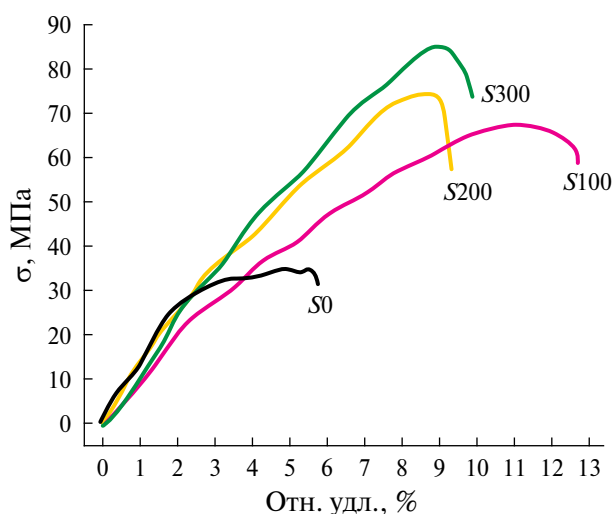
Также при растяжении композитных пленок содержание кристаллической фазы уменьшается на $\sim 16\%$ в сравнении с нерастянутой пленкой. Причем это уменьшение одинаково для различных степеней растяжения с учетом ошибки измерения (табл. 2). Отметим, что при наименьшем коэффициенте растяжения (100%) уже происходит и далее не меняется изменение кристалличности. В литературе приводится ряд факторов, вызывающих изменения кристалличности при растяжении: переход в β -фазу и неполная перекристаллизация [32]. В настоящей работе главную роль играет второй фактор, так как степень кристалличности не зависит от фазового состава композита.

Измерение деформационных кривых. Кривые деформаций исследованных в работе композитов получены с помощью установок Microtest 200 N tensile tester (Deben, Великобритания) и представлены на рис. 5. Значения пределов прочности на растяжение для композитов приведены в табл. 3.

При растяжении композитов S100, S200 и S300 наблюдается увеличение предела прочности на растяжение в сравнении с образцом S0. Этот результат объясняется тем, что при растяжении под действием температуры происходят одновременный переход в β -фазу и упорядочивание ее ламелей

Таблица 3. Пределы прочности для композитов S0, S100, S200, S300

Степень растяжения, %	Предел прочности, МПа
0	35.7
100	67.9
200	74.5
300	85.0

**Рис. 5.** Деформационные кривые композитов S0, S100, S200, S300.

вдоль направления прикладываемого напряжения, что и приводит к деформационному упрочнению композита вдоль выделенного направления [33]. В настоящей работе удалось достичь увеличения предела прочности в 2.4 раза (с 35.7 до 85.0 МПа) при растяжении композита на 300%.

ВЫВОДЫ

Приведены результаты исследования процесса фазового превращения посредством одноосного вытягивания композита на основе ПВДФ с добавлением 10 мас. % МНЧ кобальтового феррита CoFe_2O_4 , покрытых олеиновой кислотой.

Композитные пленки ПВДФ– CoFe_2O_4 @ОК растягивали при температуре 100°C на 100, 200 и 300%. При этом наблюдался контролируемый переход от смеси α - и γ -фаз к β -фазе. Этот переход отмечается как на рентгенограммах, где происходило перераспределение интенсивности рефлексов, так и на ИК-спектрах. Пересчет на численные значения по интенсивностям пиков 763, 1234 и 1275 см^{-1} показал увеличение количества β -фазы от 1% для нерастянутого композита до 91% для растянутого на 300%. При этом содержание электроактивной фазы увеличилось с 74 до 92%. Результаты

измерений дифференциальной сканирующей калориметрии также показали контролируемый переход в β -фазу, что видно по смещению температуры эндотермического пика плавления от 164 до 160°C. Таким образом, при растяжении композита на 300% происходит максимальный переход из α - и γ -фаз в β -фазу, что позволяет разработать более эффективные магнитоэлектрические материалы.

Фазовые изменения в композите повлияли на изменения механических свойств. При одноосном растяжении композитов ПВДФ– CoFe_2O_4 @ОК наблюдается рост предела прочности от 5.7 до 85.0 МПа за счет наведения одноосной анизотропии. Такой характер растяжения также влияет на магнитные свойства. При растяжении происходит постепенное увеличение H_C благодаря уменьшению диполь-дипольных взаимодействий за счет увеличения расстояния между частицами.

Также отметим, что при растяжении значительно меняются механические свойства композита, что особенно важно для применений в регенеративной медицине, так как разработанный композит может использоваться как подложка для роста клеток с их последующей стимуляцией посредством внешнего магнитного поля.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-72-30032).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Saxena P., Shukla P. // Adv. Compos. Hybrid Mater. 2021. V. 4. P. 8. <https://doi.org/10.1007/s42114-021-00217-0>
2. Dallaev R., Pisarenko T., Sobola D. et al. // Polymers (Basel). 2022. V. 14. № 22. P. 1. <https://doi.org/10.3390/polym14224793>
3. Su Y.P., Sim L.N., Li X. et al. // J. Memb. Sci. 2021. V. 620. P. 118818. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118818>
4. Bichurin M., Petrov R., Sokolov O. et al. // Sensors. 2021. V. 21. № 18. P. 6232. <https://doi.org/10.3390/s21186232>
5. Narita F., Fox M. // Adv. Eng. Mater. 2018. V. 20. № 5. P. 1. <https://doi.org/10.1002/adem.201700743>
6. Alibakhshi H., Esfahani H., Sharifi E. // Ceram. Int. 2024. V. 50. № 5. P. 8017. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0272884223040506>
7. Liu F., Hashim N.A., Liu Y., Abed R. // J. Memb. Sci. 2011. V. 375. № 1–2. P. 1. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2011.03.014>
8. Lovinger A.J. // Science. 1983. V. 220. № 4602. P. 1115. <https://doi.org/10.1126/science.220.4602.1115>
9. Pereira N., Lima A., Lanceros-Mendez S., Martins P. // Materials. 2020. V. 13. № 18. P. 4033. <https://doi.org/10.3390/ma13184033>

10. *Omelyanchik A., Antipova V., Gritsenko Ch. et al. // Nanomaterials. 2021. V. 11. № 5. P. 1154. <https://doi.org/10.3390/nano11051154>*
11. *Antipova V., Omelyanchik A., Sobolev K. et al. // Nanobiotechnology Reports. 2023. V. 18. Suppl. 1. P. S186. <https://doi.org/10.1134/S2635167623600967>*
12. *Koç M., Demirci C., Parali L. et al. // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2022. V. 33. № 10. P. 8048. <https://doi.org/10.1007/s10854-022-07956-w>*
13. *Cozza E.S., Monticelli O., Marsano E., Cebe P. // Polym. Int. 2013. V. 62. № 1. P. 41. <http://dx.doi.org/10.1002/pi.4314>*
14. *Sharma M., Madras G., Bose S. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. V. 16. № 28. P. 14792. <http://dx.doi.org/10.1039/c4cp01004c>*
15. *Chen B., Yuan M., Ma R. et al. // Chem. Eng. J. 2022. V. 433. P. 134475. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2021.134475>*
16. *Jovanović S., Spreitzer M., Otoničar M. et al. // J. Alloys Compd. 2014. V. 589. P. 271. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.11.217>*
17. *Botvin V., Fetisova A., Mukhortova Y. et al. // Polymers. 2023. V. 15. № 14. P. 3135. <http://dx.doi.org/10.3390/polym15143135>*
18. *Terzić I., Meereboer N.L., Mellema H.H. et al. // J. Mater. Chem. C. 2019. V. 7. № 4. P. 968. <https://doi.org/10.1039/C8TC05017A>*
19. *Ribeiro C., Costa C., Correia D. et al. // Nat. Protoc. 2018. V. 13. № 4. P. 681. <http://dx.doi.org/10.1038/nprot.2017.157>*
20. *Sayyar S., Aslibeiki B., Asgari A. // Phys. Appl. Mater. 2022. V. 2. P. 165. <https://doi.org/10.22075/ppam.2022.29079.1047>*
21. *Stoner B., Wohlfarth P.A. // Phys. Rep. 1948. V. 250. № 826. P. 599. <http://dx.doi.org/10.1098/rsta.1948.0007>*
22. *Salnikov V.D., Aga-Tagieva S., Kolesnikova V. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2024. V. 595. P. 171498. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2023.171498>*
23. *Zhang L., Li S., Zhu Z. et al. // Adv. Funct. Mater. 2023. V. 33. № 38. P. 2301302. <http://dx.doi.org/10.1002/adfm.202301302>*
24. *Satapathy S., Pawar S., Gupta P.K., Varma K. // Bull. Mater. Sci. 2011. V. 34. № 4. P. 727. <http://dx.doi.org/10.1007/s12034-011-0187-0>*
25. *Cai X., Lei T., Sun D., Lin L. // RSC Adv. 2017. V. 7. № 25. P. 15382. <http://dx.doi.org/10.1039/C7RA01267E>*
26. *Peters A., Candau S.J. // Macromolecules. 1986. V. 19. P. 1952. <https://doi.org/10.1021/ma00161a029>*
27. *Developments in Crystalline Polymers – 1. / Ed. Bassett D.C. Dordrecht: Springer, 1982. 279 p. <https://doi.org/10.1007/978-94-009-7343-5>*
28. *Salimi A., Yousefi A.A. // J. Polym. Sci. B. Polym. Phys. 2004. V. 42. № 18. P. 3487. <http://dx.doi.org/10.1002/polb.20223>*
29. *Orudzhev F., Ramazanov S., Sobola D. et al. // Nano Energy. B. 2021. V. 90. P. 106586. <http://dx.doi.org/10.1016/j.nanoen.2021.106586>*
30. *Silva M.P., Costa C.M., Sencadas V. et al. // J. Polym. Res. 2011. V. 18. № 6. P. 1451. <http://dx.doi.org/10.1007/s10965-010-9550-x>*
31. *Keshmirizadeh E., Modarress H., Eliassi A., Mansoori G.A. // Eur. Polym. J. 2003. V. 39. № 6. P. 1141. [http://dx.doi.org/10.1016/S0014-3057\(02\)00373-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0014-3057(02)00373-7)*
32. *Miri V., Persyn O., Seguela R., Lefebvre J.M. // Eur. Polym. J. 2011. V. 47. № 1. P. 88. <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2010.09.006>*
33. *Zhou Y., Liu W., Tan B. et al. // Polymers. 2021. V. 13. № 7. P. 998. <http://dx.doi.org/10.3390/polym13070998>*

PHASE TRANSITIONS IN POLY(VINYLDENE FLUORIDE)- BASED COMPOSITE UNDER MECHANICAL STRESSES

P. A. Vorontsov^{a,*}, V. D. Salnikov^a, V. V. Savin^a, S. A. Vorontsov^a,
L. V. Panina^{a,b}, P. A. Ershov^a, V. V. Rodionova^a

^aKant Baltic Federal University, Kaliningrad, Russia

^bNational University of Science and Technology “MISIS”, Moscow, Russia

*E-mail: pavorontsov@kantiana.ru

Abstract. In this work the phase transition in composites based on polyvinylidene fluoride and cobalt ferrite nanoparticles under uniaxial stretching at 100, 200 and 300% is investigated. It was found that when the composite is stretched at 300%, there is a maximum increase in the β -phase fraction from 1% for the unstretched sample to 91%, while the electroactive phase increases from 74 to 92%. It was also found that tensile stretching of the composites leads to an increase in tensile strength: from 5.7 to 85.0 MPa. This tensile pattern also contributes to an increase in coercivity, which is due to the increase in the interparticle distance in the composite structure. These results emphasise the importance of mechanical properties and phase changes in polymer composites containing ferrites for their future applications.

УДК 535-37, 548-52

МИКРОТРУБКИ ZnO: МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ И ЛАЗЕРНЫЙ ЭФФЕКТ НА МОДАХ ШЕПЧУЩЕЙ ГАЛЕРЕИ

© 2025 г. А. П. Тарасов^{1,*}, Л. А. Задорожная¹, Б. В. Набатов¹, В. М. Каневский¹

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

*E-mail: tarasov.a@crys.ras.ru

Поступила в редакцию 04.11.2024 г.

После доработки 19.11.2024 г.

Принята к публикации 19.11.2024 г.

С помощью фотолюминесцентной спектроскопии исследованы люминесцентные и лазерные свойства микротрубок ZnO, синтезированных модифицированным методом термического испарения. Показано, что лазерная генерация в ближнем УФ-диапазоне возбуждается на модах шепчущей галереи. Продемонстрирована возможность достижения низких порогов лазерной генерации (вплоть до ~ 8 кВт/см²) и высоких оптических добротностей (свыше 3900). Предложен механизм формирования таких микрокристаллов, основанный на предположении об одновременном росте и травлении вдоль кристаллографического направления [0001].

DOI: 10.31857/S0023476125010058, EDN: ITUTWB

ВВЕДЕНИЕ

Оксид цинка ZnO – широкозонный полупроводник, который активно применяется в научных разработках и промышленности [1, 2]. Одной из областей применения ZnO являются оптоэлектронные технологии благодаря его оптическим, электронным и сцинтилляционным свойствам [3–8]. В частности, ZnO считается перспективной основой для УФ-лазеров, включая микро- и нанолазеры [3, 9–11]. Среди таких устройств наиболее эффективными с точки зрения лазерных порогов и оптических добротностей являются микролазеры с модами шепчущей галереи (МШГ) [12, 13]. Наиболее простой способ реализовать такие устройства – синтез микрокристаллов с гексагональной геометрией, таких как микровисеры, микропирамиды, микродиски, многогранные микрокристаллы, демонстрирующие усиление света и лазерный эффект непосредственно после синтеза без дополнительной послеростовой обработки [12–18]. Среди всех морфологий таких микрокристаллов наиболее часто изучаются морфологии с ярко выраженным кристаллографическим направлением [0001]. Их примером являются микростержни и микровисеры.

Микрокристаллы с такой морфологией можно получать различными методами, среди которых наиболее популярным является метод газотранспортного синтеза [12]. В [19, 20] была продемонстрирована возможность синтеза данных структур

методом пиролитического карботермального синтеза (ПКС), разработанного в Институте кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН [21, 22]. При этом удавалось синтезировать достаточно крупные микростержни диаметром до 20 мкм, поддерживающие лазерную генерацию на МШГ. ПКС является по сути модификацией метода термического испарения, он сохраняет многие преимущества этого метода, включая относительную простоту и безопасность синтеза. Одновременно он предоставляет широкие возможности для изготовления структур с различной морфологией, включая порошки [22], пленки [23], микрокристаллы на подложках [19, 20].

В настоящей работе продемонстрирована возможность синтеза микротрубок (полых или “отрицательных” микростержней) с МШГ методом ПКС. Показано, что такие микроструктуры могут обладать не только низкими лазерными порогами [24], но и высокими оптическими добротностями.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Микротрубки ZnO были синтезированы на подложках сапфира (0001) с помощью метода ПКС. В качестве прекурсора использовали гранулы цинка чистотой 99.999% (Alfa Aesar, США). Синтез проводили в корундовом тигле в течение 30 мин при температуре 1050°C. В целом параметры синтеза аналогичны использованным ранее при росте микростержней ZnO с относительно небольшим диаметром 1–6 мкм [25], но образец располагался ближе к окну в тигле – источнику кислорода.

Микроскопические исследования проводили с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) Jeol JSM-6000PLUS. Фотoluminesценцию (ФЛ) структуры исследовали при комнатной температуре с использованием низкоинтенсивного квазинепрерывного оптического возбуждения (частота вспышек ксеноновой лампы 80 Гц) и относительно мощного импульсного оптического возбуждения. В первом случае использовали спектрофлуориметр Varian Cary Eclipse, оборудованный ксеноновой лампой и фотоэлектронным умножителем, при этом для возбуждения ФЛ использовали излучение с длиной волны 315 нм. Высокоинтенсивное возбуждение осуществлялось в результате воздействия излучением третьей гармоники Nd:YAG-лазера, обеспечивающего импульсное излучение с длиной волны 355 нм, частотой повторения 15 Гц и длительностью импульсов 10 нс. Диаметр пятна возбуждения на образце составлял ~100 мкм. В последнем случае регистрация ФЛ (как отдельных микроотверстий, так и их массивов) осуществлялась с помощью монохроматора МДР-206, совмещенного с фотоэлектронным умножителем. Геометрия эксперимента соответствовала более ранним исследованиям микроотверстий ZnO [19, 25].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведена микрофотография одной из синтезированных микроотверстий ZnO. Микроотверстия представляют собой стержни длиной 40–60 мкм с узким основанием, более толстой верхней частью и полостью в ней. Средний диаметр верхней части составляет ~10 мкм. В целом синтезированные микрокристаллы по своей морфологии схожи с полученными ранее [25], однако характеризуются большими размерами, что, по-видимому, связано с большим притоком кислорода.

Для исследования была выбрана область образца около его края с массивом микроотверстий

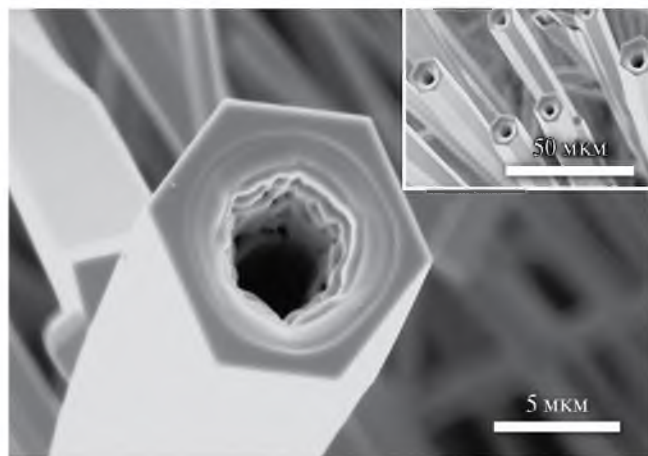


Рис. 1. РЭМ-изображение микроотверстия ZnO (на вставке показан массив микроотверстий).

(вставка на рис. 1). Электронно-микроскопические исследования этой области указывают на то, что полости присутствуют во всех микрокристаллах диаметром более 6–7 мкм.

В [24], где также были получены микроотверстия ZnO из газовой фазы, предполагается следующий механизм формирования таких микрокристаллов. Рост кристалла происходит в основном в направлении [0001] в результате самокаталитического процесса пар–жидкость–кристалл, когда капля цинка служит одновременно и зародышем, и катализатором роста. При этом оксидом в начале зарастают боковые поверхности капли, что в результате приводит к формированию структуры стержня ядро–оболочка Zn/ZnO. Затем Zn, имея относительно небольшую температуру плавления (~419.5°C), испаряется с поверхности (0001), что приводит к формированию микроотверстий.

Однако после изучения РЭМ-изображений образцов, полученных методом ПКС, представляется наиболее вероятным другой механизм формирования отрицательных (полых) микрокристаллов ZnO. Помимо того что металлический Zn относится к группе легкоплавких металлов, он достаточно летуч (температура испарения равна 906°C при атмосферном давлении). Благодаря этому в условиях ПКС легко может быть достигнута концентрация паров Zn, достаточная для осаждения его на поверхность уже выросших или растущих микрокристаллов – микроотверстий. Это происходит, если масса цинка, реагирующая с кислородом, меньше массы избыточного Zn, в этом случае металлический цинк будет продолжать конденсироваться во время синтеза, но уже с меньшей скоростью, при этом размер капель жидкого цинка на торцах растущих микрокристаллов будет увеличиваться. При довольно высокой температуре кристаллизации (950–1050°C) на стадии охлаждения на поверхности уже выросших относительно небольших микрокристаллов хорошо заметны образования неправильной овальной формы (рис. 2а).

Капелька сплава ZnO–Zn на грани (0001) микроотверстия служит участком преимущественного газового травления в соответствии с механизмом кристалл–жидкость–пар (этот механизм был предложен в [26] как обратный механизму роста пар–жидкость–кристалл). Эта капелька углубляется в кристалл, причем сообразно с симметрией грани (0001). В результате на торце микроотверстия практически всегда формируется гексагональная ямка с плоским дном, не обязательно в центре торца (рис. 2б). Считается, что такие ямки обусловлены примесными включениями [27] в отличие от островидных ямок, связанных с дислокациями [28]. При этом под примесью наряду с чужеродными элементами здесь надо понимать и избыток компонента кристаллизующего соединения, и составляющие газовой смеси при химическом осаждении

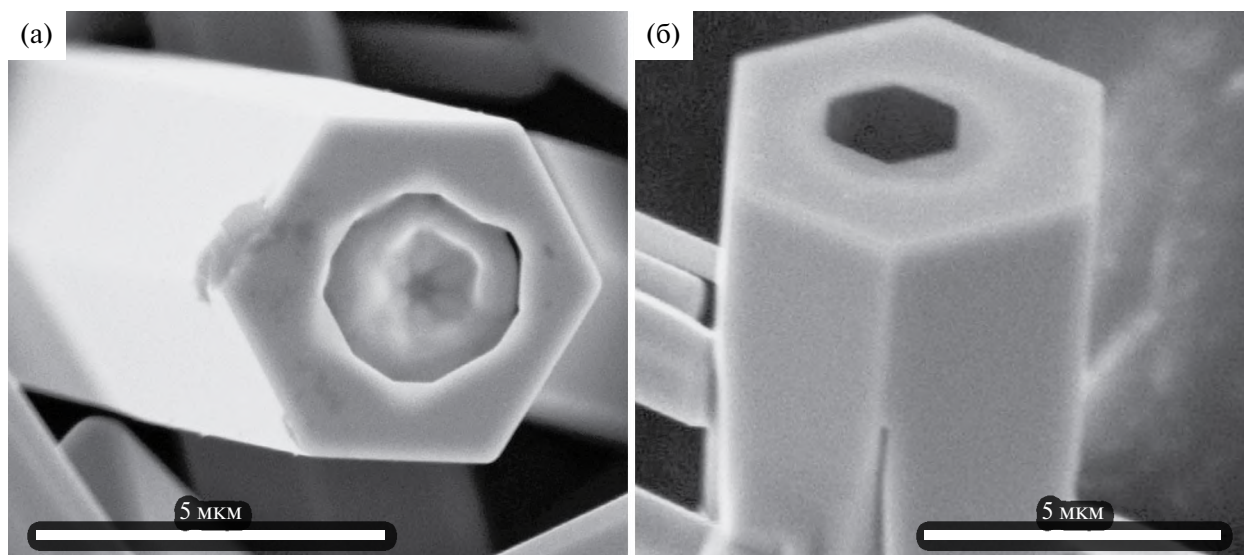


Рис. 2. РЭМ-изображения микростержней ZnO: а — начало процесса травления микростержня со стороны поверхности (0001), б — образование гексагональной ямки на торце микростержня.

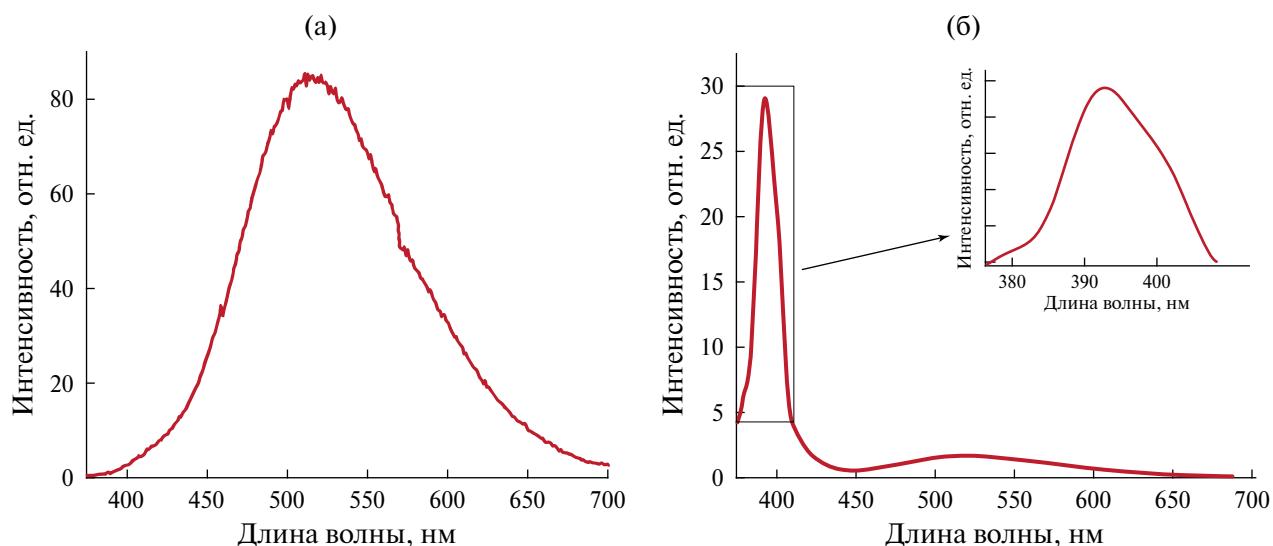


Рис. 3. Спектры ФЛ массива микротрубок ZnO, зарегистрированные при низкоинтенсивном квазинепрерывном возбуждении (а) и импульсном лазерном возбуждении с плотностью мощности $\rho_{\text{exc}} \sim 6 \text{ кВт/см}^2$ (б).

из паровой фазы. Таким образом, избыток Zn в газовой среде выполняет роль нативной (собственной) примеси, инициирующей процесс испарения кристаллов.

На рис. 3 приведены спектры ФЛ массива микротрубок, зарегистрированные при низкоинтенсивном квазинепрерывном возбуждении (а) и импульсном лазерном возбуждении с относительно низкой плотностью мощности $\rho_{\text{exc}} \sim 6 \text{ кВт/см}^2$ (б). В полученных спектрах просматриваются несколько различий. В первую очередь наблюдается различное число полос излучения. Если в спектре на рис. 3б наблюдаются две полосы излучения —

в ближней УФ и видимой частях спектра, то в спектре на рис. 3а присутствует только полоса видимой люминесценции. При этом параметры полосы видимой люминесценции — положение (λ_m) и ширина на половине высоты (FWHM) — оказываются примерно одинаковыми: в случае непрерывного возбуждения λ_m и FWHM составляют 516 и 117 нм соответственно; при импульсном возбуждении эти параметры равны 518 и 119 нм. Положение λ_m и полуширина FWHM полосы УФ-излучения в спектре на рис. 3б равны 393 и 17 нм соответственно. Эта полоса известна как близкраевое излучение ZnO. При этом в исследованном случае УФ-полоса

явно сама состоит из нескольких компонент: около основного максимума наблюдается коротковолновое плечо в области ~ 380 нм (вставка на рис. 3б).

Исследования микроструктур ZnO, проведенные при различных температурах [29, 30], позволяют понять механизмы люминесценции микротрубок. Так, излучение с максимумом в области 380 нм обусловлено главным образом первым фоновым повторением рекомбинационного излучения свободного экситона. Основная полоса с максимумом на 393 нм связана с рассеянием экситонов на свободных электронах. Это подтверждается дальнейшим исследованием поведения ближнего излучения при различных уровнях фотовозбуждения. Полоса видимого (зеленого) излучения обусловлена переходами с участием глубоких энергетических уровней в запрещенной зоне ZnO, связанных с дефектами кристаллической решетки, преимущественно вакансиями кислорода в различных зарядовых состояниях [31, 32].

Причиной отсутствия ближнего излучения при низкоинтенсивном возбуждении может являться изгиб энергетических зон вследствие существования избыточного заряда на поверхности полупроводника. Такой изгиб способствует образованию обедненного слоя и пространственному разделению образованных вследствие возбуждения электронов и дырок, что препятствует их излучательной рекомбинации [33]. При достаточно мощном возбуждении большое число созданных носителей приводит к нейтрализации избыточного поверхностного заряда и, как следствие, к спрямлению энергетических зон. В результате вероятность рекомбинации с испусканием фотона увеличивается. Повышение уровня возбуждения также приводит к насыщению центров видимой

люминесценции [34] и, следовательно, относительному росту ближнего излучения.

Для изучения лазерного эффекта в отдельных микротрубках часть кристаллов соскоблили на чистую кремниевую подложку. Далее микрокристаллы с помощью тонкой иглы. На рис. 4а показана эволюция спектров ближнего излучения одной из таких микротрубок при увеличении плотности мощности ρ_{exc} импульсного лазерного возбуждения. При относительно низком уровне возбуждения с $\rho_{\text{exc}} = 7$ кВт/см² спектр представлен полосой спонтанного излучения аналогично описанному ранее (рис. 3б). При увеличении ρ_{exc} выше 8–9 кВт/см² в спектре появляются узкие линии в области максимума люминесцентной полосы, интенсивность которых быстро растет с увеличением ρ_{exc} . С ростом уровня возбуждения появляются новые линии преимущественно в длинноволновой части УФ-спектра. С увеличением ρ_{exc} интенсивность линий растет быстрее, чем интенсивность полосы спонтанной люминесценции. Это отражает построенная на рис. 4б зависимость интенсивности от ρ_{exc} в области наиболее интенсивной лазерной линии с длиной волны ~ 392.05 нм. На графике виден резкий излом при $\rho_{\text{exc}} \sim 8$ кВт/см², что соответствует порогу лазерного эффекта в микротрубке.

В целом исследуемая микроструктура демонстрирует не только низкие лазерные пороги, но и высокие оптические добротности. Так, на рис. 5 приведен спектр лазерной генерации одного из микрокристаллов при $\rho_{\text{exc}} \sim 0.1$ МВт/см². Учитывая спектральное положение (392–393 нм) и FWHM (0.1 нм) отдельных лазерных линий, получаем добротность более 3900. Это значение оказывается

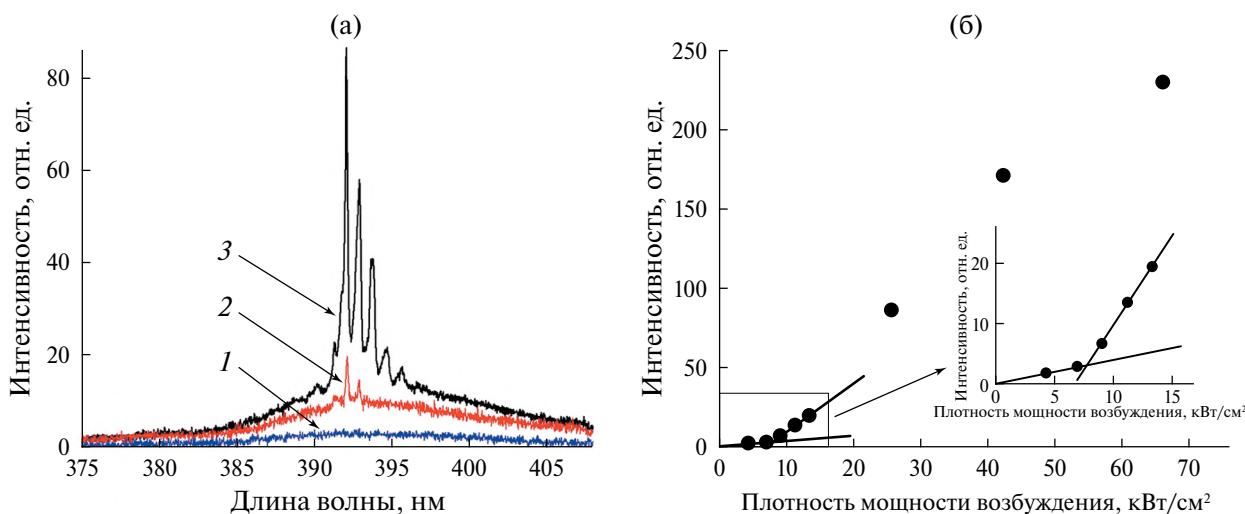


Рис. 4. Спектры ближнего излучения микротрубки ZnO при различных плотностях мощности возбуждения ρ_{exc} : 1 – 7, 2 – 13, 3 – 26 кВт/см² (а); зависимость интенсивности от ρ_{exc} в области наиболее интенсивной лазерной линии с длиной волны ~ 392.05 нм (б).

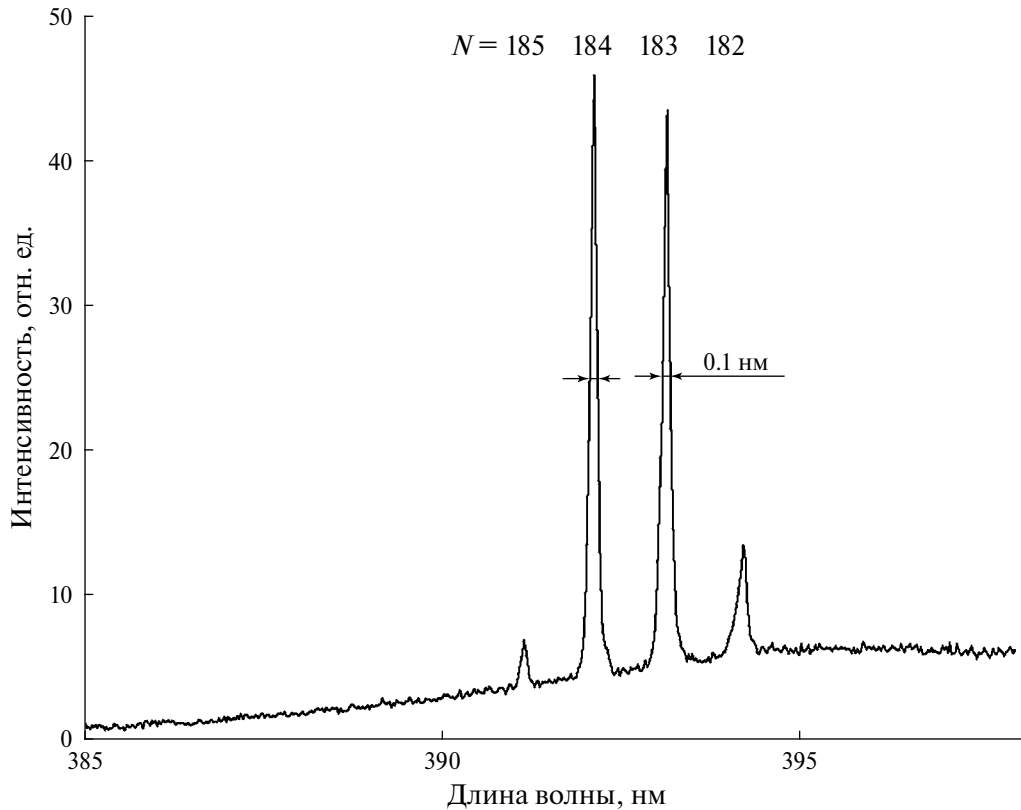


Рис. 5. Спектр лазерной генерации одной из микротрубок ZnO при $\rho_{\text{exc}} \sim 0.1$ МВт/см².

сравнимо и даже часто выше, чем в случае других высококачественных микрокристаллических лазеров с МШГ на основе ZnO [10, 11, 14, 19, 35].

В микрокристаллах ZnO лазерная генерация наблюдается с участием двух основных типов оптических мод – мод Фабри–Перо (МФП) и МШГ. Дисперсия показателя преломления в ближнем УФ-диапазоне для микрокристаллов ZnO, синтезированных методом ПКС, определяется выражением [19, 36]:

$$n(\lambda) = \left(A + \frac{B\lambda^2}{\lambda^2 - C^2} + \frac{D\lambda^2}{\lambda^2 - E^2} \right)^{0.5}, \quad (1)$$

где параметры $A = 4.693$, $B = 0.197$, $C = 176.06$, $D = 0.0435$, $E = 375.99$.

Оценить длину L резонатора с МФП можно по формуле

$$L = \frac{\lambda^2}{2\Delta\lambda(n(\lambda) - \lambda dn/d\lambda)}, \quad (2)$$

где $\Delta\lambda$ – расстояние между соседними лазерными линиями [37]. Учитывая, что в исследуемом случае $\Delta\lambda = 0.8$ – 1 нм, оценка по формуле (2) дает $L = 15$ – 19 мкм, что меньше длин микротрубок.

С другой стороны, оценки с использованием модели планарного гексагонального МШГ-резонатора указывают, что наблюдаемая спектральная картина соответствует лазерному эффекту на МШГ. Согласно этой модели длина волны МШГ с номером N определяется выражением

$$\lambda_{WGM} = \frac{1.5\sqrt{3}n(\lambda)D}{N + \frac{6}{\pi} \tan^{-1} \left(n(\lambda)\sqrt{3n(\lambda)^2 - 4} \right)}, \quad (3)$$

где D – диаметр гексагонального резонатора [12, 38]. В данном случае рассматриваем только моды ТЕ-типа, так как ТМ-моды в ближкраевой области обычно гораздо слабее [39, 40]. Для простоты считаем, что полость в микрокристалле не влияет на длину волны мод (3). Найдем с помощью (3) диаметр микротрубки, соответствующий спектру на рис. 5. Для этого нужно совместить на одном графике зависимости $\lambda(D)$ три типа линий: линии по формуле (3) для разных N , горизонтальные линии, соответствующие экспериментально наблюдаемым положениям лазерных линий, и вертикальную линию, соответствующую определенному диаметру. На рис. 6 построен такой график для N в диапазоне 179–188. Наиболее точное пересечение линий достигается при диаметре ~ 12.05 мкм, что

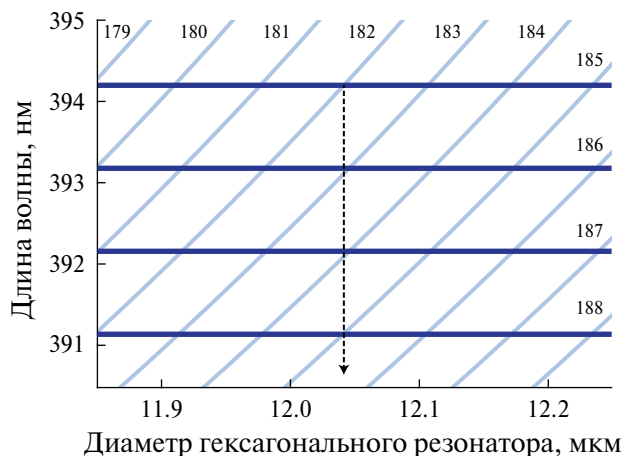


Рис. 6. Смоделированная по формуле (3) зависимость $\lambda_{\text{WGM}}(D)$ для МШГ с ТЕ-поляризацией (косые кривые) и экспериментально зарегистрированные спектральные положения лазерных линий (горизонтальные линии) согласно рис. 5. Стрелка соответствует диаметру D , при котором наблюдается наиболее точное совпадение положений лазерных линий и соседних ТЕ-мод.

соответствует диаметрам верхней части исследуемых микротрубок. При этом номера мод, соответствующие лазерным линиям, равны 185, 184, 183, 182. Они также указаны на рис. 5.

Возникновение лазерной генерации в области 392–394 нм и интенсивное красное смещение области генерации с ростом уровня накачки также указывают на формирование усиления на МШГ [29]. При этом механизм усиления служит экситон-электронное рассеяние, которое может иметь место в оптически и геометрически качественных микрокристаллах ZnO при комнатной температуре.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследованы излучательные свойства микротрубок ZnO в ближнем УФ и видимом диапазонах длин волн. Микротрубки синтезированы методом пиролизического карботермального синтеза, являющимся по сути модификацией метода термического испарения. Выявлены и интерпретированы различия в спектрах люминесценции структуры при различных уровнях фотовозбуждения. Показана возможность возбуждения лазерной генерации на модах шепчущей галереи в отдельных микротрубках в ближней УФ-области. При этом удается достичь чрезвычайно низких лазерных порогов — вплоть до 8 кВт/см² и достаточно высоких оптических добротностей — свыше 3900. Отмечено, что оптическое усиление обеспечивается процессом рассеяния экситонов на свободных электронах.

Авторы выражают благодарность И.С. Волчкову за помощь в проведении РЭМ-исследования образцов.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект № 23-29-00535 (<https://rscf.ru/project/23-29-00535/>), с использованием оборудования центра коллективного пользования “Структурная диагностика материалов”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Morkoc H., Ozgur U.* Zinc oxide: fundamentals, materials and device technology. Weinheim: Wiley-VCH, 2009.
2. *Sharma D.K., Shukla S., Sharma K.K., Kumar V.* // Mater. Today. 2022. V. 49. P. 3028. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.10.238>
3. *Klingshirn C.F.* Semiconductor Optics. Berlin: Springer, 2012.
4. *Srivastava V., Gusain D., Sharma Y.C.* // Ceram. Int. 2013. V. 39. P. 9803. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.04.110>
5. *Oprea O., Andronescu E., Ficai D. et al.* // Curr. Org. Chem. 2014. V. 18. P. 192.
6. *Uikey P., Vishwakarma K.* // Int. J. Emerg. Tech. Comp. Sci. Electron. 2016. V. 21. P. 239.
7. *Di Mauro A., Fragalà M.E., Privitera V., Impellizzeri G.* // Mater. Sci. Semicond. Process. 2017. V. 69. P. 44. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2017.03.029>
8. *Тарасов А.П., Венецьев И.Д., Муслимов А.Э. и др.* // Квантовая электроника. 2021. Т. 51. С. 366.
9. *Znaidi L., Illia G.S., Benyahia S. et al.* // Thin Solid Films. 2003. V. 428. P. 257. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(02\)01219-1](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(02)01219-1)
10. *Dong H., Zhou B., Li J. et al.* // J. Materiomics. 2017. V. 3. P. 255. <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2017.06.001>
11. *Tashiro A., Adachi Y., Uchino T.* // J. Appl. Phys. 2023. V. 133. P. 221101. <https://doi.org/10.1063/5.0142719>
12. *Xu C., Dai J., Zhu G. et al.* // Las. Photon. Rev. 2014. V. 8. P. 469. <https://doi.org/10.1002/lpor.20130012>
13. *Yang Y.D., Tang M., Wang F.L. et al.* // Photonics Res. 2019. V. 7. P. 594. <https://doi.org/10.1364/PRJ.7.000594>
14. *Chen R., Ling B., Sun X.W., Sun H.D.* // Adv. Mater. 2011. V. 23. P. 2199. <https://doi.org/10.1002/adma.201100423>
15. *Michalsky T., Wille M., Dietrich C.P. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2014. V. 105. P. 211106. <https://doi.org/10.1063/1.4902898>
16. *Qin F., Xu C., Lei D.Y. et al.* // ACS Photonics. 2018. V. 5. P. 2313. <https://doi.org/10.1021/acsp Photonics.8b00128>
17. *Tarasov A.P., Muslimov A.E., Kanevsky V.M.* // Photonics. 2022. V. 9. P. 871. <https://doi.org/10.3390/Photonics9110871>

18. Тарасов А.П., Задорожная Л.А., Муслимов А.Э. и др. // Письма в ЖЭТФ. 2021. Т. 114. С. 596. <https://doi.org/10.31857/S1234567821210035>
19. Тарасов А.П., Лавриков А.С., Задорожная Л.А., Каневский В.М. // Письма в ЖЭТФ. 2022. Т. 115. С. 554. <https://doi.org/10.31857/S1234567822090026>
20. Tarasov A.P., Zadorozhnaya L.A., Kanevsky V.M. // J. Appl. Phys. 2024. V. 136. P. 073102. <https://doi.org/10.1063/5.0214420>
21. Li L.E., Demianets L.N. // Opt. Mater. 2008. V. 30. P. 1074. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2007.05.013>
22. Демьянец Л.Н., Ли Л.Е., Лавриков А.С., Никутин С.В. // Кристаллография. 2010. Т. 55. С. 149.
23. Zadorozhnaya L.A., Tarasov A.P., Lavrikov A.S., Kanevsky V.M. // Comp. Opt. 2024. V. 48. P. 696. <https://doi.org/10.18287/2412-6179-CO-1414>
24. Dong H., Sun L., Xie W. et al. // J. Phys. Chem. C. 2010. V. 114. P. 17369. <https://doi.org/10.1021/jp1047908>
25. Тарасов А.П., Задорожная Л.А., Каневский В.М. // Письма в ЖЭТФ. 2024. Т. 119. С. 875. <https://dx.doi.org/10.31857/S1234567824120024>
26. Wagner R.S. // J. Crystal Growth. 1968. V. 3/4. P. 159.
27. Kaldis E. // Crystal Growth and Characterization. Amsterdam: North Holland, 1975.
28. Sharma R.B. // J. Appl. Phys. 1970. V. 41. P. 1866. <https://doi.org/10.1063/1.1659122>
29. Tarasov A.P., Muslimov A.E., Kanevsky V.M. // Materials. 2022. V. 15. P. 8723. <https://doi.org/10.3390/ma15248723>
30. Tarasov A.P., Ismailov A.M., Gadzhiev M.K. et al. // Photonics. 2023. V. 10. P. 1354. <https://doi.org/10.3390/photonics10121354>
31. Ozgur U., Alivov Y.I., Liu C. et al. // J. Appl. Phys. 2005. V. 98. P. 41301. <https://doi.org/10.1063/1.1992666>
32. Ghosh M., Ningthoujam R.S., Vatsa R.K. et al. // J. Appl. Phys. 2011. V. 110. P. 054309. <https://doi.org/10.1063/1.3632059>
33. Zhang Z., Yates Jr. J.T. // Chem. Rev. 2012. V. 112. P. 5520. <https://doi.org/10.1021/cr3000626>
34. Guo B., Qiu Z.R., Wong K.S. // Appl. Phys. Lett. 2003. V. 82. P. 2290. <https://doi.org/10.1063/1.1566482>
35. Dai J., Xu C.X., Wu P. et al. // Appl. Phys. Lett. 2010. V. 97. P. 011101. <https://doi.org/10.1063/1.3460281>
36. Тарасов А.П., Брискина Ч.М., Маркушев В.М. и др. // Письма в ЖЭТФ. 2019. Т. 110. С. 750. <https://doi.org/10.1134/S0370274X19230073>
37. Zimmer M.A., Bao J., Capasso F. et al. // Appl. Phys. Lett. 2008. V. 93. P. 051101. <https://doi.org/10.1063/1.2965797>
38. Czekalla C., Sturm C., Schmidt-Grund R. et al. // Appl. Phys. Lett. 2008. V. 92. P. 241102. <https://doi.org/10.1063/1.2946660>
39. Wiersig J. // Phys. Rev. A. 2003. V. 67. P. 023807. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.67.023807>
40. Liu J., Lee S., Ahn Y. et al. // Appl. Phys. Lett. 2008. V. 92. P. 263102. <https://doi.org/10.1063/1.2952763>

ZnO MICROTUBES: FORMATION MECHANISM AND WHISPERING-GALLERY MODE LASING

A. P. Tarasov*, L.A. Zadorozhnaya, B. V. Nabatov, V. M. Kanevsky

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

*E-mail: tarasov.a@crys.ras.ru

Abstract. The luminescent and laser properties of ZnO microtubes synthesized by a modified thermal evaporation method were studied using photoluminescence spectroscopy. It was shown that whispering gallery modes are responsible for lasing in the near UV range. The possibility of achieving low lasing thresholds (down to $\sim 8 \text{ kW/cm}^2$) and high optical quality factors (over 3900) was demonstrated. A mechanism for the formation of such microcrystals was proposed, based on the assumption of simultaneous growth and etching along the [0001] crystallographic direction.

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ

УДК 548.55, 535.56, 53.088

**УЧЕТ НЕИДЕАЛЬНОСТИ ОПТИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ
СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА
ПРИ ИЗМЕРЕНИИ СПЕКТРОВ ПРОПУСКАНИЯ
ГИРОТРОПНЫХ ОДНООСНЫХ КРИСТАЛЛОВ.**

I. ОБРАЗЦЫ ВЫРЕЗАНЫ ПЕРПЕНДИКУЛЯРНО ОПТИЧЕСКОЙ ОСИ

© 2025 г. Т. Г. Головина^{1,*}, А. Ф. Константинова¹, Е. В. Забелина²,
Н. С. Козлова², В. М. Касимова²

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

²Национальный исследовательский технологический университет “МИСИС”, Москва, Россия

*E-mail: tatgolovina@mail.ru

Поступила в редакцию 07.11.2024 г.

После доработки 07.11.2024 г.

Принята к публикации 26.11.2024 г.

Проведено теоретическое и экспериментальное исследование влияния несовершенства поляризатора, анализатора и фотоэлектронного умножителя (ФЭУ) на результаты измерений спектральных зависимостей пропускания кристаллов катангасита $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$, вырезанных перпендикулярно оптической оси. Наблюдается разница между спектрами, полученными при p - и s -поляризациях падающего света, и скачки на кривых при $\lambda = 1050$ нм. Это обусловлено несовершенством ФЭУ и оптической активностью кристалла. Проведена оценка параметров ФЭУ из экспериментальных данных в зависимости от длины волны. Изучено влияние несовершенства ФЭУ и поляризаторов на результаты расчета вращения плоскости поляризации света ρ . Показано, что для точного расчета величины ρ необходимы спектры пропускания, измеренные при углах между поляризатором и анализатором $\pm 45^\circ$. Полученные погрешности измерений зависят от смены оптических элементов в конкретном приборе.

DOI: 10.31857/S0023476125010061, EDN: ITMHLM

ВВЕДЕНИЕ

Для правильной интерпретации результатов спектрофотометрических измерений необходимо учитывать погрешности, связанные с неидеальностью оптических элементов прибора [1]. Также нужно принимать во внимание погрешности, связанные с несовершенством образца: дефектами, неоднородностями, качеством полировки поверхности, точностью ориентировки. Кроме того, существует погрешность установки образца в измерительной камере относительно падающего пучка.

Таким образом, при реальных экспериментах погрешность спектрофотометрических измерений превышает заданную в руководстве по эксплуатации. Проблема несовершенства отдельных оптических элементов прибора обсуждается не так часто, при этом оно может существенно влиять на результаты измерений оптических свойств.

В [2] теоретически изучено влияние несовершенства элементов спектрофотометрического комплекса на коэффициенты пропускания света, прошедшего через пластинку одноосного оптически

активного кристалла, вырезанного перпендикулярно оптической оси. Но в данной работе недостаточно экспериментальных данных, а также рассмотрены далеко не все интересные случаи.

В каждом приборе имеются особенности, определяющие погрешности проводимых измерений. Для оценки этих погрешностей необходимо измерить спектральные зависимости коэффициентов пропускания света в неполяризованном и поляризованном свете для разных образцов при их разной ориентации. При этом лучше использовать кристаллы, оптические свойства которых достаточно хорошо изучены. Примером таких кристаллов являются кристаллы семейства лангасита, которые впервые выращены Б.В. Миллем [3]. Первые измерения показателей преломления и параметров оптической активности лангаситов представлены в [4, 5]. В настоящее время эти кристаллы находят широкое практическое применение и выращиваются хорошего оптического качества [6, 7].

Настоящая работа посвящена теоретическому и экспериментальному исследованию

неидеальности оптических элементов спектрофотометра на примере измерений кристаллов катангасита $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$, вырезанных перпендикулярно оптической оси. Проведен анализ влияния несовершенства поляризатора, анализатора и фотоэлектронного умножителя (ФЭУ) на измеряемые спектры коэффициентов пропускания.

Если возьмем другие кристаллы и другой спектрофотометр, могут появиться погрешности, отличные от исследованных в настоящей работе. Но с помощью полученных результатов можно определить, на какие величины нужно обращать внимание, чтобы получать правильные результаты для разных кристаллов и на любом спектрофотометре.

ИЗМЕРЕНИЕ И РАСЧЕТ КОЭФФИЦИЕНТОВ ПРОПУСКАНИЯ СВЕТА С УЧЕТОМ НЕИДЕАЛЬНОСТИ ЭЛЕМЕНТОВ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА

Измерения спектров пропускания кристаллов проведены в диапазоне $\lambda = 200\text{--}2500$ нм с шагом 1 нм на спектрофотометре Cary-5000 с универсальной

измерительной приставкой УМА [8] в неполяризованном и поляризованном свете с использованием двух поляризаторов Глана–Тейлора.

Рассмотрим три случая измерения спектров пропускания света: без поляризатора; с одним поляризатором в положениях, которые соответствуют *p*- и *s*-поляризациям падающего на кристалл света; с поляризатором и анализатором при разных углах τ между направлениями их наибольшего пропускания. Исследованы кристаллы, прозрачные в большей части выбранного диапазона, не имеющие ярко выраженных полос поглощения.

Измеряемые интенсивности прошедшего света нормированы из условия, что пропускание без образца равно 100%. Для нормировки спектров пропускания использовали базовые линии.

Базовые линии для трех рассмотренных случаев приведены на рис. 1. Базовая линия, соответствующая 100%-ному пропусканию без поляризатора (рис. 1а), имеет заметный скачок при 1050 нм, связанный, вероятно, со сменой канала в детекторе прибора (переход с Si на InGaAs в соответствии со

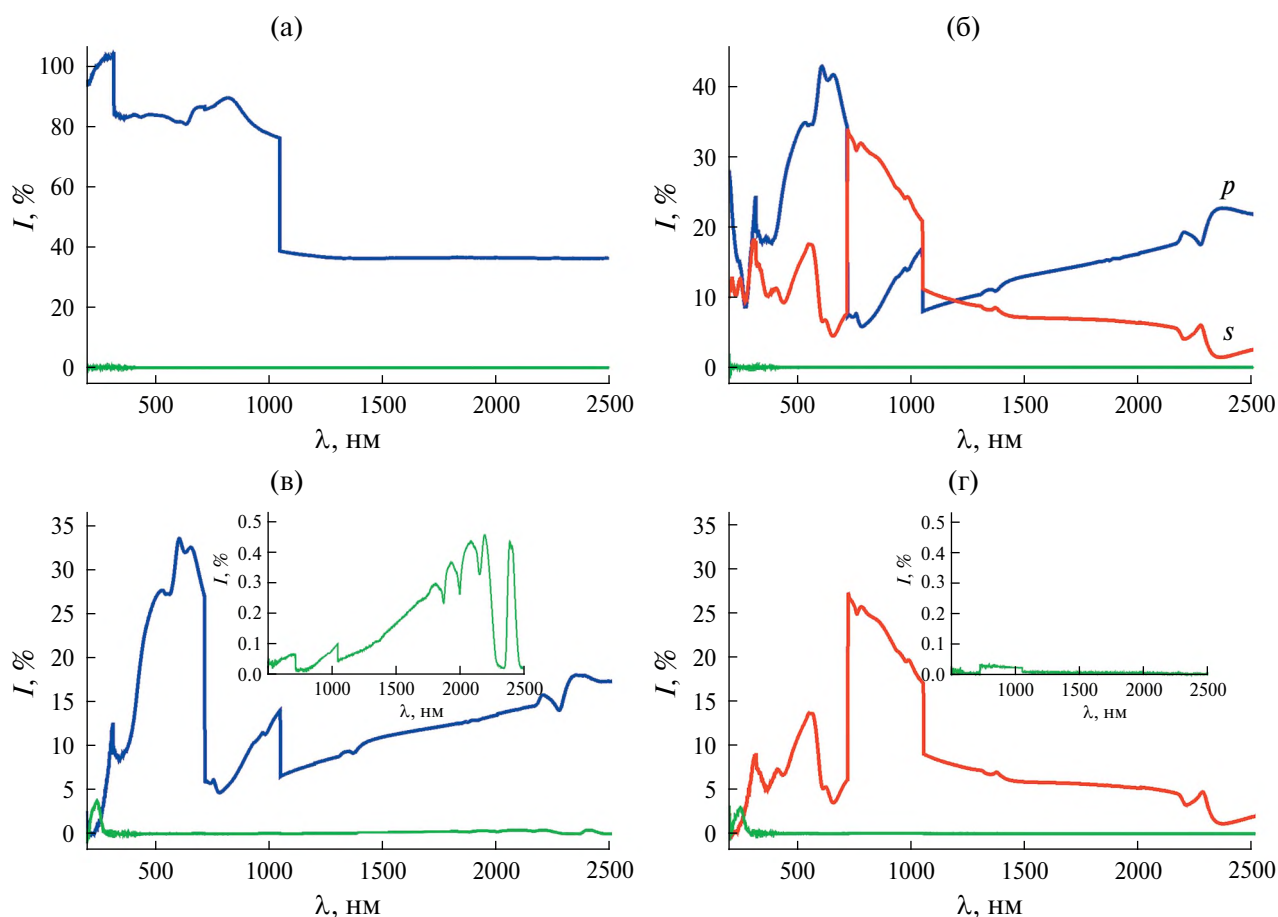


Рис. 1. Базовые линии: а — без поляризатора, 100 и 0%; б — 100 и 0% с поляризатором для *s*- и *p*-поляризаций; в, г — с поляризатором и анализатором, 100% — поляризатор и анализатор параллельны, 0% — поляризатор и анализатор скрещены, на вставках показана нулевая линия в увеличенном масштабе; в — *p*-поляризация, г — *s*-поляризация.

штатными настройками спектрофотометра Cary-5000 с приставкой UMA [9]). Также имеет место незначительная “ступенька” при $\lambda = 720$ нм (при этой длине волны происходит “смена решетки” [9]). Исходя из вида базовых линий с поляризатором (рис. 1б) можно предположить, что поляризация падающего света меняется скачком при длинах волн $\lambda = 720$ и 1050 нм, так как при этих длинах волн на кривых имеются разрывы. При измерениях с поляризатором и анализатором важна точность нулевой базовой линии, т.е. отличие пропускания скрещенных поляризаторов от нуля должно быть минимальным (рис. 1в, 1г). В УФ-области при $\lambda = 200\text{--}300$ нм измерения с данными поляризаторами невозможны (пропускание скрещенных поляризаторов становится больше, чем их пропускание в параллельном положении). Если положение параллельных поляризаторов соответствует p -поляризации, пропускание поляризаторов в видимой области больше (рис. 1в), поэтому для измерений в видимой области лучше использовать именно это положение. В ИК-области, наоборот, лучше проводить измерения при s -поляризации, так как пропускание скрещенных поляризаторов заметно меньше, чем при p -поляризации (вставки на рис. 1в, 1г).

На всех базовых линиях (рис. 1) имеются особенности при длинах волн $\lambda = 720$ и 1050 нм. Рассмотрим, как данные особенности будут сказываться при измерениях спектров пропускания света.

Для расчета интенсивности прошедшего света можно использовать метод матриц Мюллера [1]. Вычислим интенсивность света как первую компоненту вектора Стокса S . В случае наличия и поляризатора, и анализатора вектор S имеет вид

$$S = M_F \cdot M_A \cdot M \cdot M_P \cdot S_0, \quad (1)$$

где M_P , M_A , M , M_F – матрицы Мюллера поляризатора, анализатора, пластинки и ФЭУ соответственно, S_0 – вектор Стокса падающего света; для неполяризованного света $S_0 = \{1, 0, 0, 0\}$. Нормировку расчетных спектров проводим также, как должны нормироваться экспериментальные спектры – из условия, что пропускание рассматриваемых элементов без образца равно 100%. Все расчеты проведены с помощью программы Wolfram Mathematica [10].

Матрица Мюллера одноосного поглощающего оптически активного кристалла в системе главных осей (проекция оптической оси на плоскость пластинки параллельна оси x) имеет вид [11]:

$$M = e^{-\zeta} \begin{pmatrix} \text{ch}\delta & \cos 2\gamma \text{sh}\delta & 0 & \sin 2\gamma \text{sh}\delta \\ \cos 2\gamma \text{sh}\delta & \cos\Delta + \cos^2 2\gamma (\text{ch}\delta - \cos\Delta) & -\sin 2\gamma \sin\Delta & \sin 2\gamma \cos 2\gamma (\text{ch}\delta - \cos\Delta) \\ 0 & \sin 2\gamma \sin\Delta & \cos\Delta & -\cos 2\gamma \sin\Delta \\ \sin 2\gamma \text{sh}\delta & \sin 2\gamma \cos 2\gamma (\text{ch}\delta - \cos\Delta) & \cos 2\gamma \sin\Delta & \cos\Delta + \sin^2 2\gamma (\text{ch}\delta - \cos\Delta) \end{pmatrix}, \quad (2)$$

$\Delta = 2\pi d(n_2 - n_1) / \lambda$ – разность фаз в пластинке, $\zeta = 2\pi d(\kappa_1 + \kappa_2) / \lambda$, величина $\delta = 2\pi d(\kappa_2 - \kappa_1) / \lambda$ характеризует дихроизм пластинки, n_1 , n_2 – показатели преломления, κ_1 , κ_2 – показатели поглощения кристалла в данном направлении, $\cos 2\gamma = \frac{1 - k^2}{1 + k^2}$, $\sin 2\gamma = \frac{2k}{1 + k^2}$, $k = \text{tg}\gamma$ – эллиптичность собственных волн [12].

В случае образца, вырезанного перпендикулярно оптической оси, линейное двупреломление и линейный дихроизм равны нулю. В оптически активном кристалле вдоль оптической оси распространяются две циркулярно поляризованные волны. При этом $k = \pm 1$, $\Delta = 2\rho d$, ρ – вращение плоскости поляризации проходящего через кристалл света [13], δ характеризует циркулярный дихроизм –

различие поглощения волн правой и левой круговых поляризаций [14]. Для матрицы Мюллера получим (оптическая ось параллельна оси z):

$$M = e^{-\zeta} \begin{pmatrix} \text{ch}\delta & 0 & 0 & \text{sh}\delta \\ 0 & \cos 2\rho d & -\sin 2\rho d & 0 \\ 0 & \sin 2\rho d & \cos 2\rho d & 0 \\ \text{sh}\delta & 0 & 0 & \text{ch}\delta \end{pmatrix}. \quad (3)$$

Из оптических элементов в рассматриваемом случае есть поляризатор, анализатор и ФЭУ. Все они могут быть неидеальными. Пусть p_1 – пропускание поляризатора в направлении наибольшего пропускания, p_2 – пропускание поляризатора в перпендикулярном направлении [1]. В идеальном случае $p_2 = 0$. Матрица неидеального поляризатора имеет вид [1]:

$$M_P = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} p_1 + p_2 & (p_1 - p_2)\cos 2\alpha & (p_1 - p_2)\sin 2\alpha & 0 \\ (p_1 - p_2)\cos 2\alpha & (p_1 + p_2)\cos^2 2\alpha + 2\sqrt{p_1 p_2} \sin^2 2\alpha & (p_1 + p_2 - 2\sqrt{p_1 p_2})\sin 2\alpha \cos 2\alpha & 0 \\ (p_1 - p_2)\sin 2\alpha & (p_1 + p_2 - 2\sqrt{p_1 p_2})\sin 2\alpha \cos 2\alpha & (p_1 + p_2)\sin^2 2\alpha + 2\sqrt{p_1 p_2} \cos^2 2\alpha & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2\sqrt{p_1 p_2} \end{pmatrix}. \quad (4)$$

Здесь α — угол между направлением наибольшего пропускания поляризатора и осью x . Направление x выбрано так, что $\alpha = 0$ соответствует p -поляризации прошедшего через поляризатор света, $\alpha = 90^\circ$ — s -поляризации. Аналогичную матрицу можно записать для анализатора.

Неидеальность поляризатора можно оценить по пропусканию скрещенных поляризаторов (отношение пропускания скрещенных и параллельных поляризаторов $\sim 2p_2/p_1$). Из рис. 1в, 1г видно, что величина p_2 значительна в диапазоне $\lambda = 200\text{--}300$ нм. Также $p_2 \neq 0$ в ИК-области при p -поляризации (рис. 1в), но в этом случае отношение p_2/p_1 не превышает 0.015.

Помимо поляризатора и анализатора погрешность может вносить детектор прибора (ФЭУ). Пусть параметр f_1 характеризует регистрацию излучения p -поляризации, f_2 — регистрацию излучения s -поляризации. Матрица Мюллера неидеального ФЭУ имеет такой же вид, как и матрица неидеального поляризатора [15]. В идеальном случае $f_1 = f_2 = 1$, матрица Мюллера ФЭУ становится единичной матрицей, и получаемая интенсивность света совпадает с интенсивностью без учета ФЭУ. В случае $f_1 \neq f_2$ ФЭУ играет роль “частичного” анализатора.

Расчет по методу матриц Мюллера для одноосных кристаллов, вырезанных перпендикулярно оптической оси, для некоторых случаев рассмотрен в [2]. При этом неидеальность оптических элементов рассмотрена в [2] без оценки соответствующих параметров для конкретного прибора. В настоящей работе проведем сравнение экспериментальных и расчетных данных для конкретных кристаллов, представляющих практический интерес.

СПЕКТРЫ ПРОПУСКАНИЯ ПЛАСТИНКИ, ВЫРЕЗАННОЙ ПЕРПЕНДИКУЛЯРНО ОПТИЧЕСКОЙ ОСИ (Z-CPEZ)

Без поляризатора

Рассмотрим спектры коэффициентов пропускания кристаллов катангасита $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ (толстый образец $d = 10$ мм и тонкий образец $d = 1$ мм), ниобата лития LiNbO_3 и граната $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$ в неполяризованном свете (рис. 2). Все образцы вырезаны из кристаллов, выращенных в АО “Фомос-Материалы” [6]. Спектр для толстого образца $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ имеет ярко выраженные скачки при $\lambda = 720$ нм (“смена решетки”) и 1050 нм (смена канала в детекторе прибора). Для тонкого образца $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ скачок заметен только при $\lambda = 720$ нм. При этом практически незаметны скачки для LiNbO_3 и $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$.

Для обоих образцов $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ присутствует полоса поглощения при $\lambda = 1800$ нм. Отметим, что эта полоса есть у разных лангаситов, природа ее пока не определена однозначно.

Для неполяризованного света $S_0 = \{1, 0, 0, 0\}$, $I = I_0 e^{-\xi}$. Таким образом, если считать, что падает неполяризованный свет, скачков на графиках не должно быть.

Так как падающий свет на самом деле не является неполяризованным, а имеет частичную эллиптическую поляризацию, скачок при $\lambda = 720$ нм можно связать со сменой поляризации падающего света. Проведем расчет интенсивности прошедшего света для случая падения света произвольной эллиптической поляризации.

Если записать вектор Стокса падающего излучения эллиптической поляризации в виде [1]:

$$S_0 = \{1, \cos 2\omega \cos 2\chi, \cos 2\omega \sin 2\chi, \sin 2\omega\}, \quad (5)$$

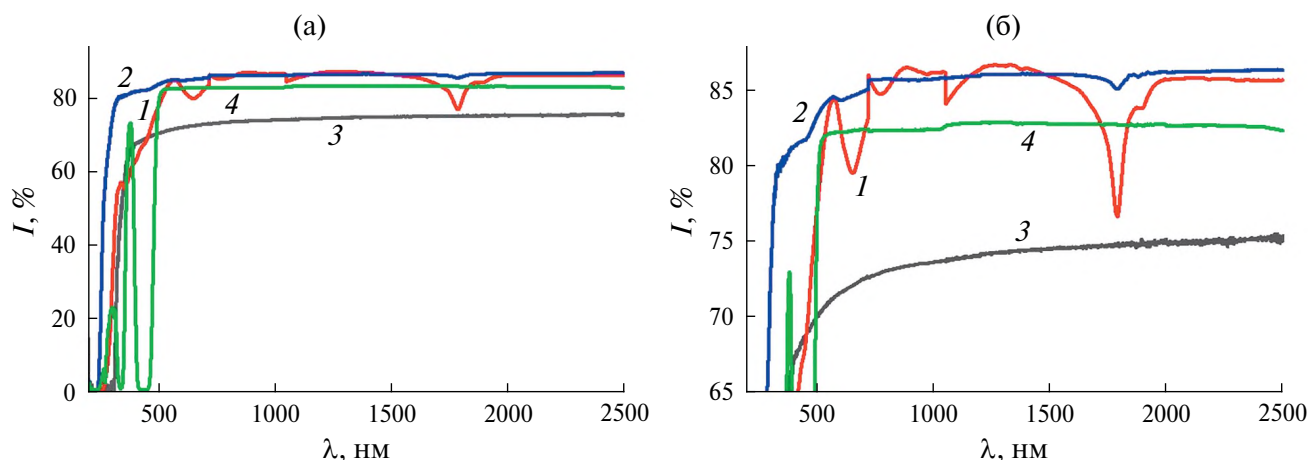


Рис. 2. Спектры пропускания в разных масштабах: 1 — толстый образец катангасита $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ ($d = 10$ мм), 2 — тонкий образец $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ ($d = 1$ мм), 3 — ниобат лития LiNbO_3 ($d = 1$ мм), 4 — гранат $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$ ($d = 1.94$ мм).

где χ характеризует азимут, а ω — эллиптичность падающего света, из (1) получим

$$I = I_0 e^{-\zeta} \frac{(f_1 + f_2) \operatorname{ch} \delta + (f_1 - f_2) \cos 2\omega \cos [2(\rho d + \chi)] + (f_1 + f_2) \sin 2\omega \operatorname{sh} \delta}{f_1 + f_2 + (f_1 - f_2) \cos 2\omega \cos 2\chi}. \quad (6)$$

При $\lambda = 720$ нм происходит “смена решетки” и может скачком измениться поляризация падающего света. При $\lambda = 1050$ нм в результате смены параметров детектора прибора могут скачком измениться величины f_1, f_2 . Из-за этого появляется сдвиг зависимостей коэффициентов пропускания (скачки на кривых, рис. 2). В случае идеального ФЭУ $f_1 = f_2$, а интенсивность прошедшего света не зависит от поляризации падающего света. При неидеальном ФЭУ зависимость от поляризации падающего света есть, так как выражение (6) содержит параметры ω и χ , но при отсутствии оптической активности эти параметры должны сокращаться при нормировке. Это подтверждается отсутствием заметных сдвигов на кривых для оптически неактивных кристаллов LiNbO_3 и $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$, а также тем, что для толстого образца $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ с большей величиной ρd эти сдвиги гораздо более выражены, чем для тонкого.

Отметим, что скачки на спектрах пропускания появляются для любых кристаллов, в том числе оптически неактивных (рис. 2, кривые 3, 4), но при отсутствии оптической активности они малы и меньше погрешности эксперимента. Поэтому можно сделать вывод, что в данном случае присутствуют и другие погрешности.

Для более точной оценки погрешностей эксперимента рассмотрим спектры пропускания в поляризованном свете.

С поляризатором без анализатора, p - и s -поляризация падающего света

Интенсивности прошедшего света, полученные для p - и s -поляризаций падающего света для образцов стекла и кристаллов катангасита

$\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ разной толщины, показаны на рис. 3. Отметим, что в идеальном случае интенсивность прошедшего света должна быть одинакова при p - и s -поляризации.

Наблюдаемая разница в интенсивностях может быть связана с неидеальностью оптических элементов: поляризатора и ФЭУ. Тогда в случае падения света эллиптической поляризации, если поляризатор ориентирован в направлении x (на кристалл падает свет p -поляризации):

$$I_p = I_0 p e^{-\zeta} ((f_1 + f_2)(p_1 + p_2) \operatorname{ch} \delta + (f_1 - f_2) \cos \Delta (p_1 - p_2 + (p_1 + p_2) \cos 2\omega \cos 2\chi) + \cos 2\omega ((f_1 + f_2)(p_1 - p_2) \cos 2\chi \operatorname{ch} \delta - 2(f_1 - f_2) \sqrt{p_1 p_2} \sin \Delta \sin 2\chi) + 2(f_1 + f_2) \sqrt{p_1 p_2} \sin 2\omega \operatorname{sh} \delta) / (2(f_1 p_1 + f_2 p_2 + (f_1 p_1 - f_2 p_2) \cos 2\omega \cos 2\chi))). \quad (7)$$

При идеальном ФЭУ ($f_1 = f_2$), но неидеальном поляризаторе получим

$$I_p = I_0 p e^{-\zeta} \left(\operatorname{ch} \delta + \frac{2\sqrt{p_1 p_2} \sin 2\omega \operatorname{sh} \delta}{p_1 + p_2 + (p_1 - p_2) \cos 2\omega \cos 2\chi} \right). \quad (8)$$

Добавка, связанная с неидеальностью поляризатора, пропорциональна произведению малых величин $\operatorname{sh} \delta$ и $p_2^{(1/2)}$, при отсутствии циркулярного дихроизма ($\delta = 0$) величины p_1 и p_2 сокращаются при нормировке. Поэтому, так как учитываем только погрешности первого порядка малости, неидеальность поляризатора в данном случае можно не рассматривать.

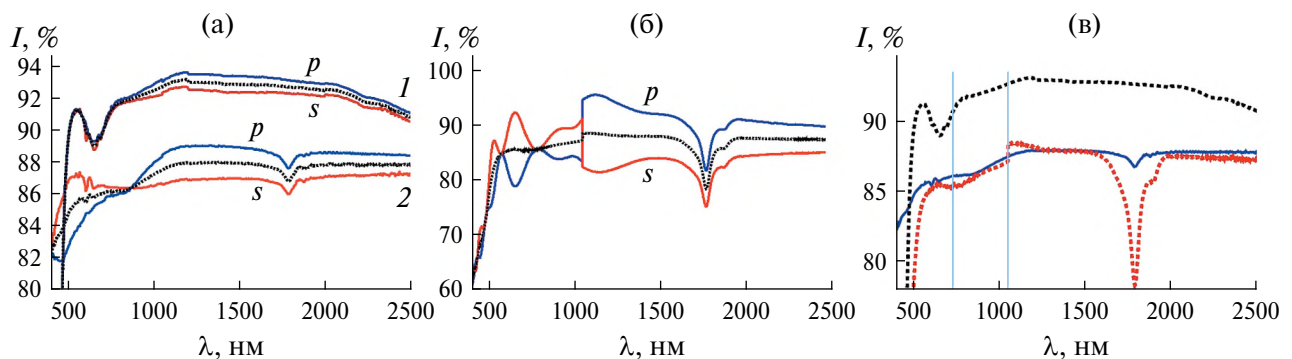


Рис. 3. Результаты измерения интенсивности прошедшего света при p - и s -поляризациях и усредненные спектры $(I_p + I_s)/2$: а — контрольный светофильтр из стекла ЖС-3, $d = 2.14$ мм (1), и $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$, $d = 1$ мм (2); б — $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$, $d = 10$ мм; в — сравнение усредненных спектров для стекла (1), тонкого (2) и толстого (3) образцов $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$.

Если считать поляризатор идеальным ($p_2 = 0$), формулы заметно упрощаются. Для p - и s -поляризаций получим

$$I_p = \frac{I_{0p}}{2} e^{-\zeta} \left((1 + f_2/f_1) \operatorname{ch} \delta + (1 - f_2/f_1) \cos(2\rho d) \right), \quad (9)$$

$$I_s = \frac{I_{0s}}{2} e^{-\zeta} \left((1 + f_1/f_2) \operatorname{ch} \delta + (1 - f_1/f_2) \cos(2\rho d) \right). \quad (10)$$

При этом данные формулы имеют одинаковый вид при падении на поляризатор неполяризованного света и света произвольной эллиптической поляризации. Видно, что при неидеальном ФЭУ ($f_2 \neq f_1$) интенсивность прошедшего света зависит от величины оптической активности. В идеальном случае должно быть $I_{0p} = I_{0s}$, но на рис. 3 это не выполняется. Связано это различие, скорее всего, с нормировкой прибора (p - и s -поляризации нормируются по-разному). При этом разные величины I_p и I_s наблюдаются, в том числе, для стекла, не имеющего оптической активности и двупреломления (кривые 1 на рис. 3а). Для толстого образца $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ наблюдается заметный скачок на кривых при $\lambda = 1050$ нм, связанный с изменением параметров ФЭУ (отношения f_1/f_2). Из (9), (10) видно, что скачок будет наибольшим при $\cos 2\rho d = -1$, а при $\cos 2\rho d = 1$ он отсутствует (если считать $\delta = 0$). Используя значения ρ из [7, 16], для толстого образца $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ получим $\cos 2\rho d = -0.91$, а для тонкого $\cos 2\rho d = 0.94$. Поэтому для тонкого образца $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ скачок практически не заметен. Также для толстого образца присутствуют осцилляции при длинах волн $\lambda < 1050$ нм (рис. 3б), связанные с большой величиной ρd в этой области. При $\lambda = 720$ нм нет скачка ни на одной из кривых.

Таким образом, отдельные спектры I_p и I_s становятся разными вследствие разной нормировки для p - и s -поляризаций и неидеальности ФЭУ. Разница между полученными кривыми и их точки пересечения зависят в первую очередь от оптической активности и величины f_1/f_2 .

Для получения более корректного спектра рассмотрим величину $(I_p + I_s)/2$ (рис. 3а, 3б, пунктирные кривые). Циркулярный дихроизм в данном случае очень мал, поэтому считаем $\delta = 0$. Пусть $f_2/f_1 = 1 + h$, $|h| \ll 1$. Тогда в первом приближении $f_1/f_2 \approx 1 - h$,

$$I_p = (I_{0p}/2) e^{-\zeta} (2 + h - h \cos 2\rho d), \\ I_s = (I_{0s}/2) e^{-\zeta} (2 - h + h \cos 2\rho d).$$

Считая $I_{0s} = I_{0p} + \Delta I$, $\Delta I \ll I_{0s}$, $\Delta I \ll I_{0p}$ и учитывая только члены первого порядка малости, получим

$$(I_p + I_s)/2 = e^{-\zeta} (I_{0p} + \Delta I/2). \quad (11)$$

Таким образом, величина $(I_p + I_s)/2$ в первом приближении не зависит от величин оптической

активности и f_2/f_1 . Поэтому полусумма $(I_p + I_s)/2$ более корректно определяет пропускание кристалла, чем отдельные спектры I_p и I_s . Для толстого образца катангасита ($d = 10$ мм) использование усредненного спектра не устраняет полностью погрешности, связанные с неидеальностью ФЭУ (остается скачок при $\lambda = 1050$ нм, рис. 3в). В этом случае величина $2\rho d$ велика и нужен учет второго порядка малости.

Для расчета интенсивностей прошедшего света с учетом неидеальности ФЭУ нужно сначала оценить отношение f_1/f_2 в зависимости от длины волны. Из рис. 3б видно, что величина f_1/f_2 должна меняться скачком при $\lambda = 1050$ нм.

Для оценки $f_1/f_2 \approx 1 - h$ из экспериментальных спектров пропускания используем формулу

$$h \sin^2 \rho d = (I_p - I_s + \Delta I e^{-\zeta}) / (I_p + I_s), \quad (12)$$

где $\Delta I e^{-\zeta}$ принимаем равным разнице между экспериментальными I_p и I_s на длине волны 2500 нм (для тонкого образца $\Delta I e^{-\zeta} = 88.3 - 87.2 = 1.1$). При этом, так как h — малая величина, формула (12) дает корректные результаты только при значениях $\sin^2 \rho d$, близких к единице. Лучше всего использовать точки, в которых $\sin^2 \rho d = 1$. Поэтому оценить f_1/f_2 можно только на толстом образце и при тех длинах волн, при которых значение $\sin^2 \rho d$ достаточно велико.

Для тонкого образца величины f_1/f_2 рассчитаны в области $\lambda = 400$ –570 нм, в остальном диапазоне f_1/f_2 принята константой, равной 1.033 (константа выбиралась так, чтобы полученная кривая была гладкой, рис. 4а). Рассчитанные при разных длинах волн в диапазоне $\lambda = 400$ –570 нм значения f_1/f_2 экстраполированы зависимостью

$$f_1/f_2 = -1.07 \times 10^4 - 1.63 \times 10^8 / \lambda^2 + \\ + 2.05 \times 10^6 / \lambda + 29.71 \lambda - 0.046 \lambda^2 + \\ + 3.82 \times 10^{-5} \lambda^3 - 1.31 \times 10^{-8} \lambda^4. \quad (13)$$

Результаты расчета интенсивностей прошедшего света по формулам (9), (10) с полученными величинами f_1/f_2 (13) приведены на рис. 4б, 4в для толщин образцов 1 и 10 мм. За I_{0p} и I_{0s} приняты величины I_p и I_s при $\lambda = 2500$ нм для образца $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ толщиной $d = 1$ мм: $I_{0p} = 88.3$, $I_{0s} = 87.2$. Видно, что полученные кривые не слишком хорошо согласуются с экспериментальными, особенно для толщины 10 мм. Связано это с тем, что для тонкого образца невозможно правильно рассчитать f_1/f_2 , а также оценить величину скачка при $\lambda = 1050$ нм (рис. 3б).

Для толстого образца проведем расчет величин f_1/f_2 в области $\lambda = 400$ –1050 нм в соответствии с формулой (12), в области $\lambda \geq 1050$ нм считаем отношение f_1/f_2 константой и примем его равным среднему значению, полученному в диапазоне $\lambda = 1050$ –1200 нм, $f_1/f_2 = 0.94$ (рис. 4г). Результаты

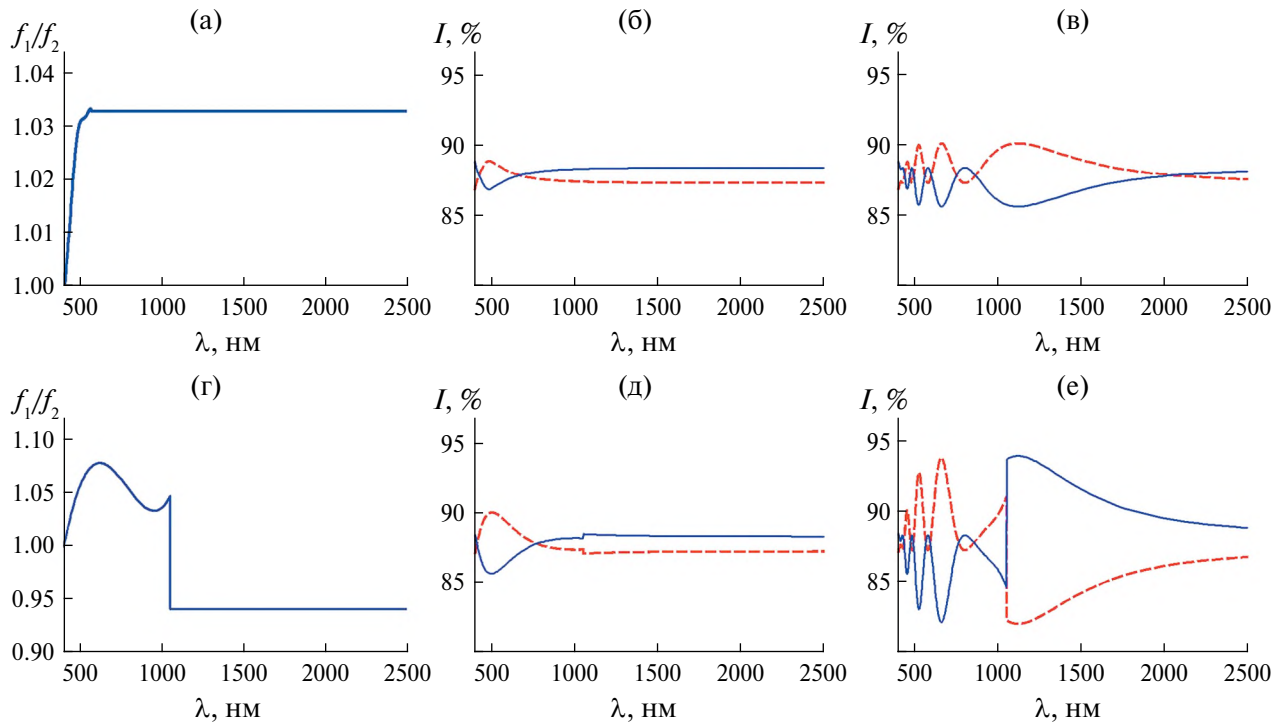


Рис. 4. Расчет f_1/f_2 и интенсивностей прошедшего света для кристаллов катангасита при $I_{0p} = 88.3$ и $I_{0s} = 87.2$: а – расчет f_1/f_2 для тонкого образца ($d = 1$ мм), б, в – расчет интенсивностей прошедшего света для тонкого (б) и толстого (в) образцов с полученными данными f_1/f_2 ; г – расчет f_1/f_2 для толстого образца ($d = 10$ мм), д, е – расчет интенсивностей прошедшего света для тонкого (д) и толстого (е) образцов с полученными данными f_1/f_2 .

расчета f_1/f_2 в диапазоне $\lambda = 400–1050$ нм экстраполированы зависимостью

$$f_1/f_2 = -0.32 + 64.93/\lambda + 5.02 \times 10^{-3} \lambda - 6.37 \times 10^{-6} \lambda^2 + 2.64 \times 10^{-9} \lambda^3. \quad (14)$$

Результаты расчета интенсивностей прошедшего света с данными значениями f_1/f_2 приведены на рис. 4д, 4е. Значения I_{0p} и I_{0s} те же, что и в предыдущем случае: $I_{0p} = 88.3$, $I_{0s} = 87.2$. Видно, что полученные на рис. 4д, 4е зависимости достаточно хорошо согласуются с экспериментальными.

Для получения лучшего согласования экспериментальных и рассчитанных спектров пропускания нужно оценивать f_1/f_2 во всем диапазоне на более толстых образцах или на других срезах, а также учитывать поглощение кристалла.

С поляризатором и анализатором

Спектры пропускания тонких образцов катангасита ($d = 1$ мм), вырезанных перпендикулярно оптической оси, в поляризованном свете при разных положениях поляризатора и анализатора рассмотрены в [17]. При этом не учитывалась неидеальность оптических элементов прибора. Рассмотрим, как указанная неидеальность влияет на спектры пропускания и какую вносит погрешность при расчете величин оптической активности.

Экспериментальные спектры пропускания для двух образцов катангасита с разными углами между поляризатором и анализатором показаны на рис. 5а, 5б. При этом поляризатор установлен под фиксированным углом α ($\alpha = 0$ – p -поляризация падающего на кристалл света, $\alpha = 90^\circ$ – s -поляризация), а положение анализатора β меняется, угол между поляризатором и анализатором обозначим $\tau = \beta - \alpha$. Измерения для толстого образца проводили при падении на кристалл волны s -поляризации, для тонкого образца – при падении волны p -поляризации. Все спектры, за исключением случая параллельных поляризаторов, имеют “ступеньку” при $\lambda = 1050$ нм.

Для z -среза с разными углами τ между поляризатором, анализатором и неидеальным ФЭУ получим

$$I_{\pm\tau} = \frac{I_0}{2} e^{-\zeta} \frac{f_1 + f_2 + (f_1 - f_2) \cos 2\beta}{f_1 + f_2 + (f_1 - f_2) \cos 2\alpha} \times (\text{ch} \delta + \cos 2(p\delta \mp \tau)). \quad (15)$$

При $\alpha = 0$ (p -поляризация падающего света)

$$I_{\pm\tau} = I_0 e^{-\zeta} \frac{f_1 + f_2 + (f_1 - f_2) \cos 2\tau}{4f_1} \times (\text{ch} \delta + \cos 2(p\delta \mp \tau)), \quad (15a)$$

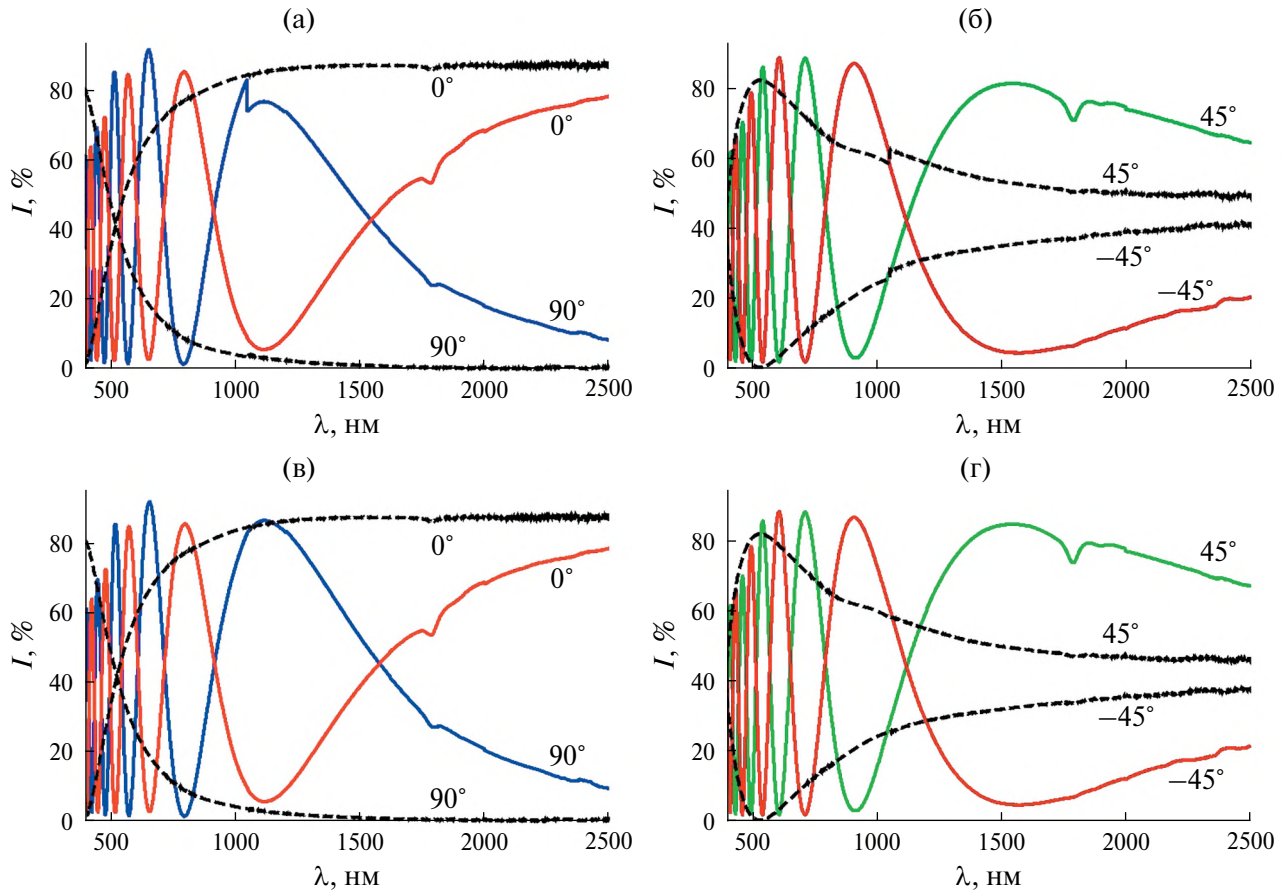


Рис. 5. Экспериментальные спектры $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ при разных углах τ между поляризатором и анализатором: а, б — исходные, в, г — сглаженные; $\tau = 0^\circ$ и 90° (а, в), $\tau = \pm 45^\circ$ (б, г). Сплошные линии — толстый образец ($d = 10$ мм), измерения при s -поляризации; пунктир — тонкий образец ($d = 1$ мм), измерения при p -поляризации. Для сглаженных кривых часть спектра при $\lambda > 1050$ нм умножается на величину $I(1049 \text{ нм})/I(1050 \text{ нм}) = 1.125$ для $\tau = 90^\circ$, 1.057 для $\tau = -45^\circ$, 1.046 для $\tau = 45^\circ$ (толстый образец), 0.873 для $\tau = 90^\circ$, 0.917 для $\tau = -45^\circ$, 0.939 для $\tau = 45^\circ$ (тонкий образец).

при $\alpha = 90^\circ$ (s -поляризация падающего света)

$$I_{\pm\tau} = I_0 e^{-\zeta} \frac{f_1 + f_2 - (f_1 - f_2) \cos 2\tau}{4f_2} \times (ch\delta + \cos 2(p\delta \mp \tau)). \quad (156)$$

В этом случае параметры f_1, f_2 входят только в отдельный множитель (формула (15) отличается от идеальной умножением на $\frac{f_1 + f_2 + (f_1 - f_2) \cos 2\beta}{f_1 + f_2 + (f_1 - f_2) \cos 2\alpha}$).

Величина данного множителя зависит от начального положения поляризатора α ; замена $\alpha = 0$ на $\alpha = 90^\circ$ приводит к перестановке местами коэффициентов f_1, f_2 . При $\lambda = 1050$ нм, вероятно, величины f_1 и f_2 меняются скачком, поэтому скачком меняется и интенсивность. При этом при параллельных поляризаторах ($\beta = \alpha, \tau = 0$) согласно (15) скачка не будет.

Для получения гладких кривых можно перенормировать правую часть спектров рис. 5а, 5б умножением величин пропускания I при длинах волн

$\lambda \geq 1050$ нм на отношение $I(1049 \text{ нм})/I(1050 \text{ нм})$, характеризующее относительный сдвиг кривых (табл. 1). Отметим, что при подобном сглаживании кривых не учитывается разница величин ρd при $\lambda = 1049$ и 1050 нм. Видно, что при падении на кристалл света p -поляризации величина $I(1049)/I(1050)$ меньше единицы, а для s -поляризации — больше

Таблица 1. Экспериментальные и рассчитанные величины $I(1049 \text{ нм})/I(1050 \text{ нм})$

Образец $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$	τ , град	$I(1049 \text{ нм})/I(1050 \text{ нм})$	
		эксперимент	расчет
$d = 1$ мм	-45	0.917	0.947
	45	0.939	0.948
	90	0.873	0.902
$d = 10$ мм	-45	1.057	1.059
	45	1.046	1.043
	90	1.125	1.111

единицы. При этом относительный сдвиг кривых максимален для случая скрещенных поляризаторов. Сглаженные спектры пропускания показаны на рис. 5в, 5г.

Рассчитаем $I(1049 \text{ нм})/I(1050 \text{ нм})$ из формул (15а) и (15б) для обоих случаев, используя выражение (14) для f_1/f_2 при $\lambda = 1049 \text{ нм}$ и $f_1/f_2 = 0.94$ при $\lambda = 1050 \text{ нм}$. Из табл. 1 видно, что рассчитанные величины $I(1049 \text{ нм})/I(1050 \text{ нм})$ достаточно хорошо согласуются с экспериментальными, особенно для толстого образца.

Учет неидеального ФЭУ при расчете вращения плоскости поляризации света ρ . Будем считать $\alpha = 0^\circ$. Так как циркулярный дихроизм очень мал, примем $\delta = 0$. При параллельных и скрещенных поляризаторах:

$$\begin{aligned} I_{\perp} &= I_0 \frac{f_2}{f_1} e^{-\zeta} \sin^2 \rho d, \\ I_{\parallel} &= I_0 e^{-\zeta} \cos^2 \rho d, \\ \rho d &= \arctg \sqrt{\frac{f_1}{f_2} \frac{I_{\perp}}{I_{\parallel}}}. \end{aligned} \quad (16)$$

при $\tau = \pm 45^\circ$:

$$\begin{aligned} I_{\pm 45} &= \frac{I_0}{4} \frac{f_1 + f_2}{f_1} e^{-\zeta} (1 \pm \sin 2\rho d), \\ \rho d &= \frac{1}{2} \arcsin \left[\frac{I_{45} - I_{-45}}{I_{45} + I_{-45}} \right]. \end{aligned} \quad (17)$$

Для получения формул с $\alpha = 90^\circ$ нужно поменять местами f_1 и f_2 .

Величина I_{\parallel} не меняется при неидеальном ФЭУ, и это согласуется с тем, что кривая при параллельных поляризаторах не имеет скачка при $\lambda = 1050 \text{ нм}$. Согласно (15)–(17) максимальный относительный сдвиг кривых при $\lambda = 1050 \text{ нм}$ должен быть при скрещенных поляризаторах $\tau = 90^\circ$, что согласуется с полученными экспериментальными результатами (рис. 5а, табл. 1). Положение максимумов и минимумов не зависит от f_1, f_2 , но от этих величин зависят точки пересечения кривых. Например, в случае $I_{\perp} = I_{\parallel}$ вместо $\text{tg}^2 \rho d = 1$ и $\rho d = \pi/4$ получим $\text{tg}^2 \rho d = f_2/f_1$ и пересечение кривых будет отклоняться от точки $\rho d = \pi/4$.

В случае $\tau = \pm 45^\circ$ величины f_1, f_2 входят в формулы одинаково и для $\tau = +45^\circ$, и для $\tau = -45^\circ$, и не влияют на положение точек пересечения кривых I_{+45} и I_{-45} . Кроме того, из (17) видно, что при $\tau = \pm 45^\circ$ неидеальность ФЭУ не влияет на результат расчета ρ (параметры f_1, f_2 не входят в выражение для ρd).

Учет неидеального поляризатора и анализатора при расчете оптической активности. Рассмотрим влияние неидеальности поляризатора и анализатора на спектры пропускания. Для простоты предполагаем, что величины наибольшего и наименьшего пропускания p_1 и p_2 поляризатора и анализатора одинаковые. При нормировке считаем, что без образца при параллельных поляризаторах пропускание 100%, а при скрещенных – 0%. Поэтому вычитаем из полученной интенсивности величину пропускания скрещенных поляризаторов без образца. Тогда при идеальном ФЭУ получим

$$I_{\pm \tau} = \frac{I_0}{2} e^{-\zeta} \frac{(p_1 + p_2)^2 \text{ch} \delta - 4p_1 p_2 + (p_1 - p_2)^2 \cos 2(\rho d \mp \tau)}{2(p_1^2 + p_2^2)}. \quad (18)$$

Так как циркулярный дихроизм в прозрачных кристаллах очень мал, считаем $\delta = 0$. Тогда

$$I_{\pm \tau} = \frac{I_0}{2} e^{-\zeta} \frac{(p_1 - p_2)^2}{2(p_1^2 + p_2^2)} (1 + \cos 2(\rho d \mp \tau)). \quad (19)$$

Таким образом, неидеальность поляризатора без учета неидеальности ФЭУ приводит только к появлению постоянного множителя, который никак не влияет на расчет оптической активности.

Учет неидеального поляризатора, анализатора и ФЭУ при расчете оптической активности. При одновременном учете указанных неидеальностей общее выражение для интенсивности прошедшего света получается очень громоздким. Поэтому приведем выражения только для значений $\tau = 0^\circ, \pm 45^\circ$ и 90° в приближении $\delta = 0$.

При $\tau = 0^\circ, 90^\circ$:

$$I_{\parallel} = I_0 e^{-\zeta} \frac{(p_1 - p_2)(f_1 p_1 - f_2 p_2)}{(f_1 p_1^2 + f_2 p_2^2)} \cos^2 \rho d, \quad (20)$$

$$I_{\perp} = I_0 e^{-\zeta} \frac{(p_1 - p_2)(f_2 p_1 - f_1 p_2)}{(f_1 p_1^2 + f_2 p_2^2)} \sin^2 \rho d. \quad (21)$$

Оставляя только члены первого порядка малости, получим

$$\frac{I_{\perp}}{I_{\parallel}} = \frac{(f_2 p_1 - f_1 p_2)}{(f_1 p_1 - f_2 p_2)} \text{tg}^2 \rho d \approx \frac{f_2}{f_1} \text{tg}^2 \rho d. \quad (22)$$

Таким образом, неидеальность поляризаторов при $\tau = 0^\circ, 90^\circ$ вносит погрешность при расчете ρ только во втором порядке малости.

При $\tau = \pm 45^\circ$

$$I_{\pm 45} = I_0 e^{-\zeta} \frac{(f_1 + f_2)(p_1 - p_2)^2 (1 \pm \sin 2\rho d) + 2(p_1 - p_2)(f_1 - f_2)\sqrt{p_1 p_2} \cos 2\rho d}{4(f_1 p_1^2 + f_2 p_2^2)}. \quad (23)$$

Из данного выражения можно получить, что и в этом случае неидеальные поляризатор и анализатор вносят погрешность при расчете ρ во втором порядке малости, так как получаемая добавка к интенсивности пропорциональна произведению малых величин $h\sqrt{p_2}$.

Таким образом, погрешность при расчете ρ , связанная с неидеальностью ФЭУ, в общем случае заметно больше погрешности, связанной с неидеальностью поляризатора и анализатора. При этом рассмотренные несовершенства измерения никак не влияют на расчет оптической активности по максимумам и минимумам интенсивностей (15)–(17), поэтому такой расчет является наиболее точным, но он возможен только при больших величинах ρd .

Отметим, что наибольшая погрешность при расчете ρ получается при его малых величинах и использовании формул (16) для параллельных и скрещенных поляризаторов. В связи с этим выражение (16) не пригодно для расчета ρ в ИК-области, где оптическая активность мала. Кроме того, присутствует погрешность расчета оптической активности, связанная с неидеальностью ФЭУ. В соответствии с формулами (15), (17) наиболее точные результаты расчета ρ должны быть при угле $\tau = \pm 45^\circ$. В приближении идеального ФЭУ расчет при $\tau = \pm 45^\circ$ также дает наиболее точные результаты [17].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены теоретические и экспериментальные исследования спектров коэффициентов пропускания кристаллов катангасита $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ разной толщины (1 и 10 мм), вырезанных перпендикулярно оптической оси, с учетом неидеальности оптических элементов спектрофотометрического комплекса (поляризаторов и ФЭУ).

При измерениях в неполяризованном свете на спектрах коэффициентов пропускания имеются скачки при длинах волн $\lambda = 720$ и 1050 нм, наиболее заметные на образце толщиной 10 мм. При этом для оптически неактивных кристаллов LiNbO_3 и $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$ подобных скачков не наблюдается.

Интенсивности прошедшего света, измеренные с одним поляризатором при p - и s -поляризациях падающего света, оказываются разными. Для толстого образца наблюдаются ярко выраженные скачки на кривых при $\lambda = 1050$ нм. Разница между полученными спектрами обусловлена неидеальностью ФЭУ и величиной вращения плоскости

поляризации света ρd , которая гораздо больше для толстого кристалла. Проведена оценка из экспериментальных данных параметров ФЭУ и их зависимости от длины волны.

При измерениях с поляризатором и анализатором неидеальность ФЭУ приводит к скачку на спектрах пропускания при $\lambda = 1050$ нм, который можно устранить умножением на константу. Неидеальность поляризаторов и ФЭУ никак не влияет на положение максимумов и минимумов интенсивностей прошедшего света и, соответственно, на результат расчета ρ по максимумам и минимумам на толстом образце (10 мм). Если толщина образца невелика (1 мм), расчет вращения плоскости поляризации света ρ проводится по отношениям интенсивностей прошедшего света при разных углах между поляризатором и анализатором. В этом случае основной вклад вносят погрешности, связанные с неидеальностью ФЭУ и с малой величиной оптической активности. Обе эти погрешности максимальны для случая скрещенных поляризаторов, поэтому расчет по отношению интенсивностей при скрещенных и параллельных поляризаторах может давать большую погрешность, особенно в ИК-области. В таком случае для более точного результата необходимы спектры пропускания, измеренные при углах между поляризатором и анализатором $\pm 45^\circ$.

Полученные погрешности измерений зависят от смены оптических элементов в конкретном приборе.

Авторы выражают благодарность АО “Фомос-Материалы” и лично О.А. Бузанову за предоставленные образцы кристаллов.

Работа проведена в рамках выполнения государственного задания НИЦ “Курчатовский институт” в части расчета оптических параметров кристаллов и учета неидеальности оптических элементов спектрофотометра. Измерения спектров пропускания кристаллов выполнены в МУИЛ ППМиД “Монокристаллы и заготовки на их основе” при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания вузам FSME-2023-0003.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шерклифф У. Поляризованный свет. М.: Мир, 1965. 264 с.
2. Константинова А.Ф., Головина Т.Г., Набатов Б.В., Евдищенко Е.А. // Кристаллография. 2018. Т. 63. № 6. С. 921.
<https://doi.org/10.1134/S0023476118060139>

3. Миль Б.В., Бутахин А.В., Ходжабаган Г.Г. и др. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 264. № 6. С. 1385.
4. Батурина О.А., Гречушников Б.Н., Каминский А.А. и др. // Кристаллография. 1987. Т. 32. Вып. 2. С. 406.
5. Каминский А.А. Физика и спектроскопия лазерных кристаллов. М.: Наука, 1986. 271 с.
6. <https://newpiezo.com/>
7. Забелина Е.В., Козлова Н.С., Бузанов О.А. // Оптика и спектроскопия. 2023. Т. 131. Вып. 5. С. 634. <https://doi.org/10.21883/OS.2023.05.55715.67-22>
8. https://www.campilab.by/file/35_5991-2529ru.pdf/5991-2529RU.pdf
9. Standard Operating Procedure Agilent Technologies – Cary 7000 Universal Measurement Spectrophotometer (UMS). University at Buffalo, 2024. P. 1. <https://www.buffalo.edu/shared-facilities-equip/facilities-equipment/MaterialsCharacterizationLabs.host.html/content/shared/www/shared-facilities-equip/equipment-list/agilent-cary-7000.detail.html>
10. <https://www.wolfram.com/mathematica/>
11. Шамбуров В.А., Евдищенко Е.А., Вислобоков А.И. // Кристаллография. 1988. Т. 33. Вып. 3. С. 554.
12. Константинова А.Ф., Гречушников Б.Н., Бокунь Б.В., Валяшко Е.Г. Оптические свойства кристаллов. Минск: Наука и техника, 1995. 302 с.
13. Шубников А.В. Основы оптической кристаллографии. М.: Изд-во АН СССР, 1958. 205 с.
14. Кизель В.А., Бурков В.И. Гиротропия кристаллов. М.: Наука, 1980. 304 с.
15. Shindo Y., Nakagawa M. // Rev. Sci. Instrum. 1985. V. 56. № 1. P. 32. <https://doi.org/10.1063/1.1138467>
16. Shi X., Yuan D., Wei A. et al. // Mater. Res. Bull. 2006. V. 41. № 6. P. 1052. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2005.11.019>
17. Головина Т.Г., Константинова А.Ф., Касимова В.М. и др. // Кристаллография. 2024. Т. 69. № 5. С. 835. <https://doi.org/10.31857/S0023476124050092>

ACCOUNTING FOR THE IMPERFECTION OF THE SPECTROPHOTOMETRIC COMPLEX OPTICAL ELEMENTS WHEN MEASURING TRANSMISSION SPECTRA OF GYROTROPIC UNIAXIAL CRYSTALS. I. SAMPLES ARE CUT PERPENDICULAR TO THE OPTICAL AXIS

T. G. Golovina^{a, *}, A. F. Konstantinova^a, E. V. Zabelina^b, N. S. Kozlova^b, V. M. Kasimova^b

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

^b*National University of Science and Technology MISIS, Moscow, Russia*

*E-mail: tatgolovina@mail.ru

Abstract. A theoretical and experimental study of the effect of imperfections of the polarizer, analyzer and photomultiplier tube (PMT) on the measurement results of spectral transmission dependences of catangasite crystals $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ cut perpendicular to the optical axis has been carried out. There is a difference between the spectra obtained with *p*- and *s*-polarizations of incident light and the jumps on the curves at $\lambda = 1050$ nm. This is due to the imperfection of the PMT and the optical activity of the crystal. The estimation of the parameters of the PMT from experimental data depending on the wavelength is carried out. The influence of the imperfection of the PMT and polarizers on the results of calculating the rotation of the plane of polarization of light ρ is studied. It is shown that transmission spectra measured at angles between the polarizer and the analyzer $\pm 45^\circ$ are necessary for accurate calculation of the value of ρ . The measurement errors obtained depend on the change of optical elements in a particular device.

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ

УДК 548.55, 535.542, 53.088

**УЧЕТ НЕИДЕАЛЬНОСТИ ОПТИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ
СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА
ПРИ ИЗМЕРЕНИИ СПЕКТРОВ ПРОПУСКАНИЯ ГИРОТРОПНЫХ
ОДНООСНЫХ КРИСТАЛЛОВ.**

II. ОБРАЗЦЫ ВЫРЕЗАНЫ ПАРАЛЛЕЛЬНО ОПТИЧЕСКОЙ ОСИ

© 2025 г. Т. Г. Головина^{1,*}, А. Ф. Константинова¹, Е. В. Забелина²,
Н. С. Козлова², В. М. Касимова²

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

²Национальный исследовательский технологический университет “МИСИС”, Москва, Россия

*E-mail: tatgolovina@mail.ru

Поступила в редакцию 29.11.2024 г.

После доработки 29.11.2024 г.

Принята к публикации 11.12.2024 г.

Проведено теоретическое и экспериментальное исследование влияния несовершенства поляризатора, анализатора и фотоэлектронного умножителя (ФЭУ) на результаты измерений спектров коэффициентов пропускания кристаллов семейства лангасита, вырезанных *параллельно* оптической оси. Показано, что при отсутствии анализатора появляются осцилляции на спектрах пропускания, амплитуда которых зависит от поворота кристалла. Эти осцилляции связаны с линейным двупреломлением и появляются из-за несовершенства ФЭУ, который играет роль частичного анализатора. Из полученных спектров вычислены параметры ФЭУ в зависимости от длины волны. Проведен расчет двупреломления исследуемых кристаллов и получена оценка погрешности такого расчета. Показано, что неидеальность оптических элементов не приводит к дополнительным погрешностям при расчете двупреломления. Таким образом, когда пластинка вырезана перпендикулярно оптической оси, проявляется циркулярное двупреломление, когда параллельно — линейное двупреломление.

DOI: 10.31857/S0023476125010076, EDN: ITFNXG

ВВЕДЕНИЕ

В первой части работы [1] показано, что неидеальность оптических элементов спектрофотометрического комплекса оказывает существенное влияние на результаты измерений спектральных зависимостей пропускания света для образцов $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$, вырезанных *перпендикулярно* оптической оси z (z -срез). Наиболее заметные погрешности спектрофотометрических измерений связаны с несовершенством фотоэлектронного умножителя (ФЭУ). В частности, показано, что неидеальность ФЭУ приводит к разнице между спектральными зависимостями пропускания, измеренными при p - и s -поляризациях падающего света. На полученных спектрах имеются особые точки при длинах волн $\lambda = 720$ и 1050 нм, связанные со сменой оптических элементов в данном конкретном спектрофотометре. Показано, как несовершенство оптических элементов влияет на

результаты расчета вращения плоскости поляризации света (циркулярного двупреломления) из измеренных спектров пропускания.

В настоящей работе проведено теоретическое и экспериментальное исследование неидеальности оптических элементов спектрофотометра на примере измерений спектров пропускания некоторых кристаллов семейства лангасита и кварца, вырезанных *параллельно* оптической оси (x -срез), при разных углах между оптической осью кристалла и направлениями наибольшего пропускания поляризатора и анализатора.

Точные измерения спектров коэффициентов пропускания света необходимы для последующего определения оптических параметров из экспериментальных данных с помощью методов, представленных, например, в [2–4]. Оптическая активность (циркулярное двупреломление) для пластинок x -среза проявляется очень слабо, но на такой

пластинке можно определить линейное двупреломление кристалла. Проведена оценка погрешностей при расчете величин двупреломления из полученных экспериментальных спектров пропускания.

ИЗМЕРЕНИЕ И РАСЧЕТ СПЕКТРОВ ПРОПУСКАНИЯ СВЕТА С УЧЕТОМ НЕИДЕАЛЬНОСТИ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА

Для расчета спектральных зависимостей пропускания удобно использовать метод матриц Мюллера [5]. Для пластинки одноосного поглощающего кристалла, вырезанной параллельно оптической оси, матрица Мюллера имеет вид [6]:

$$M = e^{-\zeta} \begin{pmatrix} \text{ch}\delta & \text{sh}\delta & 0 & 0 \\ \text{sh}\delta & \text{ch}\delta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \cos\Delta & -\sin\Delta \\ 0 & 0 & \sin\Delta & \cos\Delta \end{pmatrix}. \quad (1)$$

Здесь оптическая ось параллельна оси x , $\Delta = 2\pi d(n_e - n_o)/\lambda$, $\zeta = 2\pi d(\kappa_o + \kappa_e)/\lambda$, $\delta = 2\pi d(\kappa_e - \kappa_o)/\lambda$, n_o , n_e — главные показатели преломления, κ_o , κ_e — показатели поглощения кристалла.

Из оптических элементов в рассматриваемом случае есть поляризатор, анализатор и ФЭУ. Все они могут быть неидеальными. Пусть p_1 — пропускание поляризатора в направлении наибольшего пропускания, p_2 — пропускание поляризатора в перпендикулярном направлении [5]. В идеальном случае $p_2 = 0$. Для ФЭУ введем параметры f_1 и f_2 , где f_1 характеризует регистрацию излучения p -поляризации, f_2 — s -поляризации, в идеальном случае $f_1 = f_2$. Матрица Мюллера неидеального ФЭУ имеет такой же вид, как и матрица неидеального поляризатора [5, 7].

Измерения спектров пропускания кристаллов проведены в диапазоне 200–2500 нм с шагом 1 нм на спектрофотометре Cary-5000 с универсальной измерительной приставкой UMA [8] без поляризатора в естественно поляризованном свете, с одним поляризатором без анализатора для s - и p -поляризаций падающего на кристалл света, с поляризатором и анализатором в параллельном и скрещенном положениях.

Без поляризатора

В отличие от образцов z -среза, для которых ничего не меняется при их повороте вокруг нормали к поверхности, для образца, вырезанного параллельно оптической оси, спектры пропускания будут зависеть от поворота образца φ . Пусть начальное положение образца $\varphi = 0$ соответствует случаю, когда его оптическая ось параллельна оси x .

Спектры коэффициентов пропускания кристаллов $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ и $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ в неполяризованном свете для разных углов φ приведены на рис. 1. Видно, что кривые имеют разрывы при $\lambda = 720$ и 1050 нм. При $\lambda = 720$ нм происходит “смена решетки”, при 1050 нм — смена канала в детекторе прибора (переход с Si на InGaAs [9]). При углах φ , не равных 0° и 90° , наблюдаются осцилляции, амплитуда которых максимальна при $\varphi = 45^\circ$. Для кристалла $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ частота осцилляций заметно больше, чем для $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$.

Осцилляции, подобные полученным на рис. 1, наблюдались в [10] для облученных образцов лангата $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$ и были связаны с наличием нарушенного слоя на поверхности. Но в исследуемом случае образцы не являются облученными, поэтому и нарушенного слоя не должно быть.

Запишем формулу для интенсивности прошедшего света с учетом неидеальности ФЭУ. Если на

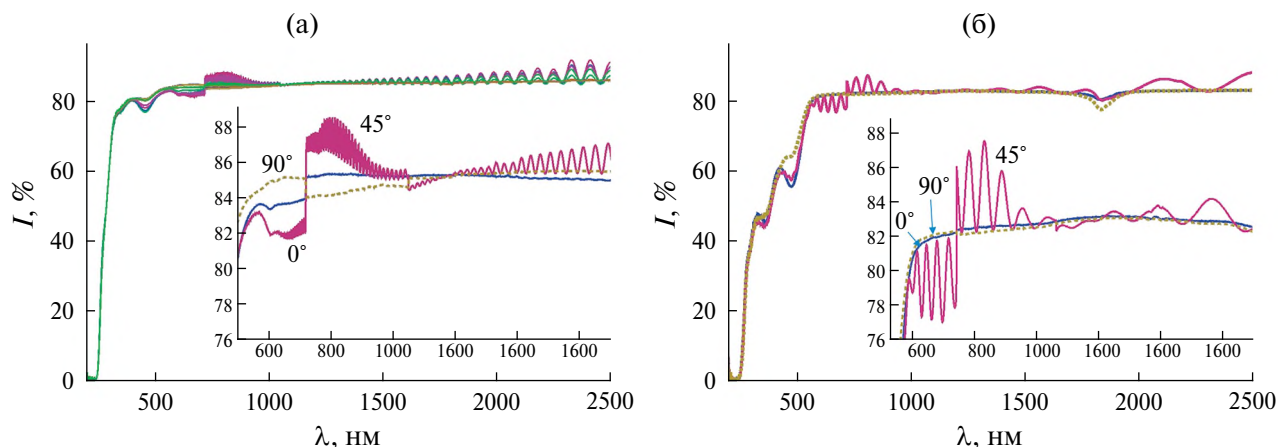


Рис. 1. Спектры пропускания в неполяризованном свете при разных поворотах образца φ : а — катангасит $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$, φ меняется от 0° до 105° через 15° , на вставке — спектры для $\varphi = 0^\circ$, 45° и 90° в увеличенном масштабе; б — лангасит $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$, $\varphi = 0^\circ$, 45° и 90° , на вставке — те же спектры в увеличенном масштабе.

кристалл падает неполяризованный свет с вектором Стокса $S_0 = \{1, 0, 0, 0\}$, получим

$$I = I_0 e^{-\zeta} \left(\text{ch}\delta + \frac{f_1 - f_2}{f_1 + f_2} \cos 2\varphi \text{sh}\delta \right). \quad (2)$$

$$I = \frac{I_0 e^{-\zeta}}{2(f_1 + f_2 + (f_1 - f_2) \cos 2\omega \cos 2\chi)} (2(f_1 + f_2) + 2(f_1 - f_2) \sin 2\omega \sin \Delta \sin 2\varphi + \\ + 2 + (f_1 - f_2) \cos 2\omega \cos 2\chi (\cos 2\varphi^2 + \cos \Delta \sin 2\varphi^2) - (f_1 - f_2) \cos 2\omega \times (-1 + \cos \Delta) \sin 4\varphi \sin 2\chi). \quad (3)$$

При $\varphi = 45^\circ$

$$I = \frac{I_0 e^{-\zeta}}{2(f_1 + f_2 + (f_1 - f_2) \cos 2\omega \cos 2\chi)} \times \\ \times (2(f_1 + f_2) + 2(f_1 - f_2) \sin 2\omega \sin \Delta + \\ + 2(f_1 - f_2) \cos 2\omega \cos 2\chi \cos \Delta). \quad (4)$$

Таким образом, при $\varphi \neq \pi/2$ появляется зависимость от двупреломления, что объясняет наличие осцилляций (рис. 1). Скачки на кривых связаны со сменой поляризации падающего света при 720 нм и сменой параметров ФЭУ при 1050 нм.

Выражения (3), (4) записаны для простоты без учета линейного дихроизма δ . При рассмотрении осцилляций на рис. 1 учет линейного дихроизма не дает никаких новых эффектов, но делает формулы более громоздкими.

Тем не менее при рассмотрении разницы между положениями кристалла $\varphi = 0^\circ$ и 90° учитывать линейный дихроизм необходимо (иначе полученные интенсивности прошедшего света должны быть равными). Запишем выражения для интенсивностей в виде:

$$\varphi = 0:$$

$$I = I_0 e^{-\zeta} \left(\text{ch}\delta + \frac{f_1 - f_2 + (f_1 + f_2) \cos 2\omega \cos 2\chi}{f_1 + f_2 + (f_1 - f_2) \cos 2\omega \cos 2\chi} \text{sh}\delta \right), \quad (5)$$

$$\varphi = 90^\circ:$$

$$I = I_0 e^{-\zeta} \left(\text{ch}\delta - \frac{f_1 - f_2 + (f_1 + f_2) \cos 2\omega \cos 2\chi}{f_1 + f_2 + (f_1 - f_2) \cos 2\omega \cos 2\chi} \text{sh}\delta \right). \quad (6)$$

Так как δ малая величина и $f_1 - f_2$ тоже малая величина, можем приближенно записать

$$I(0) - I(90) = 2I_0 e^{-\zeta} \cos 2\omega \cos 2\chi \text{sh}\delta. \quad (7)$$

Эта формула объясняет скачок интенсивностей прошедшего света при 720 нм (меняется поляризация падающего света и величины ω и χ).

Видно, что в этом приближении неидеальность ФЭУ не приводит к появлению осцилляций.

Предположим, что падающий свет на самом деле не является неполяризованным. Считаем, что падающий свет имеет произвольную эллиптическую поляризацию $S_0 = \{1, \cos 2\omega \cos 2\chi, \cos 2\omega \sin 2\chi, \sin 2\omega\}$. Тогда для интенсивности прошедшего света получаем

При 1050 нм скачок интенсивности тоже присутствует, но он не так выражен, как при 720 нм. Скорее всего, при 1050 нм скачок поляризации тоже есть, но меньшего размера. Это подтверждается базовыми линиями поляризаторов, рассмотренными в [1].

С поляризатором без анализатора, p - и s -поляризация падающего света

Экспериментальные спектры пропускания при p - и s -поляризациях падающего света для кристаллов катангасита $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$, лангасита $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$, лангатата $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$ и кварца SiO_2 для углов поворота образца $\varphi = 0^\circ$ и 45° приведены на рис. 2 (левая часть). На правой части рис. 2 представлены спектры пропускания, рассчитанные по формулам, описанным далее. При $\varphi = 45^\circ$ имеют место осцилляции, связанные с двупреломлением. Таким образом, если направление поляризации падающего света параллельно или перпендикулярно оптической оси ($\varphi = 0, 90^\circ$), осцилляций нет, если под углом, появляются осцилляции. Также на рис. 2 показаны усредненные спектры при $\varphi = 45^\circ$ (полусумма спектров для p - и s -поляризаций). Видно, что усреднение не приводит к исчезновению осцилляций.

Вычислим интенсивности прошедшего света для p - и s -поляризаций с учетом неидеального поляризатора и ФЭУ:

$$I_p = \frac{I_0 p e^{-\zeta}}{2(f_1 p_1 + f_2 p_2)} ((f_1 + f_2)(p_1 + p_2) + \\ + (f_1 - f_2)(p_1 - p_2)(\cos 2\varphi^2 + \cos \Delta \sin 2\varphi^2)), \quad (8)$$

$$I_s = \frac{I_0 s e^{-\zeta}}{2(f_2 p_1 + f_1 p_2)} ((f_1 + f_2)(p_1 + p_2) - \\ - (f_1 - f_2)(p_1 - p_2)(\cos 2\varphi^2 + \cos \Delta \sin 2\varphi^2)). \quad (9)$$

Видно, что наличие осцилляций объясняется неидеальностью ФЭУ (если $f_1 = f_2$, неидеальность поляризатора приводит только к появлению

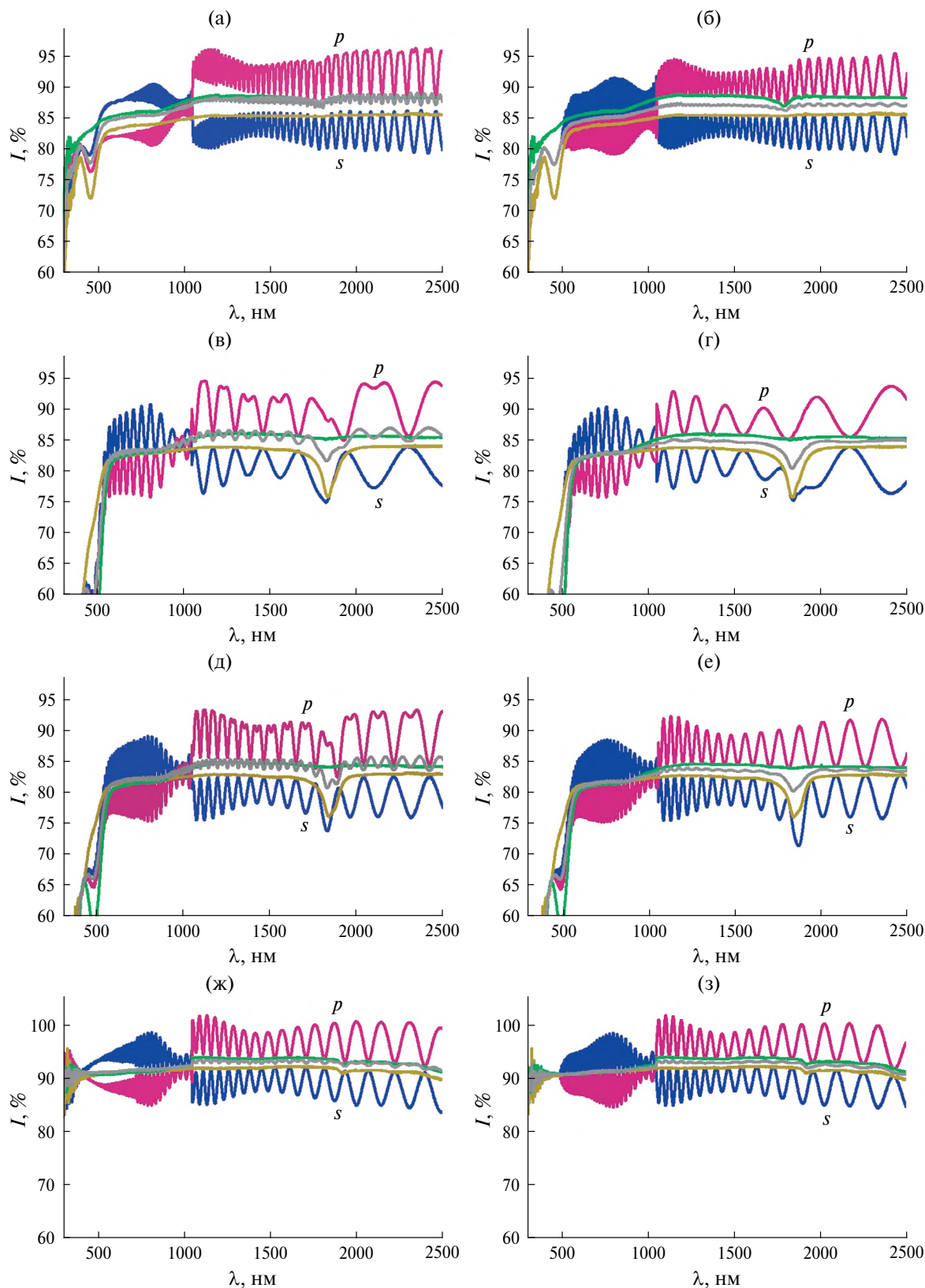


Рис. 2. Экспериментальные при $\varphi = 0^\circ, 45^\circ$ (слева) и расчетные при $\varphi = 45^\circ$ с идеальным ФЭУ (справа) спектры пропускания образцов x -среза $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$, $d = 1$ мм (а, б), $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$, $d = 1$ мм (в, г), $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$, $d = 1$ мм (д, е) и кварца, $d = 3.1$ мм (ж, з), в диапазоне 300–2500 нм, p - и s -поляризации. Осциллирующие кривые в середине – средние величины $(I_p(\varphi = 45^\circ) + I_s(\varphi = 45^\circ))/2$.

некоторого множителя без изменения общего вида кривой).

Будем рассматривать только неидеальность ФЭУ и перепишем формулы (8) и (9) в виде:

$$I_p = \frac{I_{0p}e^{-\zeta}}{2} \left((1 + f_2/f_1) \operatorname{ch} \delta + 2 \cos 2\varphi \operatorname{sh} \delta + (1 - f_2/f_1) (\cos 2\varphi^2 \operatorname{ch} \delta + \cos \Delta \sin 2\varphi^2) \right), \quad (10)$$

$$I_s = \frac{I_{0s}e^{-\zeta}}{2} \left((1 + f_1/f_2) \operatorname{ch} \delta - 2 \cos 2\varphi \operatorname{sh} \delta + (1 - f_1/f_2) (\cos 2\varphi^2 \operatorname{ch} \delta + \cos \Delta \sin 2\varphi^2) \right). \quad (11)$$

При $\varphi = 0$ получим

$$I_p = I_{0p}e^{-\frac{4\pi d \kappa_o}{\lambda}}, \quad I_s = I_{0s}e^{-\frac{4\pi d \kappa_e}{\lambda}}.$$

Используя формулы (10), (11) и экспериментальные спектры пропускания при $\varphi = 0^\circ$ и 45° , можно приближенно оценить зависимость f_1/f_2 от длины волн. Для подбора значений f_1/f_2 использовали выражения (не учитывая линейный дихроизм, $\delta = 0$):

$$\begin{aligned} I_p(\varphi = 45^\circ)/I_p(\varphi = 0^\circ) &= \frac{1}{2}(1 + f_2/f_1 + (1 - f_2/f_1)\cos \Delta), \\ I_s(\varphi = 45^\circ)/I_s(\varphi = 0^\circ) &= \frac{1}{2}(1 + f_1/f_2 + (1 - f_1/f_2)\cos \Delta). \end{aligned} \quad (12)$$

При $\cos \Delta = 1$ оба отношения равны единице, а при $\cos \Delta = -1$ получим

$$\begin{aligned} I_p(\varphi = 45^\circ)/I_p(\varphi = 0^\circ) &= f_2/f_1, \\ I_s(\varphi = 45^\circ)/I_s(\varphi = 0^\circ) &= f_1/f_2. \end{aligned} \quad (13)$$

Таким образом, рассматривая экстремумы отношений (12), можно найти значения f_1/f_2 в отдельных точках. Величины f_1/f_2 , рассчитанные с помощью (12), (13) по экспериментальным данным при разных длинах волн, показаны на рис. 3. Видно, что при $\lambda = 1050$ нм имеет место скачкообразное изменение f_1/f_2 . По данным точкам с помощью аппроксимации полиномами рассчитаны дисперсионные зависимости f_1/f_2 . При тех длинах волн, когда нельзя оценить f_1/f_2 из эксперимента из-за шума, принимаем $f_1/f_2 = 1$.

Примеры полученных функций $f_1/f_2(\lambda)$ для кристалла катангасита:

$$\begin{aligned} \lambda \leq 518 \text{ нм}, f_1/f_2 &= 1; 518 < \lambda < 1050 \text{ нм}, \\ f_1/f_2 &= -346.0 - 1.82 \times 10^7/\lambda^2 + 1.27 \times 10^5/\lambda + 0.47\lambda - 3.13 \times 10^{-4}\lambda^2 + 8.22 \times 10^{-8}\lambda^3; \\ \lambda \geq 1050 \text{ нм}, \\ f_1/f_2 &= 91.28 + 2.28 \times 10^7/\lambda^2 - 7.27 \times 10^4/\lambda - 0.055\lambda + 1.62 \times 10^{-5}\lambda^2 - 1.88 \times 10^{-9}\lambda^3. \end{aligned}$$

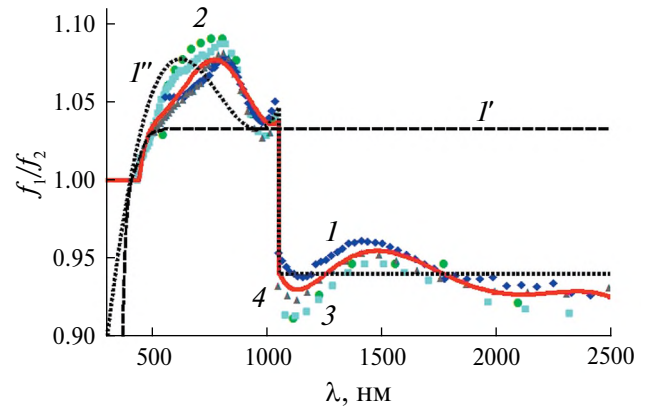


Рис. 3. Рассчитанные значения f_1/f_2 : 1 – катангасит, 2 – лангасит, 3 – лангатат, 4 – кварц. Сплошная линия – аппроксимация по точкам, полученным для всех четырех кристаллов. Пунктиром показаны величины f_1/f_2 , рассчитанные в [1] для образцов катангасита z -среза толщиной 1 мм (I') и 10 мм (I'').

Для кристалла лангасита:

$$\begin{aligned} \lambda \leq 500 \text{ нм}, f_1/f_2 &= 1; 500 < \lambda < 1050 \text{ нм}, \\ f_1/f_2 &= -91.75 - 4.34 \times 10^6/\lambda^2 + 3.17 \times 10^4/\lambda + 0.135\lambda - 9.59 \times 10^{-5}\lambda^2 + 2.68 \times 10^{-8}\lambda^3; \\ \lambda \geq 1050 \text{ нм}, \\ f_1/f_2 &= 29.0 + 8.50 \times 10^6/\lambda^2 - 2.50 \times 10^4/\lambda - 0.015\lambda + 3.87 \times 10^{-6}\lambda^2 - 3.84 \times 10^{-10}\lambda^3. \end{aligned}$$

Для правильного нахождения величин f_1/f_2 должно быть достаточно экстремумов на кривых $I_p(\lambda)$, $I_s(\lambda)$. Но если экстремумов слишком много, может не хватить точности измерений для правильного определения их амплитуды. Пунктиром на рис. 3 показаны значения f_1/f_2 , полученные в [1] для тонкого (1 мм) и толстого (10 мм) образцов катангасита z -среза. Видно, что для корректного определения f_1/f_2 на образцах z -среза нужна большая толщина этих образцов. Для x -среза толщины 1 мм вполне достаточно.

Значения f_1/f_2 зависят только от параметров прибора и должны быть одинаковы для всех кристаллов. Разница между полученными величинами f_1/f_2 (рис. 3) обусловлена, вероятно, присутствием погрешностей расчета, связанных с неточностью определения положения и амплитуды экстремумов, а также с линейным дихроизмом, несовершенством образцов, неточностью их ориентировки и т.п.

Если аппроксимировать точки, полученные для всех четырех кристаллов, одной кривой (сплошная линия на рис. 3), получим:

$$\begin{aligned} \lambda \leq 440 \text{ нм}, f_1/f_2 &= 1, \\ 440 < \lambda < 1050 \text{ нм}, \\ f_1/f_2 &= -62.68 - 2.74 \times 10^6/\lambda^2 + 2.11 \times 10^4/\lambda + 0.0943\lambda - 6.79 \times 10^{-5}\lambda^2 + 1.90 \times 10^{-8}\lambda^3; \\ \lambda \geq 1050 \text{ нм}, \\ f_1/f_2 &= 63.82 + 1.66 \times 10^7/\lambda^2 - 5.18 \times 10^4/\lambda - 0.037\lambda + 1.06 \times 10^{-5}\lambda^2 - 1.18 \times 10^{-9}\lambda^3. \end{aligned}$$

Рассчитанные интенсивности прошедшего света при $\varphi = 45^\circ$ показаны на рис. 2 (правая часть). В качестве величин $I_{0p}e^{-\zeta}$, $I_{0s}e^{-\zeta}$ в формулах (10), (11) приняты экспериментальные значения пропускания при $\varphi = 0^\circ$. При расчете использованы экспериментальные показатели преломления катангасита [11], лангасита, лангата [12] и кварца [13, 14]. На этих же рисунках показаны экспериментальные спектры пропускания при $\varphi = 0^\circ$, которые должны быть огибающими спектров при $\varphi = 45^\circ$. Экспериментальные и расчетные зависимости при $\varphi = 45^\circ$ достаточно хорошо согласуются, особенно при $\lambda > 1050$ нм. При $\lambda < 1050$ нм сходство хуже, что связано с менее точным определением отношения f_1/f_2 в этой области из-за частых осцилляций и недостаточного шага эксперимента для точного определения значений экстремумов.

С поляризатором и анализатором

Рассмотрим спектры пропускания при наличии и поляризатора, и анализатора. Поляризатор устанавливается под фиксированным углом α между направлением наибольшего пропускания и оптической осью кристалла, положение анализатора (угол β) меняется. Наиболее наглядные спектры получаются при таких длинах волн, когда двупреломление не очень велико (рис. 4).

Если кристалл ориентирован так, что оптическая ось параллельна оси x ($\varphi = 0^\circ$), с учетом неидеального ФЭУ получим

$$I = I_0 e^{-\zeta} \frac{f_1 + f_2 + (f_1 - f_2) \cos 2\beta}{f_1 + f_2 + (f_1 - f_2) \cos 2\alpha} \times \left(\cos^2(\alpha - \beta) - \sin 2\alpha \sin 2\beta \sin^2 \frac{\Delta}{2} \right). \quad (14)$$

В реальных измерениях обычно используются значения $\alpha = 0^\circ$ и 90° , поэтому в данном случае осцилляций не будет.

При $\alpha = 0^\circ$, 90° и повороте кристалла на угол φ :

$$\alpha = 0^\circ,$$

$$I = \frac{I_0}{2f_1} e^{-\zeta} (f_1 + f_2 + (f_1 - f_2) \cos 2\beta) \times \left(\cos^2 \beta + \sin^2 \frac{\Delta}{2} \sin [2(\beta - \varphi)] \sin 2\varphi \right), \quad (15)$$

$$\alpha = 90^\circ,$$

$$I = \frac{I_0}{2f_2} e^{-\zeta} (f_1 + f_2 + (f_1 - f_2) \cos 2\beta) \times \left(\sin^2 \beta - \sin^2 \frac{\Delta}{2} \sin [2(\beta - \varphi)] \sin 2\varphi \right). \quad (16)$$

Нормировка выбрана так, чтобы коэффициент пропускания параллельных поляризаторов ($\beta = \alpha$) без образца был равен 100%. На рис. 4а, 4б, 4г, 4д показаны экспериментальные спектры пропускания кристаллов катангасита и лангасита для случая параллельных и скрещенных поляризаторов при $\varphi = 45^\circ$, на рис. 4в, 4е — расчет по формуле (15) с полученными ранее значениями f_1/f_2 . Видно, что неидеальность ФЭУ приводит к разным величинам максимумов интенсивностей при параллельных и скрещенных поляризаторах. При длине волны $\lambda = 1050$ нм согласно формулам (14)–(16) наблюдается незначительный сдвиг на кривых при углах $\beta \neq \alpha$. Неидеальность поляризаторов проявляется в том, что минимумы интенсивностей в ИК-области становятся меньше нуля (рис. 4г, 4д); это связано с тем, что пропускание скрещенных поляризаторов больше нуля и эта величина при нормировке считается за ноль [1].

Таким образом, в этом случае неидеальный ФЭУ, в отличие от случая наличия только поляризатора, не влияет на вид кривых и проявляется только в некотором изменении величины интенсивности.

Расчет двупреломления из измеренных спектров пропускания

Расчет двупреломления кристалла Δn можно провести по максимумам или минимумам полученных спектральных зависимостей пропускания. Для расчета можно использовать зависимости, полученные при любых углах между поляризатором и анализатором, при условии $\varphi \neq 0^\circ$, 90° и $\beta - \varphi \neq 0^\circ$, 90° . Однако лучше использовать такие углы β и φ , при которых величина $\sin [2(\beta - \varphi)] \sin 2\varphi$ близка к единице (чем больше амплитуда осцилляций, тем точнее можно определить положения максимумов и минимумов). Если λ_1 , λ_2 — положения соседних максимумов или минимумов, величину Δn можно рассчитать по формуле ($\lambda_2 > \lambda_1$):

$$\Delta n = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{d(\lambda_2 - \lambda_1)}. \quad (17)$$

Если использовать максимум и соседний с ним минимум, то можно записать

$$\Delta n = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2d(\lambda_2 - \lambda_1)}. \quad (18)$$

Данные выражения не учитывают разницу между значениями Δn в точках λ_1 и λ_2 . Проведем расчет Δn для трех образцов — $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ и $\text{La}_3\text{Ga}_3\text{SiO}_{14}$ толщиной 1 мм, SiO_2 толщиной 3.1 мм. В табл. 1 приведено сравнение результатов расчета Δn , полученного по теоретическим (формулы (15), (16)) и экспериментальным кривым $I(\lambda)$. Погрешность расчета определялась по формулам

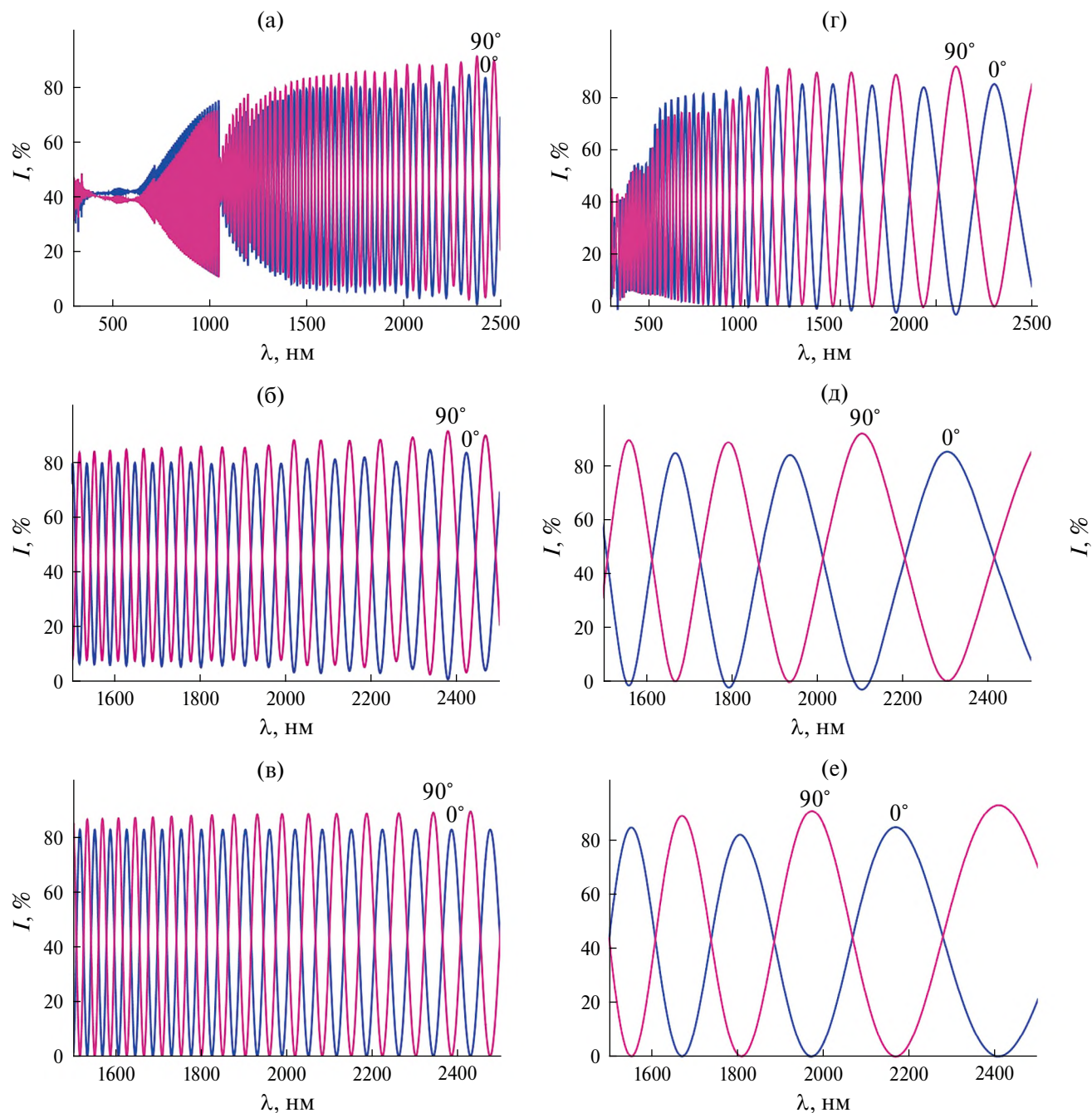


Рис. 4. Спектры пропускания для образцов катангасита (а, б, в) и лангасита (г, д, е) при параллельных и скрещенных поляризаторах ($\alpha = 0, \beta = 0, 90^\circ$), угол между оптической осью и направлением наибольшего пропускания поляризатора $\varphi = 45^\circ$. Экспериментальные спектры приведены в диапазонах 300–2500 нм (а, г) и 1500–2500 нм (б, д), расчетные – в диапазоне 1500–2500 нм (в, е).

$$\begin{aligned} \delta(\Delta n)_{\text{расч}} &= (\Delta n_{\text{расч}} - \Delta n_{\text{эксп}}) / \Delta n_{\text{расч}}, \\ \delta(\Delta n)_{\text{изм}} &= (\Delta n_{\text{изм}} - \Delta n_{\text{эксп}}) / \Delta n_{\text{изм}}. \end{aligned} \quad (19)$$

Здесь $\Delta n_{\text{расч}}$ и $\Delta n_{\text{изм}}$ рассчитаны из теоретических и измеренных кривых $I(\lambda)$ соответственно, экспериментальные значения $\Delta n_{\text{эксп}}$ взяты из дисперсий, приведенных в [11–14], в точке $\lambda_1 = \lambda_{\text{расч}}$. Приведенные в табл. 1 расчеты получены по формуле

(17). Разница между результатами расчета по формулам (17), (18) незначительна (при расчете по теоретическим данным не более 0.1–0.2% для всех рассмотренных случаев).

Наиболее точный расчет по теоретическим кривым получился для кристалла лангасита. Погрешность расчета для лангасита и катангасита в

Таблица 1. Результаты расчета двупреломления кристаллов при разных длинах волн

Кристалл	$\lambda_{\text{расч}}, \text{ нм}$	$\lambda_{\text{изм}}, \text{ нм}$	$\Delta n_{\text{эксп}} [11-14]$	$\Delta n_{\text{расч}}$	$\Delta n_{\text{изм}}$	$\delta(\Delta n)_{\text{расч}}, \%$	$\delta(\Delta n)_{\text{изм}}, \%$
$\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$	580	581	0.0731	0.0927	0.0850	21	14
	901	898	0.0676	0.0750	0.0742	10	8.9
	1515	1517	0.06516	0.0676	0.06727	3.6	3.1
$\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$	587	589	0.01116	0.01181	0.01178	5.5	5.3
	913	906	0.01095	0.01120	0.01200	2.2	8.7
	1552	1560	0.01086	0.01094	0.01196	0.7	9.2
SiO_2	577	577	0.00912	0.00994	0.00995	8.2	8.3
	912	917	0.00882	0.00936	0.00934	5.8	5.6
	1546	1572	0.00848	0.00938	0.00936	9.6	9.4

Примечание. $\lambda_{\text{расч}}$ — положения экстремумов на теоретических кривых $I(\lambda)$, $\lambda_{\text{изм}}$ — положение экстремумов на измеренных кривых $I(\lambda)$.

видимой области спектра больше, чем в ИК-диапазоне, для кварца погрешности при расчете в разных областях сопоставимы. Наибольшая разница между значениями Δn , рассчитанными по теоретическим и экспериментальным спектрам пропускания, получена для кристалла лангасита. Это может быть связано как с неточностью определения положений максимумов и минимумов, так и с отличием двупреломления исследуемого образца от представленных в литературе данных. Для образцов кварца и катангасита различие между $\Delta n_{\text{расч}}$ и $\Delta n_{\text{изм}}$ не так велико и меньше, чем различие между $\Delta n_{\text{расч}}$ и $\Delta n_{\text{эксп}}$ (особенно это заметно для кварца).

Таким образом, основная погрешность определения Δn связана не с погрешностями измерения спектров пропускания, а с отсутствием учета зависимости Δn от λ .

Для расчета величины Δn также можно использовать спектральные зависимости пропускания, измеренные только с одним поляризатором при $\varphi = 45^\circ$ (рис. 2а, 2в, 2д, 2ж). Расчет проводится по той же формуле (17), λ_1, λ_2 — положения соседних максимумов или минимумов. Полученные результаты: для кварца $\Delta n_{\text{изм}}(578 \text{ нм}) = 0.00998$, $\Delta n_{\text{изм}}(918 \text{ нм}) = 0.00936$, $\Delta n_{\text{изм}}(1570 \text{ нм}) = 0.00915$, для катангасита $\Delta n_{\text{изм}}(896 \text{ нм}) = 0.0739$, $\Delta n_{\text{изм}}(1526 \text{ нм}) = 0.0700$. Из сравнения с приведенными в табл. 1 данными видно, что погрешность расчета сопоставима с соответствующей погрешностью при использовании стандартных спектров пропускания, измеренных с поляризатором и анализатором.

Таким образом, неидеальность ФЭУ (а также поляризатора и анализатора) никак не влияет на расчет двупреломления по максимумам и минимумам зависимостей коэффициентов пропускания.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено теоретическое и экспериментальное исследование спектральных зависимостей коэффициентов пропускания кристаллов $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$, $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$, $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$ и SiO_2 с учетом неидеальности оптических элементов спектрофотометрического комплекса для образцов, вырезанных параллельно оптической оси. При такой ориентации оптическая активность (циркулярное двупреломление) кристалла проявляется очень слабо, но максимально выражено влияние линейного двупреломления и дихроизма.

Показано, что при измерениях без анализатора неидеальность ФЭУ приводит к появлению осцилляций на спектрах пропускания, связанных с двупреломлением, амплитуда которых зависит от поворота кристалла. Наибольшая амплитуда осцилляций наблюдается при угле $\varphi = 45^\circ$ между оптической осью и направлением наибольшего пропускания поляризатора. Таким образом, ФЭУ играет роль частичного анализатора. Из полученных спектров рассчитаны параметры ФЭУ в зависимости от длины волны.

Проведен расчет двупреломления Δn исследуемых кристаллов из спектров пропускания, измеренных с поляризатором и анализатором. Для сравнения величина Δn также рассчитана из спектров, измеренных с одним поляризатором без анализатора при $\varphi = 45^\circ$. Точность расчета обоими способами сопоставима. Показано, что основная погрешность измерения Δn связана с отсутствием учета зависимости Δn от длины волны. Неидеальность поляризатора, анализатора и ФЭУ не приводит к дополнительным погрешностям при расчете Δn , так как не влияет на разность фаз Δ .

Таким образом, несовершенство ФЭУ оказывает существенное влияние на вид спектральных зависимостей пропускания, особенно при $\varphi \neq 0^\circ, 90^\circ$.

Несовершенство поляризаторов не влияет на вид зависимостей, но может приводить к появлению отрицательных значений интенсивности в тех областях, где пропускание скрещенных поляризаторов не равно нулю. При этом указанные неидеальности не влияют на результаты расчета двупреломления кристаллов из измеренных спектров.

Авторы выражают благодарность АО “Фомос-Материалы” и лично О.А. Бузанову за предоставленные образцы кристаллов.

Работа проведена в рамках выполнения государственного задания НИЦ “Курчатовский институт” в части расчета оптических параметров кристаллов и учета неидеальности оптических элементов спектрофотометра. Измерения спектров пропускания кристаллов выполнены в МУИЛ ППМид “Монокристаллы и заготовки на их основе” при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания вузам FSME-2023-0003.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Головина Т.Г., Константинова А.Ф., Забелина Е.В. и др. // Кристаллография. 2025. Т. 70. № 1. С. 42. <https://doi.org/10.31857/S0023476125010061>
2. Меланхолин Н.М. Методы исследования оптических свойств кристаллов. М.: Наука, 1970. 156 с.
3. Kobayashi J., Uesu Y. // J. Appl. Cryst. 1983. V. 16. P. 204. <https://doi.org/10.1107/S0021889883010262>
4. Kobayashi J., Asahi T., Sakurai M. et al. // Acta Cryst. A. 1998. V. 54. P. 581. <https://doi.org/10.1107/S0108767398001986>
5. Шерклифф У. Поляризованный свет. М.: Мир, 1965. 264 с.
6. Шамбуров В.А., Евдищенко Е.А., Вислобоков А.И. // Кристаллография. 1988. Т. 33. Вып. 3. С. 554.
7. Shindo Y., Nakagawa M. // Rev. Sci. Instrum. 1985. V. 56. № 1. P. 32. <https://doi.org/10.1063/1.1138467>
8. https://www.campilab.by/file/35_5991-2529ru.pdf/5991-2529RU.pdf
9. <https://www.buffalo.edu/shared-facilities-equip/facilities-equipment/MaterialsCharacterizationLabs.host.html/content/shared/www/shared-facilities-equip/equipment-list/agilent-cary-7000.detail.html>
10. Kozlova N., Buzanov O., Kozlova A. et al. // Radiat. Applic. 2016. V. 1. № 3. P. 171. <https://doi.org/10.21175/RadJ.2016.03.032>
11. Забелина Е.В., Козлова Н.С., Бузанов О.А. // Оптика и спектроскопия. 2023. Т. 131. Вып. 5. С. 634. <https://doi.org/10.21883/OS.2023.05.55715.67-22>
12. Батурина О.А., Гречушников Б.Н., Каминский А.А. и др. // Кристаллография. 1987. Т. 32. Вып. 2. С. 406.
13. Шубников А.В. Кварц и его применение. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1940. 194 с.
14. Ghosh G. // Opt. Commun. 1999. V. 163. P. 95. [https://doi.org/10.1016/S0030-4018\(99\)00091-7](https://doi.org/10.1016/S0030-4018(99)00091-7)

ACCOUNTING FOR THE IMPERFECTION OF THE SPECTROPHOTOMETRIC COMPLEX OPTICAL ELEMENTS WHEN MEASURING TRANSMISSION SPECTRA OF GYROTROPIC UNIAXIAL CRYSTALS. II. SAMPLES ARE CUT PARALLEL TO THE OPTICAL AXIS

T. G. Golovina^{a,*}, A. F. Konstantinova^a, E. V. Zabelina^b, N. S. Kozlova^b, V. M. Kasimova^b

^aShubnikov Institute of Crystallography of Kurchatov Complex of Crystallography and Photonics
of NRC “Kurchatov Institute”, Moscow, Russia

^bNational University of Science and Technology MISIS, Moscow, Russia

*E-mail: tatgolovina@mail.ru

Abstract. A theoretical and experimental study of the effect of imperfections of the polarizer, analyzer and photomultiplier tube (PMT) on the measurement results of the transmission coefficient spectra of the langasite family crystals cut *parallel* to the optical axis has been carried out. It is shown that in the absence of an analyzer, oscillations appear on the transmission spectra, the amplitude of which depends on the rotation of the crystal. These oscillations are associated with linear birefringence and appear due to the imperfection of the PMT, which plays the role of a partial analyzer. From the obtained spectra, the parameters of the PMT are calculated depending on the wavelength. The calculation of the birefringence of the studied crystals was carried out and an estimate of the error of such calculation was obtained. It is shown that the imperfection of optical elements does not lead to additional errors in the calculation of birefringence. Thus, when the plate is cut perpendicular to the optical axis, circular birefringence is manifested, when parallel, there is linear birefringence.

УДК 541.136

АТОМИСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КРИСТАЛЛА ПАРАТЕЛЛУРИТА α -TeO₂. II. АНИЗОТРОПИЯ И МИКРОСКОПИКА ИОННОГО ТРАНСПОРТА

© 2025 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.

Методом молекулярной динамики исследованы особенности ионного переноса в кристаллах парателлурита α -TeO₂. Показано, что в α -TeO₂ ионный транспорт, обусловленный переносом кислорода, является анизотропным. Наибольшие значения коэффициентов диффузии наблюдаются вдоль оси c и составляют $D_O \sim 1 \times 10^{-7}$ см²/с при температурах, близких к температуре плавления. Показано, что перескок ионов кислорода осуществляется на расстояния 1.5–2.5 Å по вакансионному или междоузельному механизму.

DOI: 10.31857/S0023476125010089, EDN: ISZEGU

ВВЕДЕНИЕ

Парателлурит (тетрагональная α -фаза TeO₂) [1–3] имеет широкий спектр физических характеристик и находит применение в разнообразных оптических устройствах [4, 5], электронных приборах сверхвысокой интеграции [6], датчиках газа [7] и в качестве рентгенооптического адаптивного элемента [8, 9]. Работа рентгенооптического адаптивного элемента базируется на эффекте изменения дифракционных пиков при наложении на кристалл электрического поля, что связано, по-видимому, с миграцией ионных носителей в приповерхностных слоях парателлурита, однако детальный анализ процессов ионного транспорта до настоящего времени не проводился.

В данной работе с помощью компьютерного моделирования методом молекулярной динамики (МД) рассмотрены особенности транспорта ионных носителей в кристаллах дефектного α -TeO₂, содержащего либо вакансии ионов кислорода и теллура, либо междоузельные ионы кислорода. Основное внимание уделялось микроскопическому анализу ионной миграции и изучению анизотропии ионного переноса в различных кристаллографических направлениях.

МЕТОДЫ И ПОДХОДЫ

Для МД-моделирования была образована расчетная ячейка (бокс), содержащая 980 атомов Te

и 1960 атомов O, однако с учетом наличия ядер и электронных оболочек общее число моделируемых частиц удваивается и составляет 5880 “частиц”. В системе создавались точечные дефекты (вакансии кислорода и междоузельные ионы кислорода), как подробно описано в [10]. В той же работе приведено детальное описание характеристик МД-моделирования.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анизотропия ионного переноса. В работе исследовался только кислород-ионный перенос, поскольку, как было показано ранее [10], образование катионных дефектов энергетически невыгодно. Кроме того, ни в одной из изученных дефектных систем диффузии теллура не наблюдалось: это означает, что $D_{Te} \ll 10^{-10}$ см²/с [10]. Отсутствие диффузии теллура согласуется с экспериментальными данными по ЯМР (Te) [11, 12], из которых следует, что $D_{Te}(950\text{ K}) < 10^{-15}$ см²/с.

На рис. 1 приведены температурные зависимости коэффициентов диффузии кислорода, измеренных вдоль кристаллографических осей дефектных кристаллов разного типа — с вакансиями и междоузельными кислородными атомами. Для обоих типов дефектов наибольшая подвижность кислорода наблюдается при измерениях вдоль оси c , причем диффузия вдоль осей a , b меньше примерно в 1.5 раза.

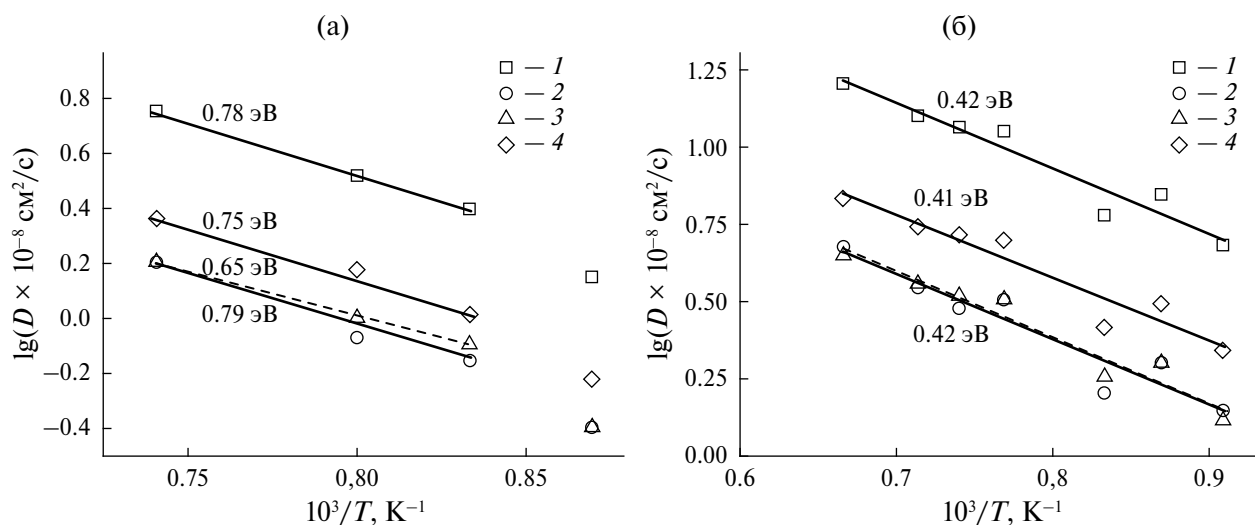


Рис. 1. Температурные зависимости коэффициентов диффузии кислорода D_O в кристаллах, содержащих 15 кислородных вакансий (а) и 10 междоузельных ионов кислорода (б): общий коэффициент диффузии (1), D_O вдоль осей a (2), b (3) и c (4) соответственно. Цифры у прямых — энергии активации диффузии.

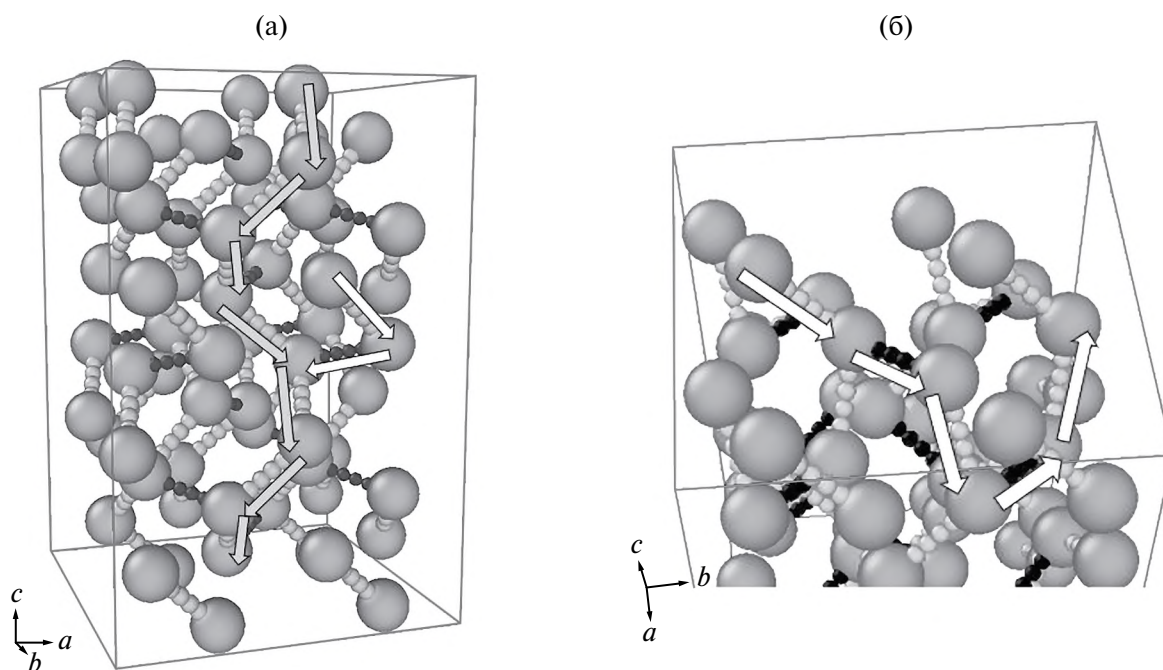


Рис. 2. Возможные пути транспорта анионов кислорода. Большие сферы — кислород в кристаллографических позициях, малые серые и черные сферы — возможные промежуточные позиции кислорода для “каналов” двух типов. Стрелками показаны возможные траектории перемещения кислорода в направлении оси c (а) и в направлениях осей a , b (б).

Энергии активации процесса диффузии (E_D) достаточно сильно зависят от характера дефектности образцов — в кристаллах, содержащих междоузельные ионы кислорода, величина E_D примерно вдвое меньше аналогичных величин для кристаллов с вакансионным разупорядочением.

Обращает на себя внимание слабо изменяющаяся величина энергии активации диффузии

вдоль различных кристаллографических направлений — около 0.75 эВ для кристалла с вакансиями и 0.42 эВ для образцов с междоузельными дефектами. На рис. 2 показаны карты миграции, полученные с помощью программы PathFinder [13], для ионов кислорода бездефектного кристалла парателлурифта. Отметим, что процедура поиска пути основана на анализе расстояний между

ближайшими соседями и кристаллографической симметрии позиций атомов. Как видно из рис. 2а, вакансионный перенос кислорода вдоль оси c может осуществляться двумя способами, включая либо “каналы” одного типа (возможная траектория движения O^{2-} показана серыми стрелками),

либо “каналы” двух разных типов (возможная траектория движения O^{2-} показана белыми стрелками). Для движения кислорода вдоль a - и b -осей задействованы “каналы” двух типов (рис. 2б). Отметим, что в этом случае траектория носит сложный характер и не “лежит” в плоскости $(a-b)$, а

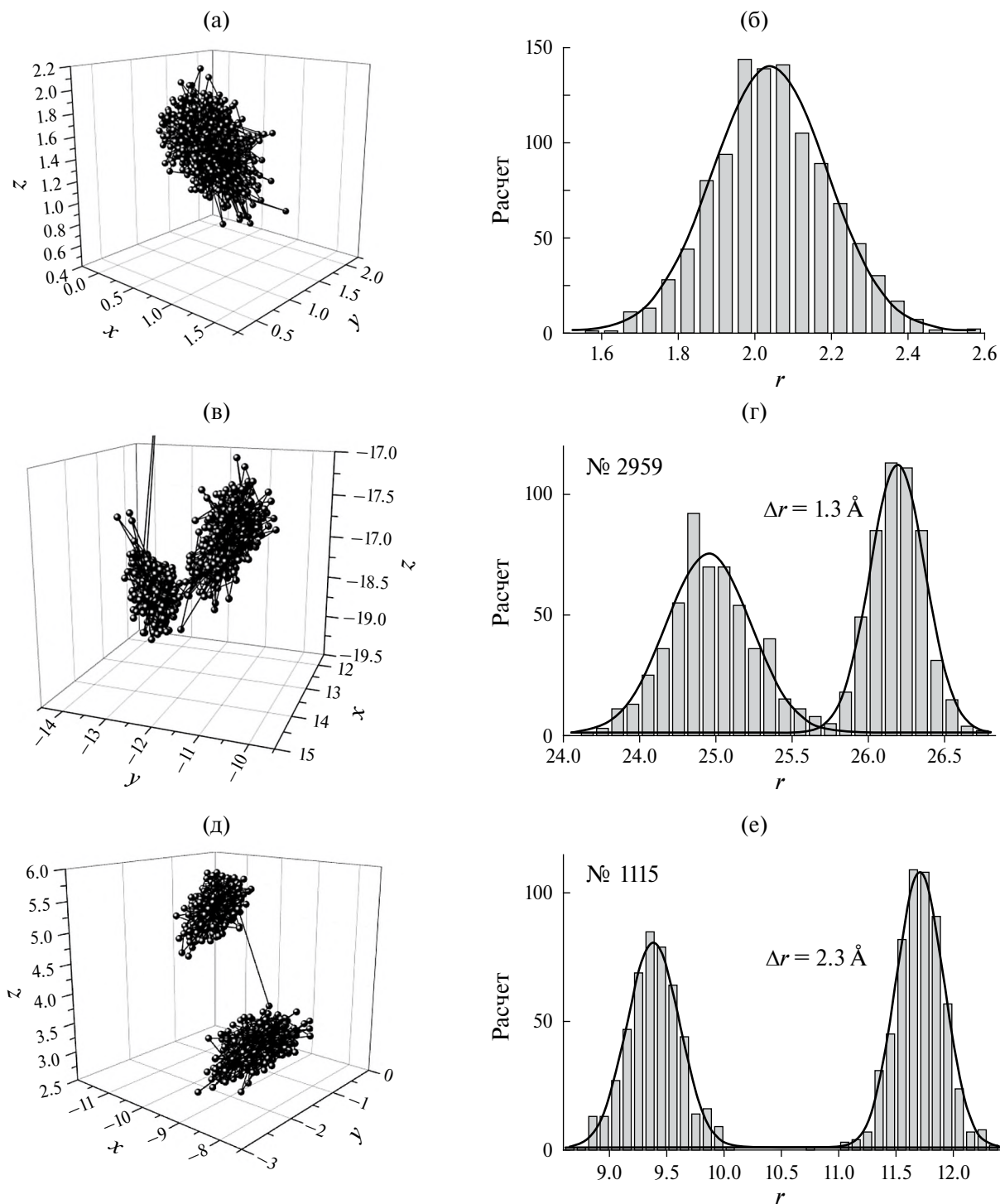


Рис. 3. Рассчитанные траектории движения анионов кислорода в кристалле TeO_2 с 15 кислородными вакансиями.

включает в себя обязательные переходы в направлении оси c . Однако для более детального анализа возможных транспортных путей (и тем более величин энергии активации диффузии) необходимо проведение дополнительных исследований с учетом дефектной структуры кристаллов, особенно в случае введения дополнительных междоузельных ионов кислорода.

Как было указано в [10], в кристаллах α -TeO₂ наряду с ионной проводимостью наблюдается электронно-дырочная проводимость, что подтверждается результатами прямых измерений электропроводности (σ) монокристаллов парателлурита [15, 16], причем в низкотемпературной области ($300 < T < 500$ K) проводимость обусловлена миграцией “примесных” кислородных вакансий. Для

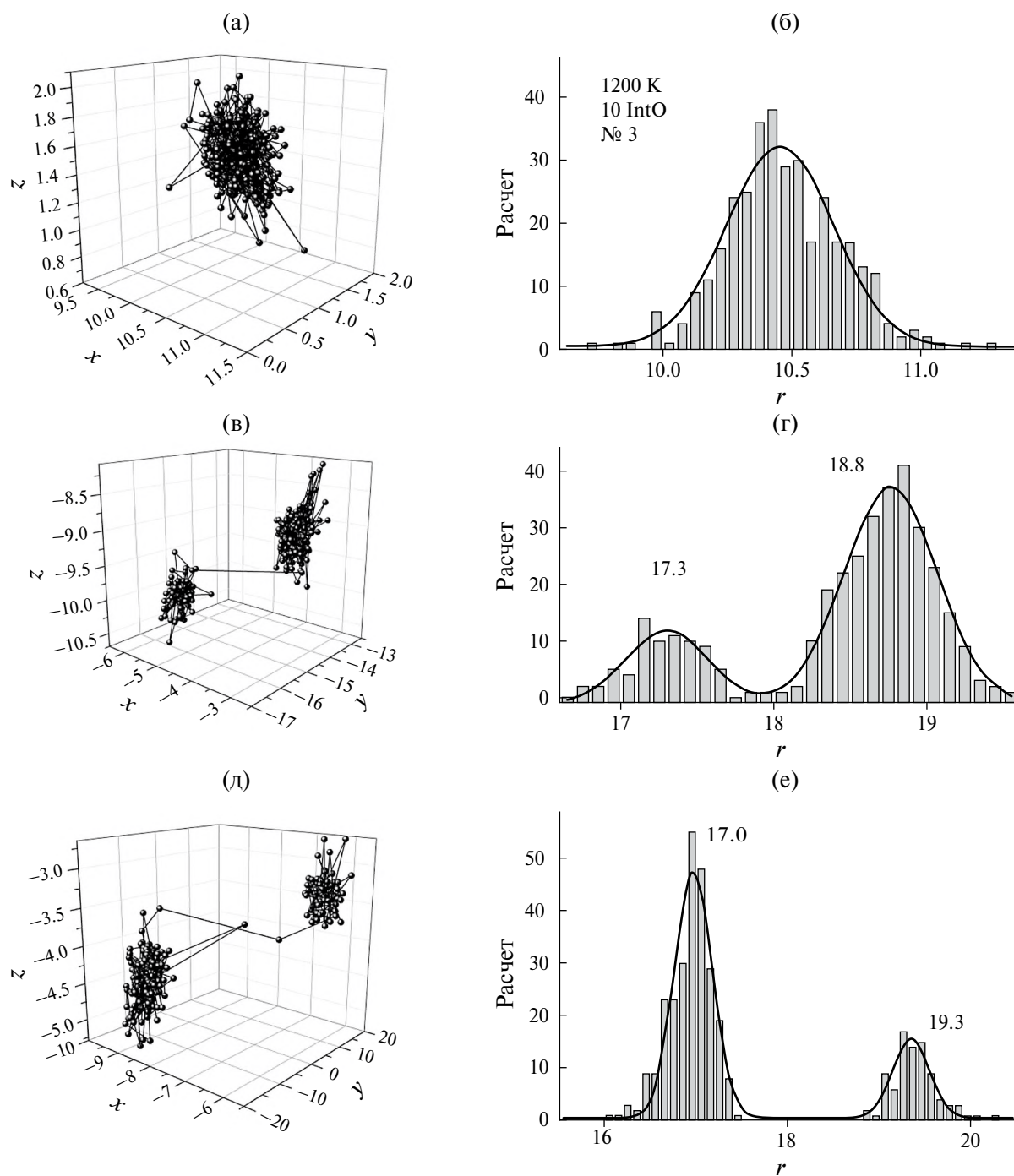


Рис. 4. Рассчитанные траектории движения анионов кислорода в кристалле TeO₂ с 10 междоузельными атомами кислорода.

проверки высказанных предположений были сделаны оценки значений ионной электропроводности в рамках простейшей перескоковой модели. Считая, что электропроводность обусловлена избыточной концентрацией либо вакансий (n_V), либо междоузельных ионов (n_{int}), имеем соответственно:

$$\sigma_V = \frac{n_V D_V q_O^2}{kT} \text{ и } \sigma_{int} = \frac{n_{int} D_{int} q_O^2}{kT}. \quad (1)$$

Здесь n_V (n_{int}), D_V (D_{int}) — концентрации и коэффициенты диффузии вакансий и междоузельных ионов кислорода.

Экстраполируя данные, приведенные на рис. 1, на температуру 300 К, получим:

$$D_V(300 \text{ К}) = 5.3 \cdot 10^{-18} \text{ м}^2/\text{с}, \\ D_{int}(300 \text{ К}) = 3.5 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}.$$

Рассчитанные по (1) значения проводимости составляют:

$$\sigma_V(300 \text{ К}) \approx 5 \cdot 10^{-14} \text{ См/см}, \\ \sigma_{int}(300 \text{ К}) \approx 10^{-8} \text{ См/см}.$$

Экспериментальные значения электропроводности при комнатной температуре варьируются в пределах $(4-20) \times 10^{-14} \text{ См/см}$ [9, 14, 15]. Таким образом, можно считать, что гипотеза о вакансионном механизме кислород-ионной проводимости получает дополнительное обоснование.

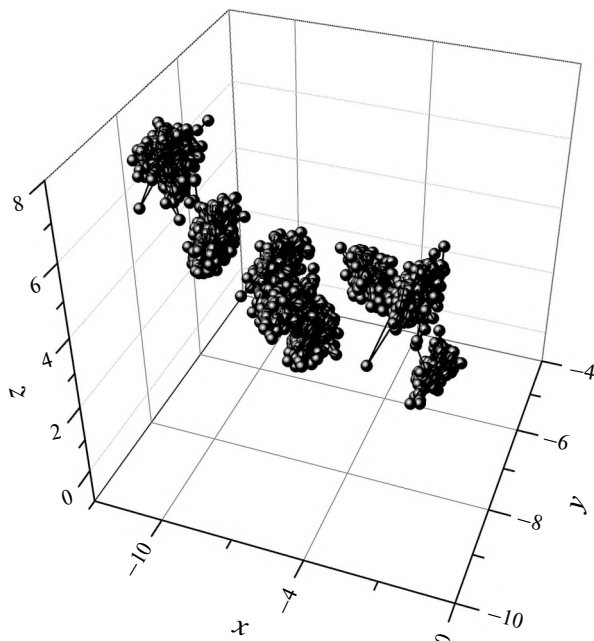


Рис. 5. Три рядом расположенных не коррелированных перескоков анионов кислорода.

Микроскопика ионного переноса. Для визуального отображения особенностей анионного переноса были проанализированы траектории движения кислорода в образцах различной дефектности. Во всех дефектных кристаллах большая часть ионов кислорода совершает колебательные движения в окрестностях их кристаллографических позиций (рис. 3а, 4а), причем амплитуда тепловых колебаний, найденная из анализа гистограмм положений атомов (рис. 3б, 4б), составляет $0.7-0.8 \text{ \AA}$, что неплохо согласуется с данными, полученным из анализа среднеквадратичных смещений: $0.65-0.75 \text{ \AA}$.

В системах с наличием дефектов был обнаружен ряд анионов кислорода, которые совершают перескоки в вакантные позиции, как это показано на рис. 3и, 3д–4в, 4д. “Скачки” бывают двух типов. Во-первых, перескок совершается примерно на $1.2-1.5 \text{ \AA}$ за несколько пикосекунд с возможностью возвращения в начальную позицию (рис. 3в–4в). Во-вторых, перескок может происходить быстро (за $0.5-1 \text{ пс}$) на вдвое большее расстояние, т.е. на $2.2-2.5 \text{ \AA}$ (рис. 3е, 3г–4е, 4г).

Ионы, принимающие участие в переносе заряда, расположены в объеме моделируемой системы, как правило, случайным образом. Однако иногда могут наблюдаться ситуации, когда “перескакивающие” анионы кислорода находятся близко друг от друга (рис. 5). Но и в этом случае последовательных перескоков не наблюдается, т.е. это не коррелированные перескоки.

Используя простейшую модель диффузии, можно оценить величину коэффициента диффузии D_O (при $1200-1400 \text{ К}$), взяв среднюю длину перескока ($l = 1.5-2.5 \text{ \AA}$) и считая, что за расчетное время ($500-800 \text{ пс}$) ион кислорода совершил один перескок, т.е. частота перескоков составляла ($\nu = 1.3-2$) $\times 10^9 \text{ Гц}$:

$$D_O = \left(\frac{1}{6}\right) l^2 \nu = (5-20) \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}.$$

Рассчитанные величины коэффициента диффузии хорошо согласуются с величинами, полученными из анализа среднеквадратичных смещений: $D_O = (5-10) \times 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

МД-моделирование позволило определить, что в кристаллах парателлуриата $\alpha\text{-TeO}_2$ в процессах ионного переноса задействованы как вакансии, так и междоузельные анионы кислорода. Перескоковый механизм описывается посредством “скачков” двух типов: перескок примерно на $1.2-1.5 \text{ \AA}$ за несколько пикосекунд с возможностью возвращения в начальную позицию, либо быстрые ($0.5-1 \text{ пс}$) перескоки на вдвое большее расстояние. Наибольшая подвижность кислорода наблюдается при

измерениях вдоль оси c , причем диффузия вдоль осей a , b уменьшается примерно в 1.5 раза.

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

Работа выполнена по Государственному заданию НИЦ “Курчатовский институт”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кондратьев 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. 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)
5. Wang P., Zhang Z. // Appl. Opt. 2017. V. 56. P. 1647. <https://doi.org/10.1364/AO.56.001647>
6. Li Y., Fan W., Sun H. et al. // J. Appl. Phys. 2010. V. 107. P. 093506. <https://doi.org/10.1063/1.3406135>
7. Liu Z., Yamazaki T., Shen Y. et al. // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 90. P. 173119. <https://doi.org/10.1063/1.2732818>
8. Ковальчук М.В., Благоев А.Е., Куликов А.Г. и др. // Кристаллография. 2014. Т. 59. С. 950.
9. Куликов А.Г. Образование приповерхностных структур в кристаллах парателлурита и тетрабората лития при миграции носителей заряда во внешнем электрическом поле. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Москва, 2019.
10. Иванов-Шуц А.К. // Кристаллография. 2024. Т. 69. № 6. С. 1009. <https://doi.org/10.31857/S0023476124060116>
11. Wegener J., Kanert O., Kuchler R. et al. // Z. Naturforsch. A. 1994. V. 49. P. 1151. <https://doi.org/10.1515/zna-1994-1208>
12. Wegener J., Kanert O., Kuchler R. et al. // Radiat. Eff. Defects Solids. 1995. V. 114. P. 277.
13. BatteryMaterials. <https://pathfinder.batterymaterials.info/>
14. Jain H., Nowick A.S. // Phys. Status Solidi. A. 1981. V. 67. P. 701. <https://doi.org/10.1002/pssa.2210670242>
15. 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: II. ANISOTROPY AND MICROSCOPIC ASPECTS OF ION TRANSPORT

A. K. Ivanov-Schitz*

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

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

Abstract. The molecular dynamics method was used to study the peculiarities of ion transport in α -TeO₂ paratellurite crystals. It has been shown that in α -TeO₂, ion transport caused by oxygen transfer is anisotropic. The highest values of diffusion coefficients are observed along the c -axis and amount to $D_O \sim 1 \times 10^{-7}$ cm²/s at temperatures near the melting point. It has been shown that oxygen ions jump over distances of 1.5–2.5 Å via a vacancy or interstitial mechanism.

УДК 541.136

АТОМИСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КРИСТАЛЛА ПАРАТЕЛЛУРИТА α -TeO₂. III. АНИЗОТРОПИЯ ИОННОГО ТРАНСПОРТА ПРИ НАЛОЖЕНИИ ПОСТОЯННОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ

© 2025 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 10.10.2024 г.

После доработки 18.10.2024 г.

Принята к публикации 18.10.2024 г.

Методом молекулярной динамики исследованы особенности ионного переноса в кристаллах парателлурита α -TeO₂ в условиях внешнего постоянного электрического поля. Показано, что анизотропия ионного транспорта в большей степени проявляется при наложении поля E вдоль оси c : при $E = 350$ кВ/мм наблюдается увеличение диффузии примерно в 2 раза для кристаллов с кислородными вакансиями и в 3 раза для образцов с дополнительными междоузельными атомами кислорода.

DOI: 10.31857/S0023476125010093, EDN: ISQVEM

ВВЕДЕНИЕ

Кристаллы парателлурита (тетрагональная α -фаза TeO₂) [1, 2] играют важную роль при конструировании большого числа разнообразных акустооптических и оптоэлектронных устройств [3–8]. Кроме того, они могут использоваться, как показано в [9–11], в качестве рентгенооптических адаптивных элементов. В этом случае используется эффект уширения дифракционных пиков кристалла парателлурита при наложении на образец внешнего постоянного электрического поля. Изменение формы дифракционных пиков связано с перестройкой структуры кристаллов α -TeO₂ в приповерхностном слое, что, в свою очередь, вызвано миграцией ионных носителей заряда.

Различные физические свойства, структурные особенности α -TeO₂ рассмотрены достаточно подробно, однако взаимосвязи структура–свойства, причины сильной анизотропии свойств исследованы явно недостаточно. В частности, детальный анализ процессов ионного транспорта до настоящего времени не проводился.

В предыдущих публикациях цикла работ по моделированию характеристик и свойств α -TeO₂ были рассмотрены вопросы, связанные с образованием точечных дефектов разного типа и особенностями ионного транспорта в кристаллах парателлурита [12], а также с выяснением механизмов ионного

переноса на микроскопическом уровне в кристаллах с кислородными вакансиями и дополнительными междоузельными ионами кислорода [13].

В настоящей работе с помощью компьютерного моделирования методом молекулярной динамики (МД) изучено влияние внешнего электрического поля на процессы ионного переноса в кристаллах дефектного α -TeO₂, содержащего либо вакансии ионов кислорода, либо междоузельные ионы кислорода.

МЕТОДЫ И ПОДХОДЫ

Кристаллы парателлурита имеют тетрагональную нецентросимметричную модификацию с параметрами решетки, равными $a = b = 4.810$, $c = 7.613$ Å [2]. Для МД-моделирования была образована расчетная ячейка (бокс), построенная из $7 \times 7 \times 5$ элементарных ячеек вдоль кристаллографических направлений a , b и c соответственно и содержащая 980 атомов Te и 1960 атомов O. За счет удаления ионов кислорода создавались вакансии кислорода, которые распределялись по боксу случайным образом. Дополнительные междоузельные ионы кислорода также случайным образом размещались в структурных каналах, ориентированных вдоль оси c .

Для МД-расчетов был использован программный пакет DL_POLY [14]; компьютерный эксперимент проводился в рамках NpT -ансамбля при

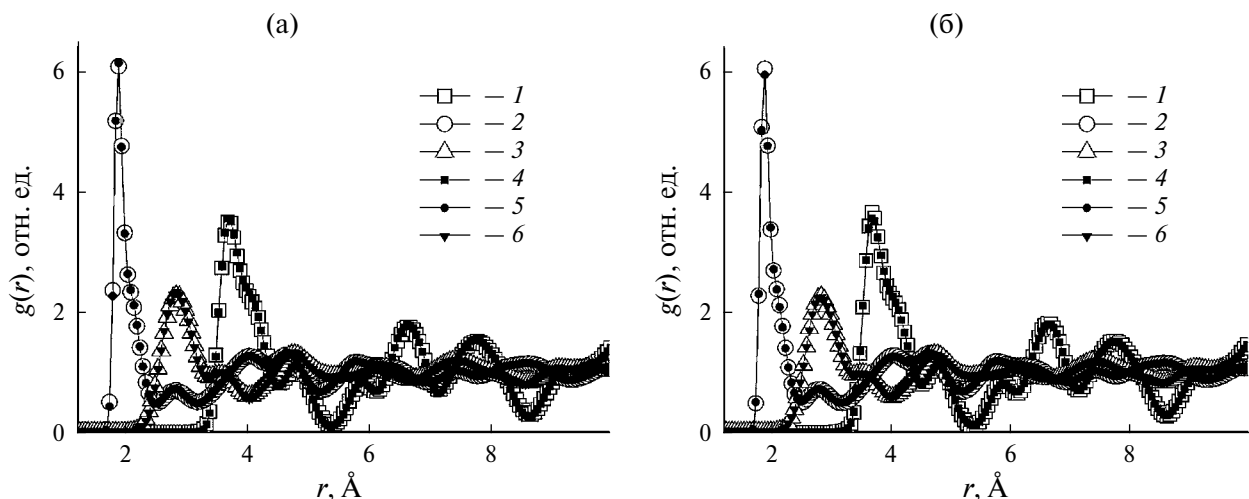


Рис. 1. Радиальные парные корреляционные функции для дефектного кристалла TeO_2 с 15 вакансиями кислорода (а) и 10 междоузельными атомами кислорода (б) при 1200 К при наложении электрического поля и без поля: $E = 350$ кВ/мм вдоль оси c для пар $\text{Te}-\text{Te}$ (1), $\text{Te}-\text{O}$ (2) и $\text{O}-\text{O}$ (3); $E = 0$ для пар $\text{Te}-\text{Te}$ (4), $\text{Te}-\text{O}$ (5) и $\text{O}-\text{O}$ (6).

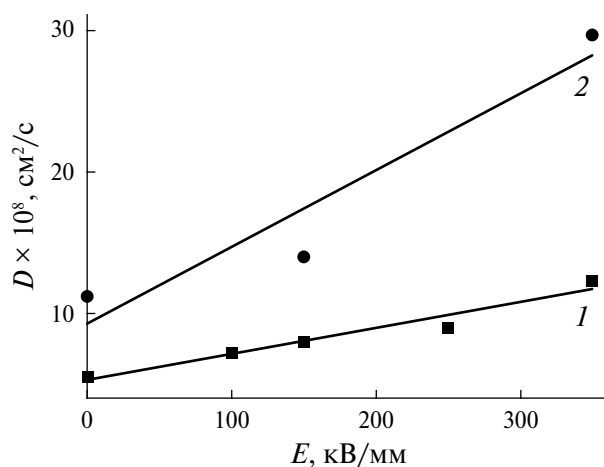


Рис. 2. Зависимость коэффициента диффузии кислорода при 1400 К от величины приложенного вдоль оси c электрического поля в кристалле, содержащем 15 кислородных вакансий (1) и 10 междоузельных анионов кислорода (2).

температурах 1100–1500 К и давлении 100 атм с временным шагом 2–5 фс. После уравнивания системы на траектории длиной 50–100 пс проводился сбор данных с последующим их усреднением в интервалах до 800 пс для каждой температуры.

Для моделирования поляризации ионов использовалась стандартная оболочечная модель Дика–Оверхаузера, поэтому рассматривались кулоновские взаимодействия следующих пар: ядро–ядро, ядро–оболочка и оболочка–оболочка. Параметры короткодействующих взаимодействий (в рамках потенциал Букингема) ионов и других характеристик, используемые при МД-расчетах, приведены в [12, 13].

Таблица 1. Коэффициенты диффузии кислорода $D_0 \times (10^8, \text{см}^2/\text{с})$ без поля и при наложении электрического поля $E = 350$ кВ/мм вдоль кристаллографических осей при 1400 К

E	D_0	15 вакансий О				10 междоузельных атомов О			
		D	D_a	D_b	D_c	D	D_a	D_b	D_c
$E = 0$		6.2	1.8	1.7	2.5	11.2	3.2	3.2	4.8
$E \parallel a$		9.5	3.7	2.7	3.7	14.7	4.8	3.8	6.2
$E \parallel b$		9	2.7	3.0	3.3	12.8	3.7	4.5	4.7
$E \parallel c$		12.3	3.3	3.3	5.7	29.7	5.8	6	17.8

Примечание. D – суммарный коэффициент диффузии, $D_{a,b,c}$ – коэффициенты диффузии, измеренные вдоль осей a , b , c соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние постоянного электрического поля на диффузию кислорода. Возможности и ограничения МД-расчетов при наложении на систему электрического поля подробно изложены в обзорах [15, 16]. В настоящей работе рассмотрено влияние постоянного электрического поля, приложенного к кристаллу вдоль разных кристаллографических направлений. Величина напряженности приложенного поля варьировалась от 100 до 350 кВ/мм (напряжение на образце ~ 0.3 – 1.3 В). При больших потенциалах наблюдалось “разрушение” кристалла, что фиксировалось на кривых радиальных парных корреляционных функций (РПКФ).

Приложенное электрическое поле практически не сказывалось на структурных характеристиках кристалла, как это следует из анализа кривых РПКФ, представленных на рис. 1.

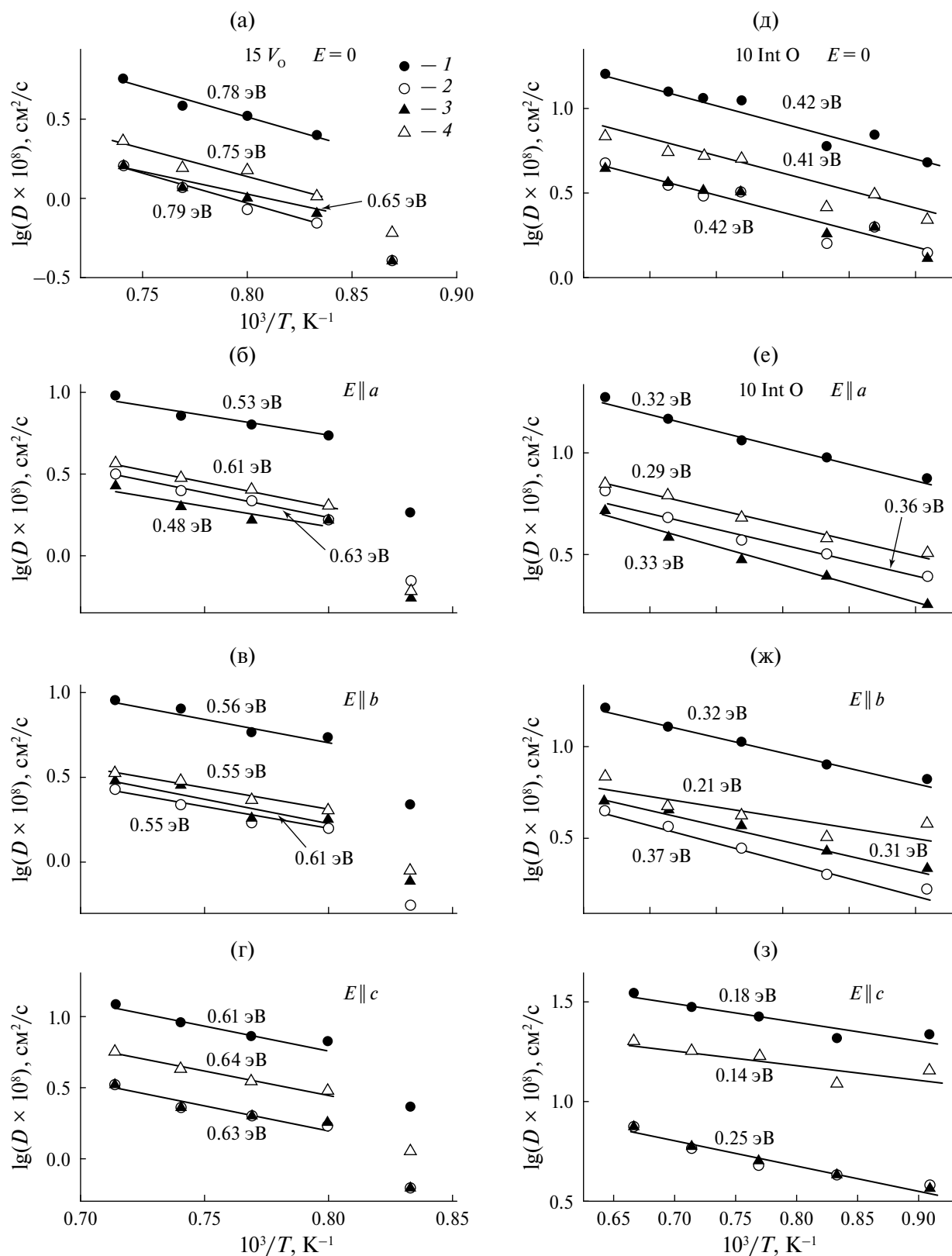


Рис. 3. Температурные зависимости коэффициента диффузии кислорода в образцах, содержащих 15 кислородных вакансий (а–г) и 10 междоузельных анионов кислорода (д–з) без поля и при наложении электрического поля $E = 350$ кВ/мм вдоль разных кристаллографических направлений: 1 – суммарный коэффициент диффузии, 2, 3, 4 – коэффициенты диффузии, измеренные вдоль осей a , b , c соответственно. Цифры у прямых – энергии активации диффузии кислорода E_a .

На рис. 2 показано влияние величины прикладываемого к системе электрического поля E на коэффициент диффузии ионов кислорода D_0 .

Из данных, приведенных на рис. 2, видно, что наблюдается линейное возрастание D_0 при увеличении E , при этом диффузия возрастает в несколько раз.

Как следует из табл. 1, наибольшее влияние электрическое поле на D_0 оказывает при его наложении вдоль оси c , т.е. направления, где отмечаются максимальные значения коэффициента диффузии: в этом случае значения D_0 возрастают в 2 раза для кристаллов с кислородными вакансиями и в 3 раза для образцов с дополнительными междоузельными ионами кислорода.

Температурные зависимости коэффициентов диффузии кристаллов с разным типом дефектов показаны на рис. 3. Как видно из рис. 3, наложение внешнего электрического поля приводит к уменьшению энергии активации диффузии для кристаллов с обоими типами дефектов. Наиболее заметно это происходит при измерениях вдоль оси c . Наблюдаемый эффект уменьшения E_a вполне ожидаем, поскольку при наложении внешнего электрического поля происходит “смещение” ионов в кристаллической решетке, и возникающая поляризация изменяет локальный потенциальный рельеф.

В [17] была изучена электропроводность (σ) монокристаллических образцов TeO_2 , в том числе при наложении постоянного электрического поля. При $T < 400^\circ\text{C}$ энергии активации проводимости составляли $E_{||} = 0.54$ эВ и $E_{\perp} = 0.42$ эВ при измерениях σ на кристаллах, ориентированных параллельно и перпендикулярно оси четвертого порядка. Согласно [17] проводимость образцов обусловлена кислород-ионным переносом, т.е. работает вакансионный механизм проводимости. Как следует из полученных данных, приведенных на рис. 3а–3г, при наложении внешнего электрического поля на дефектный образец с вакансиями энергии активации диффузии кислорода лежат в пределах 0.48 – 0.6 эВ, т.е. согласуются с величинами энергии активации для электропроводности. Заметим, что для образца с междоузельными ионами кислорода рис. 3д–3з энергии активации диффузии существенно меньше (0.14 – 0.35 эВ). Таким образом, полученные результаты подтверждают предположение, высказанное в [12, 13], что в реальных кристаллах, использованных в экспериментальных работах [10, 11, 17–20], преобладающим типом точечных дефектов являются анионные вакансии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Молекулярно-динамическое моделирование кристаллов парателлуриата $\alpha\text{-TeO}_2$ с разным типом дефектов позволило показать, что наложение постоянного электрического поля приводит к заметному увеличению (в несколько раз) коэффициента (само)диффузии кислорода. Наибольшее влияние на подвижность кислорода электрическое поле $E = 350$ кВ/мм оказывает вдоль кристаллографического направления с наибольшим коэффициентом

диффузии, т.е. вдоль оси c , причем диффузия вдоль осей a , b меньше примерно в 1.5 раза.

Автор выражает благодарность Ю.В. Писаревскому за проявленный интерес к работе.

Работа выполнена по Государственному заданию НИЦ “Курчатовский институт”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кондратюк И.П., Мурадян Л.А., Писаревский Ю.В., Симонов В.И. // Кристаллография. 1987. Т. 32. Вып. 3. 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. 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)
4. Uchida N. // Phys. Rev. B. 1971. V. 4. P. 3736.
5. Беляев Л.М., Бурков В.И., Гильварг А.Б. и др. // Кристаллография. 1975. Т. 20. Вып. 6. С. 1221.
6. Кизель В.А., Бурков В.И. Гиротропия кристаллов. М.: Наука, 1980. 304 с.
7. Акустические кристаллы. Справочник. Под ред. Шаскольской М.П. М.: Наука, 1982. 632 с.
8. Wang P., Zhang Z. // Appl. Opt. 2017. V. 56. P. 1647. <https://doi.org/10.1364/AO.56.001647>
9. Ковальчук М.В., Благов А.Е., Куликов А.Г. и др. // Кристаллография. 2014. Т. 59. С. 950. <https://doi.org/10.7868/S0023476114060149>
10. Куликов А.Г., Благов А.Е., Марченков Н.В. и др. // Письма в ЖЭТФ. 2018. Т. 107. С. 679. <https://doi.org/10.7868/S0370274X18100119>
11. Kulikov A.G., Blagov A.E., Ilin A.S. et al. // J. Appl. Phys. 2020. V. 127. P. 065106. <https://doi.org/10.1063/1.5131369>
12. Иванов-Шуц А.К. // Кристаллография. 2024. Т. 69. № 6. С. 1009. <https://doi.org/10.31857/S0023476124060116>
13. Иванов-Шуц А.К. // Кристаллография. 2025. Т. 70. № 1. С. 62. <https://doi.org/10.31857/S0023476125010089>
14. Smith W., Todorov I.T., Leslie M. // Z. Kristallogr. 2005. B. 220. S. 563. <https://doi.org/10.1524/zkri.220.5.563.65076>
15. English N.J., Waldron C.J. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2015. V. 17. P. 12407. <https://doi.org/10.1039/c5cp00629e>
16. English N.J. // Crystals. 2021. V. 11. P. 1405. <https://doi.org/10.3390/cryst11111405>
17. Jain H., Nowick A. S. // Phys. Status Solidi. A. 1981. V. 67. P. 701. <https://doi.org/10.1002/pssa.2210670242>
18. Wegener J., Kanert O., Küchler R. et al. // Z. Naturforsch. A. 1994. V. 49. P. 1151. <https://doi.org/10.1515/zna-1994-1208>
19. Wegener J., Kanert O., Küchler R. et al. // Radiat. Eff. Defects Solids. 1995. V. 114. P. 277.
20. 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. III. ANISOTROPY OF ION TRANSPORT UNDER EXTERNALLY APPLIED ELECTRIC FIELDS

A. K. Ivanov-Schitz*

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

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

Abstract. The features of ion transfer in α -TeO₂ paratellurite crystals under conditions of an external constant electric field have been studied by the method of molecular dynamics. It is shown that the anisotropy of ion transport is more pronounced when the E field is applied along the c axis: at $E = 350$ kV/mm, diffusion increases by about 2 times for crystals with oxygen vacancies and 3 times for samples with additional interstitial oxygen atoms.

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ

УДК 538.951, 538.958, 544.623, 546.161

ИССЛЕДОВАНИЕ ФЛЮОРИТОВОГО ТВЕРДОГО РАСТВОРА
 $\text{Pb}_{0.5}\text{Cd}_{0.25}\text{Lu}_{0.25}\text{F}_{2.25}$ С КОНГРУЭНТНЫМ ХАРАКТЕРОМ ПЛАВЛЕНИЯ© 2025 г. И. И. Бучинская^{1,*}, М. В. Колдаева¹, Н. И. Сорокин¹,
А. Г. Куликов¹, Д. Н. Каримов¹¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Курчатовского комплекса кристаллографии
и фотоники НИЦ “Курчатовский институт”, Москва, Россия

*E-mail: buchinskayii@gmail.com

Поступила в редакцию 15.08.2024 г.

После доработки 15.09.2024 г.

Принята к публикации 17.09.2024 г.

Впервые исследованы оптические, механические и проводящие свойства кристаллической матрицы $\text{Pb}_{0.5}\text{Cd}_{0.25}\text{Lu}_{0.25}\text{F}_{2.25}$ в сравнении с кристаллами исходных однокомпонентных фторидов. Коротковолновая граница прозрачности трехкомпонентного смешанного кристалла определяется присутствием в его составе PbF_2 , ИК-граница закономерно сдвигается до 15 мкм за счет наличия в составе LuF_3 . Значение показателя преломления изученного твердого раствора $n = 1.6889$ на длине волны $\lambda = 0.6328$ мкм ниже, чем у кристалла PbF_2 , за счет введения в состав менее поляризуемых компонентов CdF_2 и LuF_3 . Для трехкомпонентного кристалла наблюдается существенное упрочнение, микротвердость $H_v = 2.5$ ГПа, что превышает значения твердости PbF_2 и CdF_2 практически на 40%. Электропроводность $\text{Pb}_{0.5}\text{Cd}_{0.25}\text{Lu}_{0.25}\text{F}_{2.25}$ σ_{dc} при 500 К составляет 5.5×10^{-5} См/см, что соответствует уровню проводимости твердых растворов $M_{1-x}\text{Lu}_x\text{F}_{2+x}$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$). Изученный многокомпонентный фторидный материал может являться перспективной кристаллической средой для различных фотонных приложений.

DOI: 10.31857/S0023476125010105, EDN: ISQRBO

ВВЕДЕНИЕ

Материалы на основе дифторидов металлов MF_2 ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}, \text{Cd}$) со структурой флюорита находят активное применение в различных областях науки и техники в качестве полифункциональных кристаллических элементов [1, 2], что обеспечивается легкостью получения объемных кристаллов MF_2 и их высокой изоморфной емкостью по отношению к ионам редкоземельных элементов (РЗЭ), прозрачностью в широком спектральном диапазоне, уникальными спектроскопическими характеристиками, химической стабильностью и другими. Практическое использование простых MF_2 часто сталкивается с ограничениями при дизайне оптических и лазерных систем, связанными с отсутствием вариабельности функциональных характеристик этих материалов [3], поэтому существенная модификация химического состава и переход к многокомпонентным концентрированным (двойным и тройным) твердым растворам на основе MF_2 являются эффективным путем для обеспечения многообразия физико-химических свойств флюоритовых кристаллических матриц и расширения круга доступных материалов с требуемыми эксплуатационными параметрами.

Однако, с одной стороны, применение твердых растворов позволяет существенно видоизменять свойства фторидам базисные характеристики, с другой — большинство твердых растворов плавится/затвердевает инконгруэнтно, что создает ограничения в получении химически однородного кристаллического материала. Инконгруэнтно затвердевающие кристаллы целесообразно выращивать из собственного расплава методами направленной кристаллизации с подпиткой, что создает технологические трудности. Поэтому особый интерес с точки зрения однородности химического состава и соответственно постоянства свойств представляют многокомпонентные составы, имеющие конгруэнтный характер плавления, которым отвечают экстремальные точки фазовых диаграмм — температурные минимумы, максимумы и седла на линиях или поверхностях ликвидуса и солидуса [4].

В последнее время наблюдается всплеск исследовательской активности в отношении кристаллических оптических матриц CdF_2 [5–7] и PbF_2 [8–10], а также оптической керамики и стекол с их участием. Несмотря на общепризнанную экологическую опасность фторидов свинца и кадмия, материалы на их основе обеспечивают высокие

значения плотности, показателей преломления и радиационной стойкости с сохранением характерного для фторидов MF_2 широкополосного окна прозрачности и изоморфной емкости. Кроме того, кристаллы PbF_2 и $Pb_{0.67}Cd_{0.33}F_2$ обладают высокой фтор-ионной проводимостью [11–13].

Поиск конгруэнтно-плавящихся составов в системах PbF_2 – CdF_2 – RF_3 ($R = Tb, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$) проводился ранее, в [14] методом направленной кристаллизации была получена серия кристаллов $(Pb_{1-y}Cd_y)_{1-x}R_xF_{2+x}$ и показано, что для образца $Pb_{0.5}Cd_{0.25}Lu_{0.25}F_{2.25}$ аксиальные коэффициенты распределения компонентов, оцененные методом рентгеновской спектрометрии, практически равны единице. Этот факт делает данный твердый раствор очень привлекательным для кристаллизации однородного материала расплавленными методами.

Возможности применения материала в качестве функциональной кристаллической матрицы во многом зависят не только от его оптических, но и от механических характеристик. Отметим, что для многокомпонентных фторидов механические свойства мало изучены. Поэтому цель настоящей работы — исследование ряда физических свойств кристалла $Pb_{0.5}Cd_{0.25}Lu_{0.25}F_{2.25}$ для оценки диапазона его функциональности и потенциала практического применения.

Особенности выращивания твердого раствора $Pb_{0.5}Cd_{0.25}Lu_{0.25}F_{2.25}$ методом спонтанной вертикальной направленной кристаллизации (Бриджмена–Стокбаргера) во фторирующей атмосфере описаны в [14].

На рис. 1а показан фрагмент поверхности ликвидуса тройной системы PbF_2 – CdF_2 – LuF_3 с областью флюоритового твердого раствора $Pb_{1-x-y}Cd_xLu_yF_{2+y}$ и температурами плавления

составов, отвечающих особым точкам. На нее схематически нанесены линии хода кристаллизации, полученные из термодинамико-топологического анализа [14].

Дальнейшие исследования проводили на образце, вырезанном вдоль оси роста и отполированном до оптического качества (рис. 1б).

ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ КРИСТАЛЛА РЕНТГЕНОВСКИМИ МЕТОДАМИ

Рентгенофазовый анализ (РФА) выполняли на порошковом дифрактометре Rigaku MiniFlex 600 (CuK_α -излучение) в диапазоне $2\theta = 10^\circ$ – 120° , параметр решетки твердого раствора уточняли полнопрофильным анализом по методу Le Bail [15] в пр. гр. $Fm\bar{3}m$ с использованием программы Jana2006 [16].

По результатам РФА исследуемый образец состава $Pb_{0.5}Cd_{0.25}Lu_{0.25}F_{2.25}$ является однофазным и имеет флюоритовую структуру. Дифрактограмма кристалла показана на рис. 2. Параметр решетки $a = 5.6928(2) \text{ \AA}$ постоянен по длине кристалла в пределах ошибки измерения. Параметр решетки кристалла занимает промежуточное положение между параметрами компонентов PbF_2 и CdF_2 , высокая плотность сохраняется за счет введения в состав тяжелого компонента LuF_3 .

Кубические кристаллы типа MF_2 (M – щелочноземельные металлы) легко кристаллизуются из расплава беззатравочным методом. Многочисленные эксперименты по выращиванию CaF_2 методом Бриджмена в тиглях с плоским дном (методика Государственного оптического института им. Вавилова) показали, что наблюдается тенденция к преимущественному ориентированию кристаллов в направлениях, близких к $\langle 110 \rangle$ [17].

Ориентацию исследуемой кристаллической пластины и определение степени ее структурного

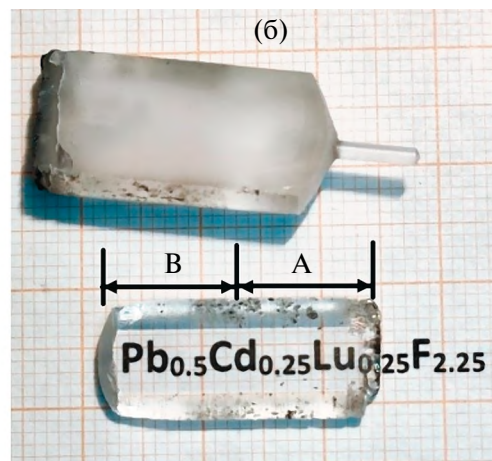
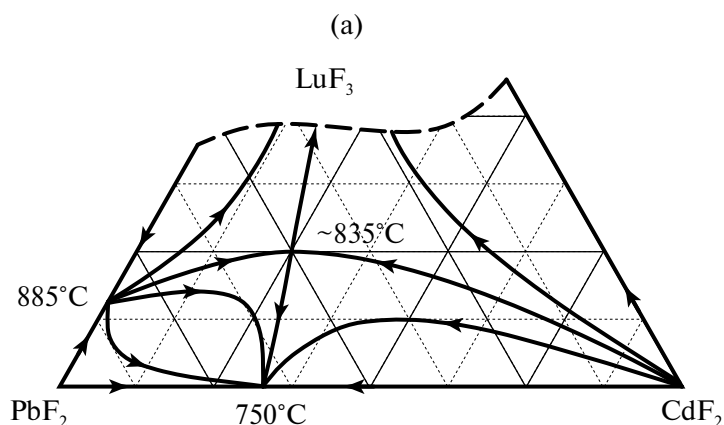


Рис. 1. Область твердого раствора с конгруэнтным характером плавления (седловинная точка) на концентрационном треугольнике PbF_2 – CdF_2 – LuF_3 (а). Стрелками схематически показан ход кристаллизационных линий на поверхности ликвидуса. Внешний вид кристаллической були $Pb_{0.5}Cd_{0.25}Lu_{0.25}F_{2.25}$ и пластины, отполированной для исследований (б).

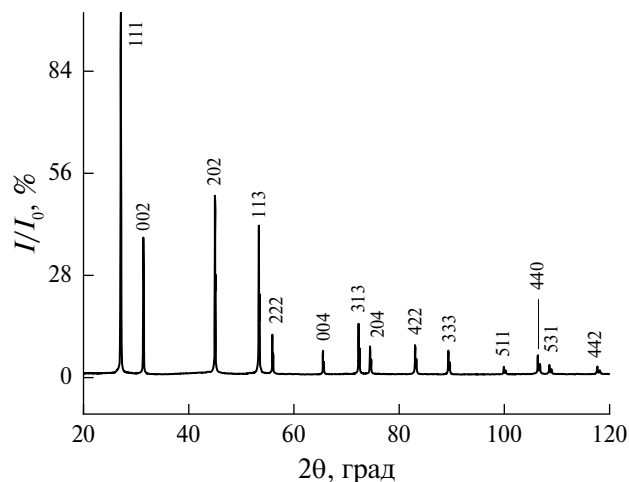


Рис. 2. Дифрактограмма порошка $\text{Pb}_{0.5}\text{Cd}_{0.25}\text{Lu}_{0.25}\text{F}_{2.25}$.

совершенства выполняли на трехкристальном дифрактометре ТРС-К, оснащенный молибденовой рентгеновской трубкой с длиной волны $\lambda = 0.70932 \text{ \AA}$ ($\text{MoK}_{\alpha 1}$ -излучение). Монохроматором служил высокосовершенный кристалл Si 220. После монохроматора устанавливали щелевую апертуру с варьируемым створом, ограничивающую область проекции рентгеновского пучка на образце. Размеры щелевой апертуры составляли 6.0×0.2 и 2.5×0.2 мм. Для регистрации дифрагированного рентгеновского излучения использовали точечный сцинтилляционный детектор Radicon SCSD-4.

Ориентационный анализ показал, что кристалл $\text{Pb}_{0.5}\text{Cd}_{0.25}\text{Lu}_{0.25}\text{F}_{2.25}$ рос в направлении под углом $\sim 12^\circ$ относительно оси $\langle 111 \rangle$. Исследуемая пластина имела ориентацию поверхности, близкую к кристаллографической плоскости $\{211\}$ (рис. 3а) с отклонением 2.5° относительно нормали.

Оценку структурного совершенства образца осуществляли по рефлексу 422 с углом Брэгга 16.89° (для $\text{MoK}_{\alpha 1}$ -излучения). Кривая дифракционного отражения имеет множество сателлитов, отвечающих мелкоблочной кристаллической структуре с угловой разориентацией в диапазоне 30–40 угл. мин (рис. 3б).

Для исследований выбирали однородно погасяющие ненапряженные участки кристалла (рис. 4).

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Микротвердость по Виккерсу H_V измеряли методом микроиндентирования стандартным способом на твердомере КВ-10 (Германия) в зависимости от прилагаемой нагрузки P . Индентирование проводилось группами по пять отпечатков с фиксированной нагрузкой P . Расстояние между отпечатками составляло 150–250 мкм в зависимости от нагрузки. Измеряли обе диагонали отпечатка (d_1 , d_2), микротвердость H_V рассчитывали по формуле [18]:

$$H_V [\text{кгс/мм}^2] = 1.854 P/d_m^2, \quad (1)$$

где $d_m = (d_1 + d_2)/2$. Далее все единицы измерения выражены в системе СИ.

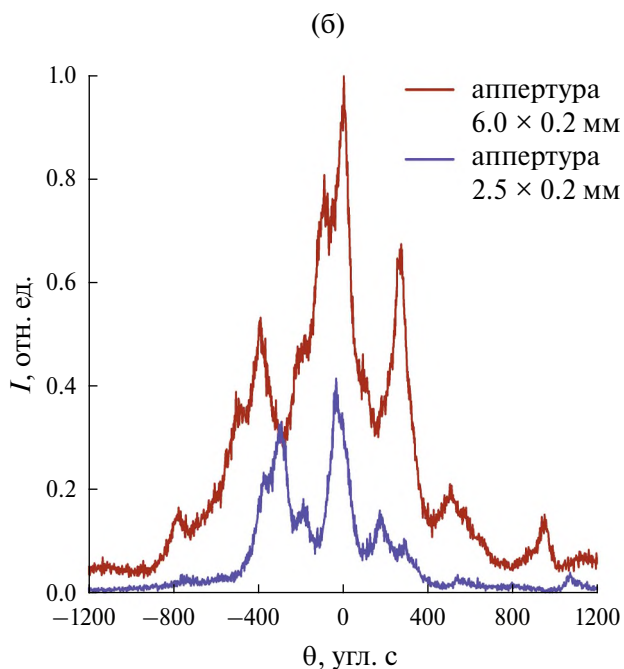
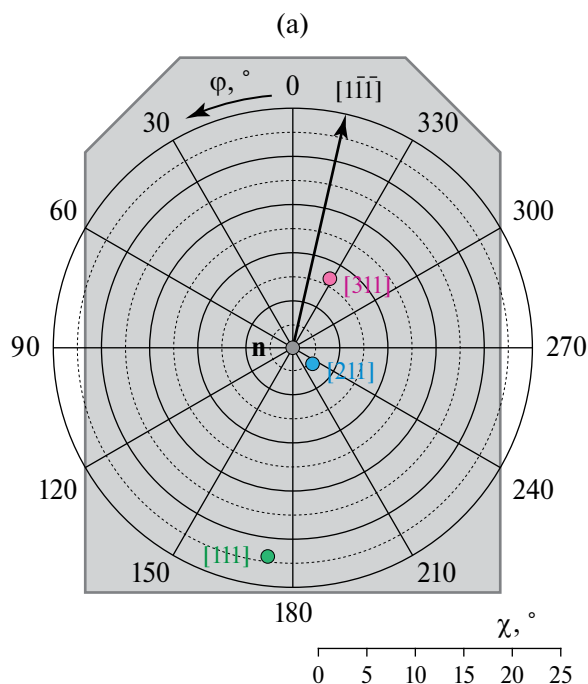


Рис. 3. Схема кристаллографических направлений относительно исследуемой кристаллической пластины (а). Кривые дифракционного отражения, полученные на рефлексе 422 (б).

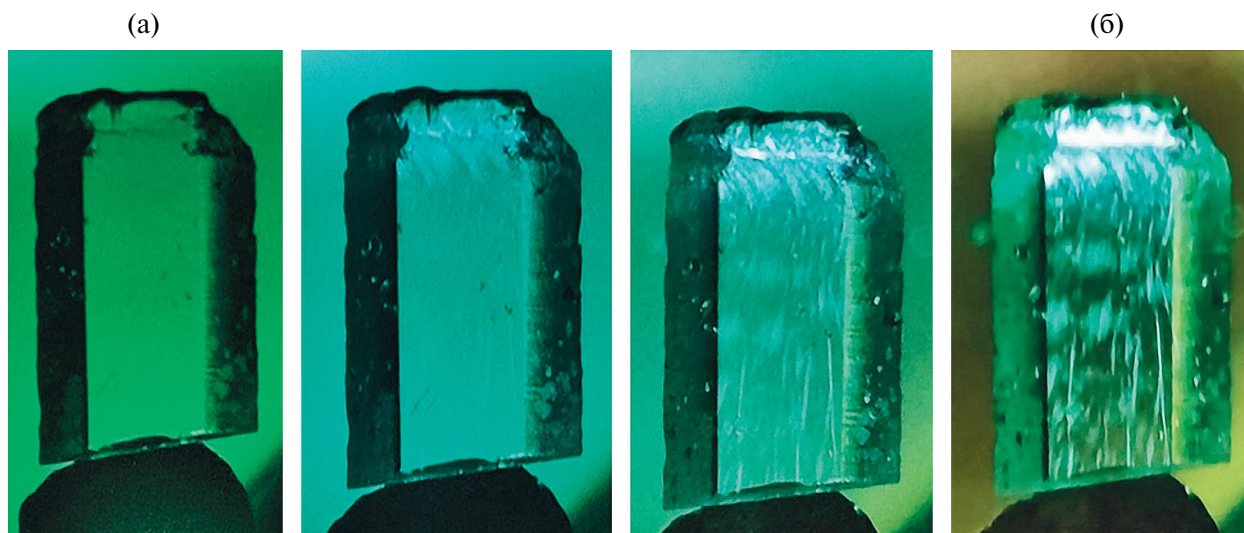


Рис. 4. Конометрические изображения образца в поляризованном свете. Угол между поляроидами изменяется от 0° (а) до 90° (б).

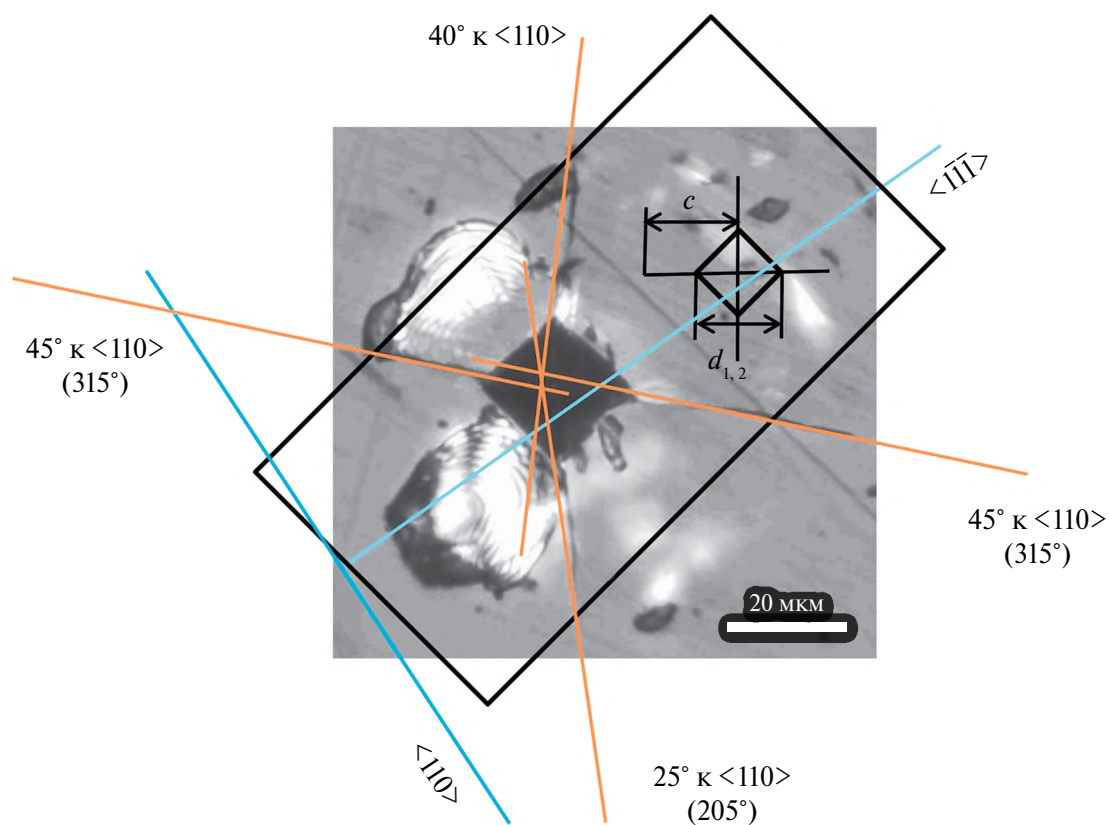


Рис. 5. Фотография отпечатка индентора при $P = 0.5$ Н и схематическое изображение измеряемых длин диагоналей d_1 , d_2 и трещин c .

На рис. 5 показаны характерный отпечаток, сделанный при $P = 0.5$ Н, и схема измеряемых величин. Можно видеть, что процесс индентирования сопровождается образованием трещин вокруг отпечатка. Ориентацию индентора относительно

поверхности образца для характеристики его трещиностойкости подбирали так, чтобы образуемые при индентировании трещины длиной c шли из углов отпечатка. Усреднение для зависимостей $H(P)$ и $c(P)$ проводили по пяти отпечаткам

и 20 трещинам соответственно. Эффективный модуль Юнга E , как и микротвердость H_B , измеряли методом инструментального индентирования [19] на нанотвердомере Наноскан 4D с пирамидой Берковича и усредняли также по пяти измерениям для каждой из нагрузок. Вязкость разрушения K_C рассчитывали по формуле для радиальных (полудисковых или полупенсовых) трещин вдоль ребер индентора [20]:

$$K_C = (0.016 \pm 0.004) \sqrt{E/H} (P/c^{3/2}). \quad (2)$$

Механофизические характеристики измеряли для сравнения в нижней (А) и верхней (В) частях образца (рис. 1б) (при условном разделении площади пластины пополам) при $P = 0.5$ Н по 20 отпечаткам в каждой зоне.

Механические свойства фторидов MF_2 и твердых растворов на их основе до настоящего времени систематически не изучены, за исключением кристаллов CaF_2 и BaF_2 , что вызвано их широким применением в оптической промышленности.

Твердость и вязкость разрушения кристаллов CaF_2 , исследованные методами нано- и микроиндентирования, определение модуля Юнга методом резонансной акустической спектроскопии представлены в [21]. Отмечается, что твердость по Кнупу и модуль Юнга в значительной степени зависят от ориентации кристалла CaF_2 , а твердость по Виккерсу и вязкость разрушения являются ориентационно-независимыми. При нагрузке $P = 200$ гс (1.96 Н) твердость по Виккерсу для кристалла CaF_2 составляет 1.98 ГПа, а вязкость разрушения — 0.7 МПа·м^{1/2}.

В [22] показано, что максимальное значение твердости CaF_2 по Виккерсу составляет 1.67 ГПа. Значение модуля Юнга, измеренного методом инструментального индентирования вдоль направления [111], — 89.6 ГПа, вязкость разрушения — 0.7 МПа·м^{1/2}. В [23] исследованы микротвердость и вязкость разрушения для монокристалла твердого раствора $Ca_{0.97}Yb_{0.03}F_{2.03}$. Его микротвердость увеличивается с введением примеси Yb^{3+} и составляет 2.95 ± 0.07 ГПа; вязкость разрушения — 0.45 ± 0.1 МПа м^{1/2}.

Микротвердость и вязкость разрушения для концентрационных серий флюоритовых твердых растворов на основе CaF_2 с $R = Tm, Ho$ [24] и на основе SrF_2 с $R = La, Nd, Sm, Gd, Ho, Er-Lu, Y$ [25] исследовали без привязки к кристаллографическим направлениям. В [24] приведена микротвердость для CaF_2 — 1.63 ± 0.03 ГПа. Введение ионов РЗЭ повышает значения микротвердости CaF_2 до 2.5 и 2.8 ГПа для $R = Tm$ и Ho соответственно, а величина вязкости разрушения практически не изменяется. В [25] микротвердость для SrF_2 составляет 1.5 ГПа, введение примеси РЗЭ нелинейно повышает это значение, самая высокая твердость

(4.3 ГПа) получена для предельных твердых растворов с $R = La, Nd$, и Gd . В [26] представлены результаты исследования микротвердости трехкомпонентного твердого раствора $Ca_{0.70}Sr_{0.24}Yb_{0.06}F_{2.06}$: 494 и 438 кгс/мм² (4.84 и 4.29 ГПа) для $P = 40$ и 50 гс (0.39 и 0.49 Н) соответственно.

В [27] исследована микротвердость кристаллов твердых растворов $Ca_{0.77}Sr_{0.07}La_{0.16}F_{2.16}$ и $Ca_{0.70}Sr_{0.11}Ce_{0.19}F_{2.19}$ и показано существенное упрочнение трехкомпонентных кристаллов в сравнении с одно- и двухкомпонентными.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что переход к многокомпонентным твердым растворам (легирование) сопровождается повышением твердости кристаллов и снижением их трещиностойкости.

Имеющиеся данные по микротвердости для кристаллов CdF_2 , PbF_2 и твердых растворов на их основе носят неоднозначный характер. Согласно [28] микротвердость по Виккерсу, измеренная на грани (111) для кристаллов CdF_2 и PbF_2 , составляет 1.53 и 1.33 ГПа соответственно, а согласно [29] для изовалентного твердого раствора $Pb_{0.67}Cd_{0.33}F_2$ ~1.47 ГПа. Это значение является промежуточным, но оно, возможно, занижено, так как измерения проводили на образце произвольной ориентации, тогда как имеется ориентационная зависимость микротвердости (плоскость (111) в структуре флюорита является плотноупакованной и наиболее твердой).

В настоящей работе исследования микротвердости и модуля Юнга выполнены для пластины $Pb_{0.5}Cd_{0.25}Lu_{0.25}F_{2.25}$ с ориентацией поверхности, близкой к плоскости (211) (рис. 4а). При индентировании пирамидой Виккерса было обнаружено, что около отпечатка образуются кристаллографически ориентированные трещины. Поэтому рабочую поверхность образца доворачивали относительно индентора так, чтобы трещины выходили строго из вершин отпечатка. В данном случае угол между диагональю отпечатка индентора и длинным ребром образца составлял ~45° (рис. 5).

На рис. 6а треугольными значками показана зависимость микротвердости по Виккерсу H_V от нагрузки $P = 0.5$ Н. В качестве относительной погрешности уставлено усредненное стандартное отклонение $\pm 3.5\%$, характерное для большинства измерений. Диапазон стандартных отклонений для каждой из выборок составлял $\pm 5\%$. Круглыми символами на рис. 6а обозначена зависимость микротвердости, измеренной методом инструментального индентирования трехгранной пирамидой Берковича. Особенность этого метода состоит в том, что микротвердость H_B и эффективный модуль Юнга E определяют по кривым глубины проникновения индентора от нагрузки в процессе индентирования (метод Оливера–Фарра) [19]. При статистической

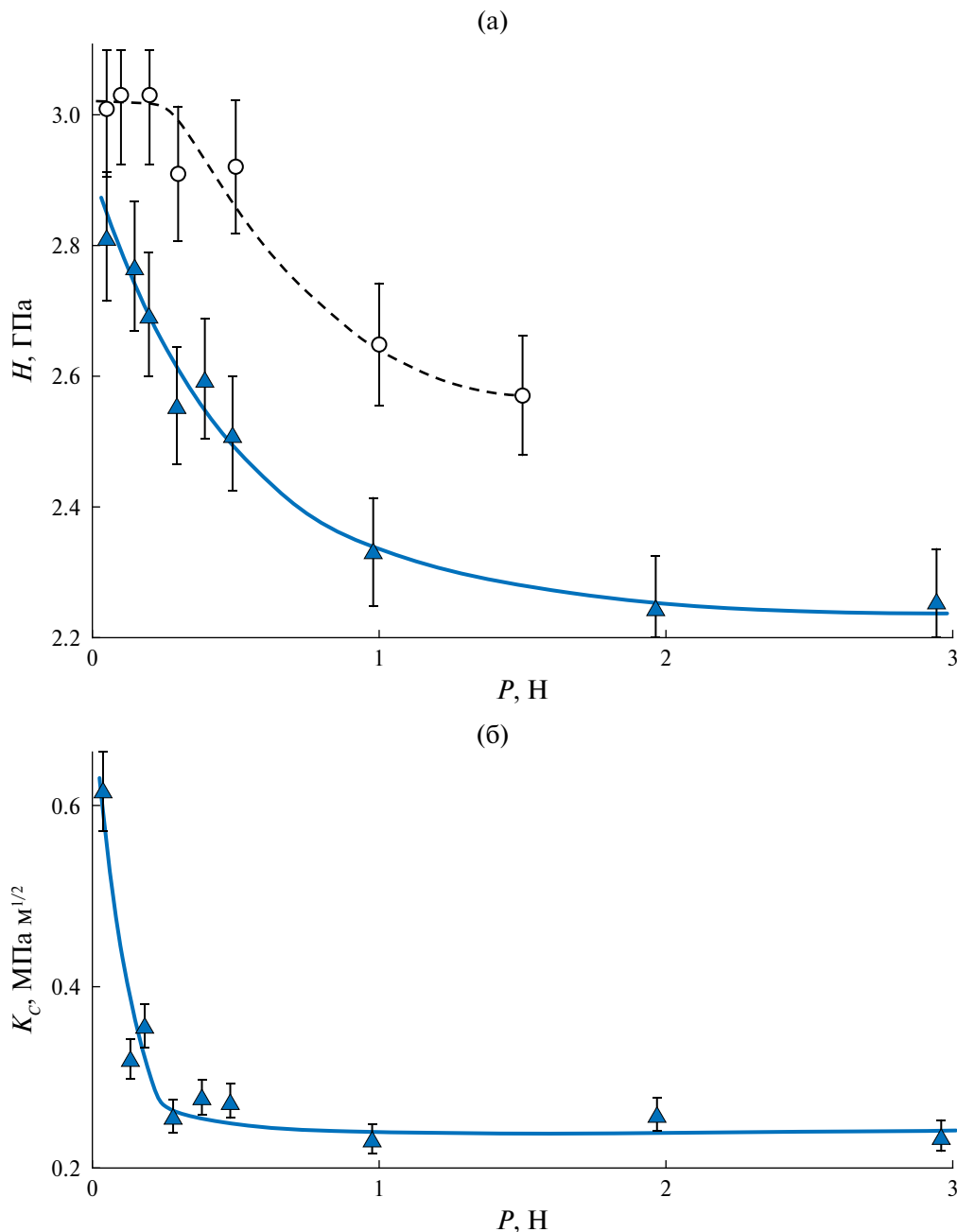


Рис. 6. Зависимости микротвердости (а) и коэффициента вязкости разрушения (б) от нагрузки на индентор. Треугольные символы — микротвердость по Виккерсу, круглые — измерение методом инструментального индентирования пирамидой Берковича.

обработке исключены результаты, где отпечатки формировались с трещинами. Видимо, поэтому во всем диапазоне нагрузок значения H_B превышают значения микротвердости H_V . Диапазон нагрузок индентирования для измерений H_B меньше, чем для H_V , поскольку становится невозможным провести индентирование без образования трещин. Кроме того, более сильное падение значений твердости H_V с ростом нагрузки также может быть связано с более активным трещинообразованием.

При индентировании пирамидой Виккерса образуются развитые полупенсовые трещины, выходящие на поверхности образца из углов отпечатка. Измеряя их длину $c(P)$, микротвердость $H(P)$ и $E(P)$ по формуле (2), рассчитывали коэффициент вязкости разрушения (K_C), характеризующий трещиностойкость кристалла (рис. 6б). Видно, что начиная с $P = 0.3$ Н величина K_C перестает зависеть от нагрузки, достигая среднего в интервале $0.3 < P < 3$ Н значения 0.257 ± 0.017 МПа·м^{1/2}.

Таблица 1. Микротвердость по Виккерсу H_V , длина трещин c , модуль Юнга E и вязкость разрушения K_{IC} , измеренные при $P = 0.5$ Н для участков образца А и В (рис. 16)

	H_V , ГПа	c , мкм	E , ГПа	K_{IC} , МПа м ^{1/2}
Среднее А	2.511	30.95	90.65	0.277
Среднее В	2.490	29.49	92.83	0.296
(В–А)/А, %	–3.95	–4.72	2.40	6.86
Стандартное отклонение σ_A	0.087	3.77	2.37	
Относительное отклонение σ_A , %	3.46	12.18	2.61	

При меньших нагрузках выполняется условие $c/a < 2.5$ ($a = d/2$), что дает завышенные значения K_{IC} .

Достаточно большой разброс значений микротвердости обусловлен, возможно, не только хрупким разрушением кристалла в процессе индентирования, но и структурным несовершенством образца. Тем более, что стандартные отклонения значений H_V и H_B в среднем одинаковы и практически не зависят от нагрузки, хотя измеряются разными способами – исключая образование трещин в первом случае и с формированием развитых трещин во втором. В табл. 1 приведены результаты сравнительных измерений механических характеристик в областях А и В в разных частях образца, при $P = 0.5$ Н по 20 отпечаткам в каждой зоне А и В. Эти области образца различаются по своему совершенству. Как видно в поляризованном свете (рис. 4), область В содержит больше напряженных участков. Очевидно, что, несмотря на различия областей кристалла, величина микротвердости по Виккерсу $H_V = 2.5$ ГПа получена с хорошей повторяемостью для разных частей пластины. Эффективный модуль Юнга $E = 91.7$ ГПа. Разница средних значений всех механических характеристик в областях А и В не превышает стандартного отклонения, что говорит о высокой однородности образца.

Как показано выше, введение редкоземельной примеси в CaF_2 сопровождается ростом микротвердости, с одной стороны, и падением трещиностойкости, с другой. Есть основания полагать, что эта тенденция наблюдается и в случае кристалла $\text{Pb}_{0.5}\text{Cd}_{0.25}\text{Lu}_{0.25}\text{F}_{2.25}$. Образование гетеровалентного твердого раствора на основе флюорита сопровождается кластеризацией с повышением плотности упаковки структуры [30]. Очевидно, поэтому наблюдается упрочнение кристалла с одновременным повышением его хрупкости (снижением трещиностойкости).

Таким образом, изученный кристалл можно отнести к группе твердых материалов, склонных к хрупкому разрушению.

Таблица 2. Параметр решетки a , рентгеновская плотность ρ_x и показатель преломления n для некоторых фторидных кристаллов со структурой флюорита

Состав кристалла	a , Å	ρ_x , г/см ³	n при $\lambda = 0.6328$ мкм
$\text{Pb}_{0.5}\text{Cd}_{0.25}\text{Lu}_{0.25}\text{F}_{2.25}$	5.6928(2)	7.85	1.6889
$\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$	5.7317(3)	7.52	1.7049 [31]
PbF_2	5.939(4)	7.77	1.7611 [31]
CdF_2	5.388(2)	6.38	1.5726 [32]

ОПТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Показатель преломления n кристалла $\text{Pb}_{0.5}\text{Cd}_{0.25}\text{Lu}_{0.25}\text{F}_{2.25}$ измеряли на длине волны $\lambda = 0.6328$ мкм при $T = 293$ К на приборе Prism Coupler System Metricon 2010/М (Metricon Corp., США). Методика измерений детально описана в [31].

Значение показателя преломления изученного твердого раствора ниже, чем у чистой матрицы PbF_2 , за счет введения в состав менее поляризуемых компонентов CdF_2 и LuF_3 , благодаря чему он занимает промежуточное положение между PbF_2 и CdF_2 (табл. 2).

Спектры пропускания регистрировали с помощью спектрофотометра Cary-5000 (Agilent Technologies) и ИК-фурье-спектрометра FTIR-8100 (Shimadzu) при комнатной температуре в диапазоне длин волн $\lambda = 0.2$ –15 мкм.

Спектры пропускания образца $\text{Pb}_{0.5}\text{Cd}_{0.25}\text{Lu}_{0.25}\text{F}_{2.25}$ и ряда кристаллов на основе PbF_2 и CdF_2 [17] для сравнения приведены на рис. 7. Номинально чистый образец PbF_2 (кривая 3) прозрачен в диапазоне от 0.24 до 14 мкм, что соответствует данным [33–36].

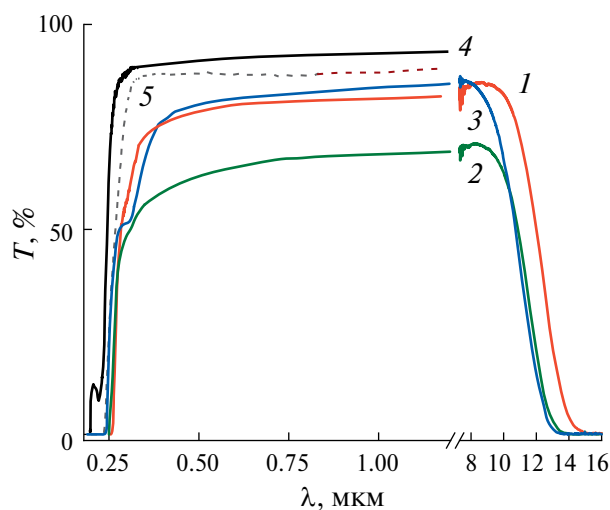


Рис. 7. Спектры пропускания кристаллов $\text{Pb}_{0.5}\text{Cd}_{0.25}\text{Lu}_{0.25}\text{F}_{2.25}$ (1), $\text{Pb}_{0.621}\text{Cd}_{0.3}\text{Sr}_{0.079}\text{F}_2$ (2), PbF_2 (3), $\text{Cd}_{0.9}\text{Lu}_{0.1}\text{F}_{2.1}$ (4) и CdF_2 (5). Толщина образцов 2 мм.

Фторид кадмия (кривая 4) из представленных объектов является самым прозрачным в коротковолновом диапазоне вплоть до 0.2 мкм. Наблюдаемое селективное поглощение в области 0.22 мкм связано с присутствием в этих кристаллах ионов Pb^{2+} [37]. Введение в состав матрицы CdF_2 ионов Lu^{3+} существенно сдвигает границу пропускания в красную область спектра (кривая 5). Низкий уровень пропускания образцов 1–3 связан с их оптической обработкой в условиях разной влажности для гидролизующихся фторидных кристаллов. Дополнительное наблюдаемое поглощение в области 0.3 мкм связано с неконтролируемым содержанием ионов Ce^{3+} [35].

Граница пропускания кристалла $Pb_{0.5}Cd_{0.25}Lu_{0.25}F_{2.25}$ (кривая 1) в УФ-диапазоне определяется наличием в его составе PbF_2 и практически совпадает с оптическими данными для кристаллов $Pb_{0.621}Cd_{0.3}Sr_{0.079}F_2$ (кривая 2) и $Cd_{0.9}Lu_{0.1}F_{2.1}$ (кривая 5). Присутствие PbF_2 в составе многокомпонентных матриц приводит к незначительному красному сдвигу коротковолновой границы пропускания [36]. Граница пропускания изученного кристалла в ИК-области спектра закономерно сдвигается в длинноволновую сторону (до 15 мкм) за счет наличия в составе тяжелого LuF_3 .

ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА

Электропроводность на постоянном токе (direct current) измеряли методом импедансной спектроскопии. Образец твердого раствора $Pb_{0.5}Cd_{0.25}Lu_{0.25}F_{2.25}$ представлял собой прямоугольный параллелепипед $2 \times 5 \times 5$ мм, наименьшее ребро которого направлено вдоль оси роста кристалла. Электрофизические измерения образца проводили в двух взаимно перпендикулярных направлениях: вдоль и поперек оси роста кристалла. Для этого на рабочие поверхности образца наносили инертные электроды (серебряная паста Leitsilber). Измерения комплексного импеданса $Z^*(\omega) = Z' + iZ''$ (i – мнимая единица) электрохимической системы $Ag|кристалл|Ag$ выполняли в диапазонах частот $5–5 \times 10^5$ Гц и сопротивлений $1–10^7$ Ом (импедансметр Tesla BM–507) в вакууме ~ 1 Па в интервале температур 378–818 К в режиме охлаждения. Относительная погрешность измерений $Z^*(\omega)$ не превышала 5%. Методика импедансных измерений подробно описана в [38].

Объемное сопротивление R_{crys} кристалла находили из частотных зависимостей комплексного импеданса электрохимических ячеек $Ag|Pb_{0.5}Cd_{0.25}Lu_{0.25}F_{2.25}|Ag$ по пересечению годографа импеданса с осью активных сопротивлений. Удельную электропроводность σ_{dc} рассчитывали по формуле

$$\sigma_{dc} = h/(R_{crys}S), \quad (3)$$

где h – толщина образца, S – площадь электродов.

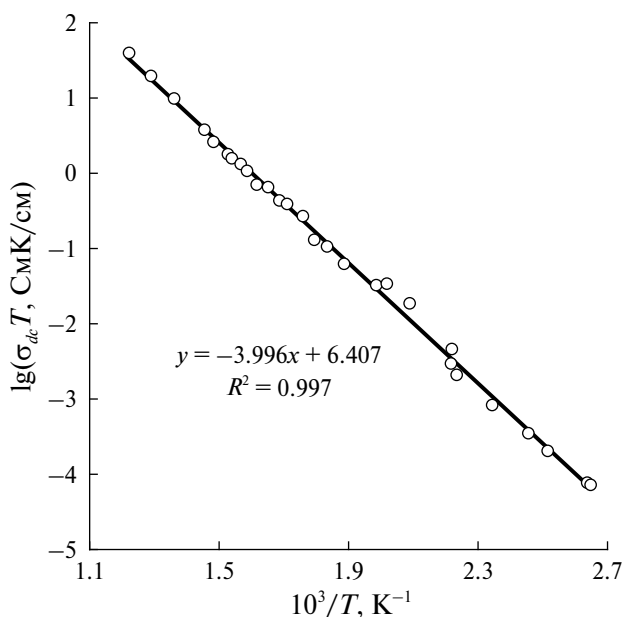


Рис. 8. Температурная зависимость ионной проводимости кристалла твердого раствора $Pb_{0.5}Cd_{0.25}Lu_{0.25}F_{2.25}$; кружки – эксперимент, прямая – аппроксимация экспериментальных данных линейным уравнением ($x = 10^3/T$, $y = \lg(\sigma_{dc} T)$, R – коэффициент корреляции).

Как сказано выше, флюоритовые твердые растворы на основе PbF_2 обладают фтор-ионной проводимостью. Значения ионной проводимости, измеренные вдоль и поперек оси роста кристалла, совпадают между собой, поэтому в дальнейшем кондуктометрические данные обрабатывали совместно. Обобщенная температурная зависимость ионной проводимости $\sigma_{dc}(T)$ для флюоритового твердого раствора $Pb_{0.5}Cd_{0.25}Lu_{0.25}F_{2.25}$ приведена на рис. 8. Зависимость $\sigma_{dc}(T)$ не имеет каких-либо особенностей, в исследованном интервале температур 378–818 К величина σ_{dc} увеличивается от 2.0×10^{-7} до 4.9×10^{-2} См/см (в 2.5×10^5 раз).

Температурную зависимость проводимости обрабатывали в соответствии с уравнением Аррениуса–Френкеля:

$$\sigma_{dc} T = A \exp(-\Delta H_a/kT), \quad (4)$$

где A – предэкспоненциальный множитель электропроводности и ΔH_a – энтальпия активации ионного переноса. Экспериментальные данные удовлетворяют уравнению Аррениуса–Френкеля с параметрами подгонки $A = 2.55 \times 10^6$ СмК/см и $\Delta H_a = 0.791 \pm 0.005$ эВ соответственно. Величина σ_{dc} при 500 К составляет 5.5×10^{-5} См/см.

При внедрении примеси LuF_3 избыточные анионы фтора локализуются в междоузельных позициях флюоритовых матриц PbF_2 и CdF_2 в соответствии с квазихимической реакцией



Таблица 3. Вид образца, метод получения и ионная проводимость флюоритовых твердых растворов на основе MF_2 ($M = Ca, Sr, Ba, Cd, Pb$) и LuF_3

Состав/вид образца	Метод получения	σ_{dc} , См/см $T = 500$ К	ΔH_o , эВ	Литература
$Pb_{0.5}Cd_{0.25}Lu_{0.25}F_{2.25}$ монокристалл	Направленная кристаллизация расплава	5.5×10^{-5}	0.79	Настоящая работа
β - PbF_2 монокристалл		2.5×10^{-4}	0.66	[40]
		3.5×10^{-4}	0.72	[41, 42]
		3.5×10^{-4}	1.05	[43]
		8.6×10^{-5}	1.04	[44]
$Pb_{0.9}Lu_{0.1}F_{2.1}$ поликристалл	Сплавление	3.3×10^{-3}	0.42	[41]
$Cd_{0.83}Lu_{0.17}F_{2.17}$ монокристалл	Направленная кристаллизация расплава	8.0×10^{-5}	0.64	[45]
$Ca_{0.75}Lu_{0.25}F_{2.25}$ монокристалл		9.5×10^{-8}	0.91	[9, 46]
$Sr_{0.75}Lu_{0.25}F_{2.25}$ монокристалл		3.4×10^{-8}	1.08	[47]
$Ba_{0.85}Lu_{0.15}F_{2.15}$ монокристалл		2.2×10^{-5}	0.75	[48]

Обозначение дефектов приводится в символах Крёгера–Винка [39].

Средняя величина потенциальных барьеров, равная 0.79 эВ, в $Pb_{0.5}Cd_{0.25}Lu_{0.25}F_{2.25}$ для междоузельных ионов F_i' , принимающих участие в процессе ионного переноса, выше аналогичной характеристики для флюоритовых твердых растворов $Pb_{1-x}Lu_xF_{2+x}$, $Cd_{1-x}Lu_xF_{2+x}$, но сравнима или ниже для твердых растворов $M_{1-x}Lu_xF_{2+x}$ ($M = Ca, Sr, Ba$) (табл. 3).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые проведена комплексная характеристика многокомпонентного конгруэнтно плавящегося твердого раствора $Pb_{0.5}Cd_{0.25}Lu_{0.25}F_{2.25}$. Кристалл представляет собой прочный, высокоплотный и высокопреломляющий оптический материал с широким окном прозрачности. Поиск, синтез и изучение многокомпонентных фторидных материалов переменного состава определяют направление для дальнейшего расширения и изменения диапазона физических свойств под конкретные прикладные задачи.

Авторы выражают благодарность А.Г. Савельеву и Б.В. Набатову за помощь в получении экспериментальных данных, а также Е.А. Петриж за участие в обсуждении результатов.

Работа выполнена в рамках государственного задания НИЦ «Курчатовский институт» с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Структурная диагностика материалов» Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ «Курчатовский институт».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mouchovski J. T., Temelkov K. A., Vuchkov N. K. // Prog. Cryst. Growth Characteriz. Mater. 2011. V. 57. P. 1. <https://doi.org/10.1016/J.PCRYSGROW.2010.09.003>
2. Fedorov P. P., Osiko V. V. // Bulk Crystal Growth of Electronic, Optical and Optoelectronic Materials / Eds. Capper P. Hoboken; NJ; USA: John Wiley Sons, Ltd. 2005. P. 339. <https://doi.org/10.1002/9780470012086.ch11>
3. Каримов Д. Н., Комарькова О. Н., Сорокин Н. И. и др. // Кристаллография. 2010. Т. 55. № 3. С. 556. <https://doi.org/10.1134/S1063774510030247>
4. Федоров П. П., Бучинская И. И. // Успехи химии. 2012. Т. 81. № 1. С. 1. <https://doi.org/10.1070/RC2012v081n01ABEH004207>
5. Bordj S., Satha H., Barros A. et al. // Opt. Mater. 2021. V. 118. P. 111249. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111249>
6. Boubekri H., Fartas R., Diaf M. et al. // Luminescence. 2024. V. 39. № 4. P. e4719. <https://doi.org/10.1002/bio.4719>
7. Cheddadi A., Fartas R., Diaf M., Boubekri H. // J. Luminescence. 2024. V. 265. P. 120237. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2023.120237>
8. Tan J., Zhang P., Li Z., Chen Z. // Infrared Phys. Technol. 2024. V. 140. P. 105391. <https://doi.org/10.1016/j.infrared.2024.105391>
9. Wang Y., Jiang C., Zhang P. et al. // J. Luminescence. 2019. V. 212. P. 160. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.04.038>
10. Huang X., Wang Y., Peixiong Z. et al. // J. Alloys Compd. 2019. V. 811. P. 152027. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152027>

11. Кавун В.Я., Слободюк А.В., Гончарук В.К., Лукиянчук Г.Д. // Вестн. ДВО РАН. 2009. № 2. С. 117.
12. Сорокин Н.И. // ФТТ. 2015. Т. 57. № 7. С. 1325.
13. Trnovcova V., Fedorov P.P., Ozvoldova M. et al. // J. Optoelectron. Adv. Mater. 2003. V. 5. P. 627.
14. Бучинская И.И., Федоров П.П. // Кристаллография. 2024. Т. 69. № 2. С. 353.
<https://doi.org/10.31857/S0023476124020194>
15. Le Bail A. // Powder Diffraction. 2005. V. 20. P. 316.
<https://doi.org/10.1154/1.2135315>
16. Petříček V., Dušek M., Palatinus L. // Z. Kristallogr. Cryst. Mater. 2014. B. 229. № 5. S. 345.
<https://doi.org/10.1515/zkri-2014-1737>
17. Senguttuvan N., Aoshima M., Sumiya K., Ishibashi H. // J. Cryst. Growth. 2005. V. 280. P. 462.
<https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2005.03.085>
18. Mott B.W. Micro-Indentation Hardness Testing. London, UK: Butterworths Scientific Publications, 1956.
19. Oliver W.C., Pharr G.M. // J. Mater. Res. 2004. V. 19. № 1. P. 3.
20. Anstis G.R., Chantikul P., Lawn B.R., Marshall D.B. // J. Am. Ceram. Soc. 1981. V. 64. P. 533.
21. Ladison J.L., Price J.J., Helfinstine J.D., Rosch W.R. // Proc. SPIE. Optical Microlithography XVIII. 2005. V. 5754. P. 1329.
22. Chen M., Jiang W., Cheng J., Chu X. // Solid State Phenomena. 2011. V. 175. P. 77.
23. Akchurin M.Sh., Basiev T.T., Demidenko A.A. et al. // Opt. Mater. 2013. V. 35. № 3. P. 444.
24. Ляпин А.А. // Спектрально-люминесцентные свойства монокристаллов и керамики $\text{CaF}_2:\text{Tm}$, $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ и их применение в лазерной физике. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Саранск: ФГБОУ ВПО Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва, 2014. 142с.
25. Грязнов М.Ю., Шотин С.В., Чувильдеев В.Н. и др. // Кристаллография. 2012. Т. 57. № 1. С. 151.
26. Кузнецов С.В. // Синтез монокристаллов и нанопорошков твердых растворов фторидов щелочно-земельных и редкоземельных металлов для фотоники. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МИТХТ, 2007. 206 с.
27. Каримов Д.Н., Бучинская И.И., Сорокин Н.И. и др. // Кристаллография. 2019. Т. 64. № 5. С. 831.
<https://doi.org/10.1134/S0023476119050102>
28. Kishan Rao K., Sirdeshmukh D.B. // Bull. Mater. Sci. 1983. V. 5. P. 449.
29. Buchinskaya I.I., Fedorov P.P., Sobolev B.P. // Proc. SPIE 3178, Solid State Crystals: Growth and Characterization. 1997. V. 3178. P. 59.
<https://doi.org/10.1117/12.280705>
30. Sobolev B.P. // Crystallography Reports. 2012. V. 57. № 3. P. 434.
<https://doi.org/10.1134/S1063774512030194>
31. Buchinskaya I.I., Goryachuk I.O., Sorokin N.I. et al. // Condens. Matter. 2023. V. 8. P. 73.
<https://doi.org/10.3390/condmat8030073>
32. Krukowska-Fulde B., Niemyski T. // J. Cryst. Growth. 1967. V. 1. № 4. P. 183.
[https://doi.org/10.1016/0022-0248\(67\)90051-6](https://doi.org/10.1016/0022-0248(67)90051-6)
33. Guo-Hao Ren, Dingzhong Shen, Shaohua Wang, Zhiwen Yin // J. Cryst. Growth. 2002. V. 243. P. 539.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0248\(02\)01579-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0248(02)01579-8)
34. Guo-Hao Ren, Ding-Zhong Shen, Shao-Hua Wang, Zhi-Wen Yin // Chinese Phys. Lett. 2001. V. 18. № 7. P. 976.
<http://dx.doi.org/10.1088/0256-307X/18/7/344>
35. Ren G., Qun D., Li Z., Shen D. // J. Cryst. Growth. 2003. V. 247. № 1–2. P. 141.
[http://dx.doi.org/10.1016/s0022-0248\(02\)01952-8B](http://dx.doi.org/10.1016/s0022-0248(02)01952-8B)
36. Воронкова Е.М., Гречушников Б.Н., Дистлер Г.И., Петров И.П. Оптические материалы для инфракрасной техники: Справочник. М.: Наука, 1965. 336 с.
37. Kosacki I., Langer J.M. // Phys. Rev. B. 1986. V. 33. P. 5972(R).
<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.33.5972>
38. Сорокин Н.И., Каримов Д.Н., Бучинская И.И. // Электрохимия. 2021. Т. 57. № 8. С. 465.
<https://doi.org/10.31857/S0424857021070136>
39. Kroger F.A., Vink H.J. // Solid State Physics / Eds. Seitz F., Turnbull D. N.Y.: Academic Press, 1956. V. 3. P. 307.
40. Bonne R.W., Schoonman J. // Solid State Commun. 1976. V. 18. P. 1005.
41. Сорокин Н.И., Федоров П.П., Соболев Б.П. // Неорган. матер. 1997. Т. 33. № 1. С. 5.
42. Popov P.A., Sidorov A.A., Kul'chenkov E.A. et al. // Ionics. 2016. V. 23. № 1. P. 223.
<https://doi.org/10.1007/s11581-016-1802-2>
43. Мурин И.В., Глузов А.В., Глузов О.В. // Электрохимия. 1979. Т. 15. № 8. С. 1119.
44. Bonne R.W., Schoonman J. // J. Electrochem. Soc. 1977. V. 124. P. 28.
45. Сорокин Н.И., Федоров П.П., Иванов-Шиц А.К., Соболев Б.П. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 5. С. 1537.
46. Ivanov-Shits A.K., Sorokin N.I., Fedorov P.P., Sobolev B.P. // Solid State Ionics. 1990. V. 37. P. 125.
47. Ivanov-Shits A.K., Sorokin N.I., Fedorov P.P., Sobolev B.P. // Solid State Ionics. 1989. V. 31. P. 253.
48. Ivanov-Shits A.K., Sorokin N.I., Fedorov P.P., Sobolev B.P. // Solid State Ionics. 1989. V. 31. P. 269.

STUDY OF $\text{Pb}_{0.5}\text{Cd}_{0.25}\text{Lu}_{0.25}\text{F}_{2.25}$ FLUORITE SOLID SOLUTION WITH CONGRUENT MELTING NATURE

I. I. Buchinskaya*, M. V. Koldaeva, N. I. Sorokin, A. G. Kulikov, D. N. Karimov

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

**E-mail: buchinskayii@gmail.com*

Abstract. For the first time, the optical, mechanical and conductive properties of the $\text{Pb}_{0.5}\text{Cd}_{0.25}\text{Lu}_{0.25}\text{F}_{2.25}$ crystalline matrix were studied in comparison with the crystals of the initial single-component fluorides. The short-wavelength transparency boundary of the three-component mixed crystal is determined by the presence of PbF_2 in its composition, the IR boundary is naturally shifted up to $15\text{ }\mu\text{m}$ due to the presence of LuF_3 in the composition. The refractive index of the studied solid solution $n = 1.6889$ on the $\lambda = 0.6328\text{ }\mu\text{m}$ wavelength is lower than that of the PbF_2 crystal due to the introduction of less polarizable components CdF_2 and LuF_3 . For the three-component crystal, significant strengthening is observed, the microhardness $H_V = 2.5\text{ GPa}$, which exceeds the hardness values of PbF_2 and CdF_2 by almost 40%. The electrical conductivity of $\text{Pb}_{0.5}\text{Cd}_{0.25}\text{Lu}_{0.25}\text{F}_{2.25}\text{ s}_{\text{dc}}$ at 500 K is $5.5 \times 10^{-5}\text{ S/cm}$, which corresponds to the conductivity level of solid solutions $M_{1-x}\text{Lu}_x\text{F}_{2+x}$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$). The studied multicomponent fluoride material can be a promising crystalline medium for various photonic applications.

УДК 538.9

КРИСТАЛЛЫ ГИДРОСУЛЬФАТФОСФАТОВ ЦЕЗИЯ: ПРОВОДИМОСТЬ И РЕАЛЬНАЯ СТРУКТУРА ПРИ ПОВЫШЕНИИ ТЕМПЕРАТУРЫ

© 2025 г. Р. В. Гайнутдинов¹, А. Л. Толстихина^{1,*}, И. П. Макарова¹,
С. Леесмент², В. А. Коморников¹

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

²ООО “Ксиллект”, Москва, Россия

*E-mail: alla@crys.ras.ru

Поступила в редакцию 13.11.2024 г.

После доработки 13.11.2024 г.

Принята к публикации 18.11.2024 г.

Методом проводящей атомно-силовой микроскопии выполнены исследования кристаллов-суперпротоников $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ и $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$ при повышении температуры. Измерены локальные вольт-амперные характеристики, зарегистрировано увеличение проводимости при 413–453 К для $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ и $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$ на 2 и 3 порядка соответственно. Показаны различия проводящих характеристик кристаллов разного состава в окрестности фазового перехода. Получена информация о топографических и электрических особенностях кристаллических фаз до и после воздействия температуры и электрических полей. Проведена оценка влияния внешних факторов на стабильность микроструктуры поверхности. Обсуждаются возможные механизмы структурно-фазовых превращений изоструктурных соединений с различным соотношением сульфатных и фосфатных групп.

DOI: 10.31857/S0023476125010119, EDN: ISMTJY

ВВЕДЕНИЕ

Кристаллы гидросульфата цезия CsHSO_4 (CHS) и дигидрофосфата цезия CsH_2PO_4 (CDP) активно исследуются в связи с перспективами их использования в электрохимических устройствах, в том числе топливных элементах, обеспечивающих прямое преобразование химической энергии в электрическую в области температур 300–500 К [1–9]. Несмотря на накопленный экспериментальный материал для большого числа кристаллов-суперпротоников, до сих пор имеются существенные разногласия в интерпретации связи структуры и свойств суперпротонных фаз, в том числе для сложных соединений гидросульфатфосфатов цезия.

Эффект аномально высокой проводимости у смешанных соединений системы CsHSO_4 – CsH_2PO_4 был объяснен, например, удалением кристаллизационной воды [10, 11]. Согласно [10, 11] у соединения $\beta\text{-Cs}_3(\text{HSO}_4)_2[\text{H}_{2-x}(\text{P}_{1-x}\text{S}_x)\text{O}_4]$ ($x \sim 0.5$) отсутствует суперпротонная проводящая фаза как таковая, а наблюдаемый при 398 К эндотермический эффект обусловлен исключительно процессами дегидратации, которые происходят на поверхности кристалла и способствуют высокой протонной проводимости выше этой температуры.

Следует упомянуть, что в [12] аномалии поверхностной проводимости в CHS при некоторой характерной температуре 395 К связывали с фазовыми переходами в поверхностных слоях, но не с адсорбцией ($T > 373$ К) и десорбцией ($T \approx 373$ К) воды на поверхности кристалла.

По данным рентгеновской порошковой дифрактометрии переход из низкотемпературной в высокотемпературную проводящую фазу в $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ при 411 К и $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$ при 409 К происходит через разделение на составляющие фазы, по своим параметрам сходные с CHS и CDP, а при охлаждении стабилизируется прежняя моноклинная кристаллическая структура [13].

Очевидно, что для описания строения суперпротонных фаз и механизмов фазовых превращений требуются дополнительные данные о поведении системы вблизи фазового перехода с привлечением техник с нанометровым пространственным разрешением. Для изучения суперпротонных соединений может быть эффективно использована атомно-силовая микроскопия (АСМ) с возможностью визуального неразрушающего контроля поверхности и наличием точных методик локального определения разных физических параметров [3, 14–17].

В настоящей работе проведено микроскопическое исследование поверхности и проводящих свойств кристаллических образцов $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ и $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$ при температурах вблизи фазового перехода и при комнатной температуре после охлаждения, нацеленное на выявление тонких деталей структурных перестроек в объеме и поверхностных слоях. Оценка реальной роли процессов дегидратации, тесно связанных с состоянием поверхности, формирование высокопроводящих фаз, анализ и сравнение локальных электрических характеристик изоструктурных кристаллических соединений оказались в центре внимания. Было важно проанализировать влияние внешних воздействий на поверхностные характеристики материалов в микромасштабах.

ПОЛУЧЕНИЕ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ

Монокристаллы $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ и $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$ выращены из водных растворов методом управляемого снижения температуры насыщенного раствора [18]. При комнатной температуре кристаллы имеют моноклинную структуру с пр. гр. $C2/c$ [13]. Образцы для АСМ получены свежим сколом перпендикулярно оси a из монокристаллических образцов, отобранных с использованием стереомикроскопа Nikon SMZ1270 с увеличением до $80\times$. Обычную форму кристаллов можно охарактеризовать как пластины с однотипной горизонтальной слоистостью структуры или близкой к ней (с ориентацией перпендикулярно оси a), что четко обнаруживается на микро- и макроуровне [19].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ УСТАНОВКИ И МЕТОДИКИ ИЗМЕРЕНИЙ

Температурные измерения локальных физических свойств кристаллов проводили на атомно-силовом микроскопе NTEGRA Prima (NT-MDT Spectrum Instruments, Зеленоград) в условиях чистой зоны контрольно-измерительного комплекса “TRACKPORE ROOM-05” (класс чистоты 5 ИСО (100), точность поддержания температуры (T) воздушной среды в чистой зоне в диапазоне 298 ± 5 К составляла ± 0.05 К, при относительной влажности воздуха 35–70% точность составляла $\pm 1\%$). Кремниевый кантилевер (НА_ФМ, балка А, ООО “Капелла”, Зеленоград), покрытый Pt, имел следующие характеристики: резонансная частота $f = 114$ кГц, жесткость $k = 6$ Н/м, радиус закругления острия $R < 35$ нм. Локальные вольт-амперные характеристики (ВАХ) измеряли в диапазоне напряжений от -10 до $+10$ В. Рельеф поверхности образцов изучали в прерывисто-контактном режиме с использованием кантилеверов той же марки.

Методом сканирующей микроскопии Кельвина (СМК) в бесконтактном режиме регистрировали

распределение поверхностного потенциала на основе компенсационного принципа (постоянная компонента поданного напряжения U_{DC} подбиралась таким образом, чтобы колебания кантилевера на частоте ω , вызванные переменной компонентой напряжения, отсутствовали). Измерения потенциала проводили в режиме амплитудной модуляции. К образцу прикладывали напряжение смещения переменного тока $U_{AC} = 2$ В частоты 114 кГц.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Температурная зависимость локальной проводимости кристаллов. Для изучения температурной зависимости электропроводности от состава соединений были измерены локальные ВАХ вдоль оси a при ступенчатом нагреве образцов до 453 К (рис. 1). Представленные графики зависимостей $I(U)$ контакта зонд–образец для составов $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ (рис. 1а) и $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$ (рис. 1б) получены при статичном положении зонда при подаче положительного напряжения смещения от 0 до +5 В. Видно, что ВАХ обоих соединений проявляют общие черты. В области температур 300–393 К наиболее характерной является ВАХ, имеющая близкую к линейной зависимость силы тока от напряжения, что свидетельствует о преимущественно омическом механизме проводимости. При 453 К существенно изменяется вид ВАХ – на участке $U > +2$ В резко возрастает ток, что указывает на переходы в высокотемпературную фазу с высокой ионной проводимостью. При 293 К проводимость $\sigma_{DC} = 9.43 \times 10^{-2} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ для $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$, $\sigma_{DC} = 3.34 \times 10^{-2} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ для $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$. При 453 К ($U = +4$ В) $\sigma_{DC} = 1.34 \times 10^1 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ для состава $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$, $\sigma_{DC} = 2.77 \times 10^1 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ для состава $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$, что выше на 2 и 3 порядка соответственно, чем в низкотемпературном состоянии. В области температур 413–453 К зависимости $I(U)$ показывают рост проводимости для обоих образцов. Эта область соответствует первой ступени термической диссоциации смешанных соединений, когда кристалл переходит в смесь высокотемпературных тетрагональных и кубических суперпротонных фаз [13].

Рассмотрим подробно при некоторой средней температуре 393 К характеристики образцов, которые указывают на различный характер проводимости вблизи фазового перехода (рис. 2). Локальная ВАХ кристаллов $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ имеет диодный характер – большой однонаправленный ток формируется при напряжении на образце начиная с $U = +5$ В (рис. 2). Такой же диодный характер ВАХ при положительном напряжении на образце наблюдался у протонпроводящих мембран на основе Nafion, когда к зонду АСМ притягиваются положительные носители заряда из образца и протекающие ток между зондом и поверхностью приводит

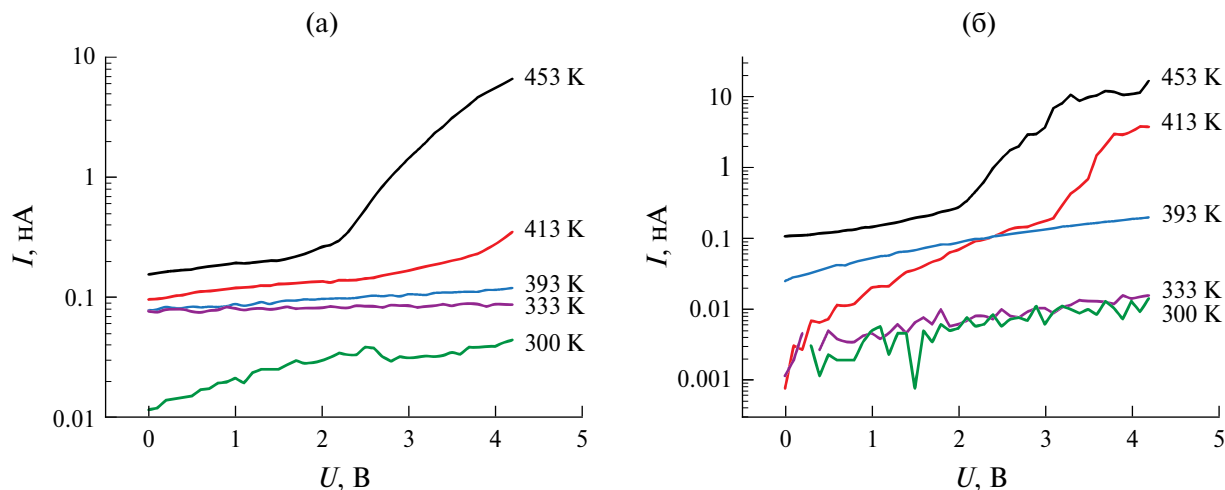


Рис. 1. Локальные ВАХ образцов $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ (а) и $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$ (б), зарегистрированные вдоль оси a в атмосферных условиях при 300, 333, 393, 413, 453 К.

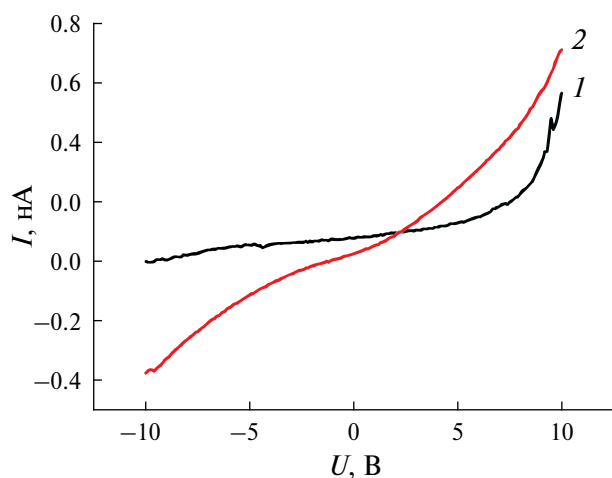


Рис. 2. Локальные ВАХ образцов, зарегистрированные вдоль оси a при 393 К: а – $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$, б – $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$.

к истощению локальной проводимости [20]. Локальная ВАХ кристаллов $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$ имеет линейный характер при положительном и отрицательном напряжении на образце, если преобладающей является электронная проводимость (рис. 2). То есть при нагреве соединений в окрестности фазовых переходов наблюдается одновременное наличие ионной и электронной проводимости, однако доля электронной у $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$ немного выше, чем у $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$.

На данном этапе работы в результате измерения локальных ВАХ получено подтверждение роста проводимости на 2–3 порядка при структурных фазовых переходах в кристаллах гидросульфатфосфатов цезия, связанное с движением протонов. Аналогичные выводы были сделаны при АСМ-измерениях локальных ВАХ кристаллов СНС при 413 К [14]. Для получения фундаментальных

характеристик электропроводности как функции температуры требуются дополнительные исследования сложных соединений. Как известно, зондовые измерения в контактом режиме при температурах фазового перехода сопряжены со сложностями из-за сверхпластичности суперпротонной фазы кристаллов [14]. При приближении к температуре фазового перехода возникают значительные искажения и нарушения в кристаллах, увеличивается степень дефектности образцов. Дефекты структуры, перемещения протонов на водородных связях, переориентация сульфатных и фосфатных групп, а также миграция более тяжелых ионов действуют как носители заряда и вносят свой вклад в электрическую проводимость.

Морфология кристаллических поверхностей и поверхностный потенциал. Для уточнения микроскопических механизмов структурных изменений были изучены кристаллы после однократного цикла – нагрев до 393 К и охлаждение до комнатной температуры. При термообработке произошла перестройка кристаллической структуры без изменения первоначальной внешней формы образцов. На изображениях поверхности, ориентированной перпендикулярно оси a , можно видеть, как кристаллы разбиваются на отдельные субмикроскопические блоки и кристаллические агрегаты (рис. 3). Например, в образце $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ формируются участки новой фазы размером в несколько микрон с мозаичной структурой (рис. 3а, 3б). Длина блоков составляет 350–2100 нм (среднее значение 840 нм), ширина – 300–1500 нм (среднее значение 540 нм), перепад высот – 5500 нм (рис. 3б). Поверхностный потенциал распределен однородно в пределах отдельных блоков, исключая границы между ними (рис. 3в). Для $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$ характерны микроблоки пластинчатой формы с различной пространственной ориентацией и более

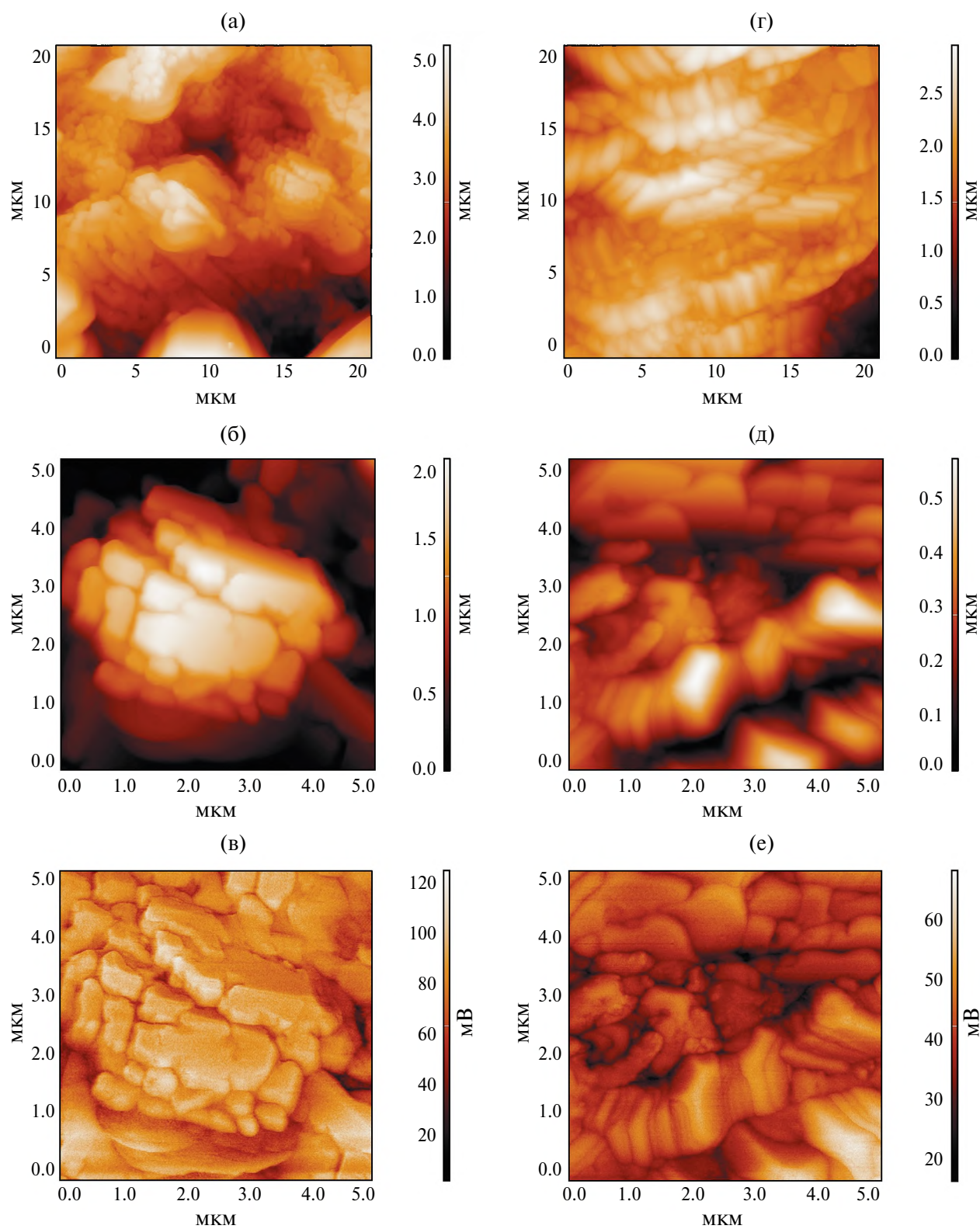


Рис. 3. АСМ-изображения поверхности образцов при 296 К, предварительно нагретых до 393 К: а, б, в – $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$, г, д, е – $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$. Топография (а, б, г, д), поверхностный потенциал (в, е). Плоскость изображения перпендикулярна оси a .

мелкие кристаллиты (рис. 3г, 3д), а также прослеживаются отдельные двойниковые прослойки (рис. 3г). Между блоками и кристаллитами поверхности имеются каналы и пустоты глубиной до нескольких микрон (рис. 3а, 3б, 3г, 3д). Иными словами, тепловое воздействие приводит к развитию блоковой структуры и нарушению сплошности поверхностных слоев кристалла. Особенностью пространственной структурной организации моноклинных фаз является морфологически устойчивая пластинчатая форма блоков-кристаллитов после перекристаллизации.

Поверхность образованных после нагрева (после перекристаллизации) моноклинных фаз положительно заряжена: поверхностный электростатический потенциал U_{CPD} составляет 65–200 мВ для образцов $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$, 20–60 мВ для образцов $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$. Для монокристаллов величина потенциала была несколько выше – 95–300 мВ. Можно сделать вывод, что при структурной перестройке в объеме поверхностный потенциал не меняет знак, т.е. электрические характеристики и, по-видимому, кислотно-основные свойства поверхности сложных соединений мало изменяются.

Одним из необходимых условий для понимания структурных изменений является измерение структурного отклика на внешнее воздействие, например на электрическое поле. Эксперименты показали, что в полях АСМ-зонда, покрытого платиной, катализирующей реакции дегидратации, не образуются каналы выхода воды из объема и нанопузырьки, как, например, в суперпротонных кристаллах кислых солей сульфата калия-аммония [21]. Поверхность слабо подвержена воздействию атмосферной влаги и электрических полей. Кристалл $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ не реагирует на подачу напряжения до 40 В в течение 10 с (выше – переключается под зондом). Образец $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$ менее устойчив и переключается уже при 15 В и разрушается при 25 В. Для сравнения заметим, что водородсодержащий кристалл триглицинсульфат разрушается под зондом уже при 10 В.

Следует отметить, что наиболее подверженной изменениям и перестройкам оказалась поверхность моноклинных кристаллов, перпендикулярная оси a , поскольку ее формирование уже связано с разрывом разупорядоченных водородных связей, соединяющих группы SO_4 , которые из-за участия только двух атомов кислорода в этих водородных связях могут совершать реориентационные колебания [22]. Кристаллы $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ и $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$ обладают физическими свойствами, коррелирующими с соотношением групп SO_4 и PO_4 в элементарной ячейке и с некоторой ориентационной свободой групп SO_4 . Вместе с тем результаты исследования реальной структуры говорят о том, что нарушения однородности строения кристаллов и типы дефектов не остаются постоянными при нагреве и охлаждении образцов и могут

изменяться в зависимости от условий кристаллизации. Электрофизические, поляризационные и другие физико-химические свойства суперпротоников нельзя рассматривать вне зависимости от их реальной структуры, в том числе поверхности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Микроскопическое исследование поверхности и температурной зависимости проводящих свойств сложных кристаллических соединений способствует более глубокому пониманию структурных аспектов изменения их функциональных свойств. Наличие точных данных об атомной структуре моноклинных кристаллов $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ и $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$ послужило основой для выбора наиболее информативной кристаллографической плоскости, а именно перпендикулярной оси a , и изучения локальных свойств и морфологии соответствующей поверхности методами АСМ *in situ* и *ex situ* с наномасштабным пространственным разрешением. Сравнительное исследование двух изоструктурных соединений гидросульфатфосфатов цезия выявило наличие корреляционных связей между их свойствами и структурой на уровне атомных и нанометровых масштабов. Методами АСМ установлено формирование неоднородного дефектного строения поверхностных слоев уже при подходе к фазовому переходу, а также такие характеристики материалов, как положительный электрический потенциал поверхности моноклинных фаз разной степени кристалличности, относительная устойчивость к воздействию внешних электрических полей и атмосферной влажности.

Важным результатом данного этапа работы стало подтверждение образования высокотемпературных проводящих фаз в исследуемых соединениях методом АСМ. Впервые для кристаллов $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ и $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$ измерены локальные вольт-амперные характеристики вдоль оси a и зарегистрирован рост проводимости на 2 и 3 порядка соответственно при 413–453 К. Показаны общие черты и различия характера локальной проводимости при 393 К образцов различного состава, связанные с перестройками как атомной, так и реальной структуры кристаллов при фазовых переходах.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Haile S.M., Boysen D.A., Chisholm C.R.I., Merle R.B. // *Nature*. 2001. V. 410. P. 910. <https://doi.org/10.1038/35073536>
2. Pawlaczyk Cz., Pawłowski A., Połomska M. et al. // *Phase Transitions*. 2010. V. 83. P. 854. <http://dx.doi.org/10.1080/01411594.2010.509159>
3. Louie M.W., Hightower A., Haile S.M. // *ACS Nano*. 2010. V. 4. № 5. P. 2811.

4. *Paschos O., Kunze J., Stimming U., Maglia F.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2011. V. 23. P. 234110. <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/23/23/234110>
5. *Ponomareva V., Lavrova G.* // Solid State Electrochem. 2011. V. 15. P. 213. <https://doi.org/10.1007/s10008-010-1227-1>
6. *Dupuis A.-C.* // Progress in Materials Science. 2011. V. 56. P. 289. <http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2010.11.001>
7. *Mohammad N., Mohamad A.B., Kadhum A.A.H., Loh K.S.* // J. Power Sources. 2016. V. 322. P. 77. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.05.021>
8. *Aili D., Gao Y., Han J., Li Q.* // Solid State Ionics. 2017. V. 306. P. 13. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssi.2017.03.012>
9. *Colomban P.* // Solid State Ionics. 2019. V. 334. P. 125. <https://www.researchgate.net/publication/331249475>
10. *Ortiz E., Vargas R.A., Tróchez J.C. et al.* // J. Phys. Status Solidi. C. 2007. V. 4. № 11. P. 4070. <https://doi.org/10.1002/pssc.200675933>
11. *Ortiz E., Piñeres I., León C.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2016. V. 126. P. 407. <https://doi.org/10.1007/s10973-016-5474-y>
12. *Баранов А.И., Сеницин В.В., Понятовский Е.Г. и др.* // Письма в ЖЭТФ. 1986. Т. 44. Вып. 44. С. 186.
13. *Mikheykin A.S., Chernyshov D.Yu., Makarova I.P. et al.* // Solid State Ionics. 2017. V. 305. P. 30. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2017.04.017>
14. *Papandrew B., Li Q., Okatan M.B. et al.* // Nanoscale. 2015. V. 7. P. 20089. <https://doi.org/10.1039/c5nr04809e>
15. *Kalinin S., Dyck O., Balke N. et al.* // ACS Nano. 2019. V. 13. № 9. P. 9735. <https://doi.org/10.1021/acsnano.9b02687>
16. *Kempaiah R., Vasudevamurthy G., Subramanian A.* // Nano Energy. 2019. P. 103925. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.103925>
17. *Гайнутдинов Р.В., Толстихина А.Л., Селезнева Е.В., Макарова И.П.* // ЖТФ. 2020. № 11. С. 1843. <https://doi.org/10.21883/JTF.2020.11.49972.116-20>
18. *Коморников В.А., Гребенев В.В., Макарова И.П. и др.* // Кристаллография. 2016. Т. 61. № 4. С. 645. <https://doi.org/10.1134/S1063774516040106>
19. *Гайнутдинов Р.В., Толстихина А.Л., Селезнева Е.В. и др.* // Кристаллография. 2024. Т. 69. № 3. С. 470. <https://doi.org/10.31857/S0023476124030129>
20. *Анкудинов А.В., Гущина Е.В., С.А. Гуревич С.А. и др.* // Международный научный журнал “Альтернативная энергетика и экология”. 2008. № 10 (66). С. 30.
21. *Гайнутдинов Р.В., Толстихина А.Л., Селезнева Е.В. и др.* // Кристаллография. 2023. Т. 68. № 2. С. 290. <https://doi.org/10.31857/S0023476123020066>
22. *Makarova I.P., Isakova N.N., Kalyukanov A.I. et al.* // Acta Cryst. B. 2024. V. 80. P. 201. <https://doi.org/10.1107/s2052520624003470> Q2

CESIUM HYDROSULFATE PHOSPHATE CRYSTALS: CONDUCTIVITY AND REAL STRUCTURE AT INCREASING TEMPERATURE

R. V. Gainutdinov^a, A. L. Tolstikhina^{a,*}, I. P. Makarova^a, S. Leesment^b, V.A. Komornikov^a

^a*Shubnikov Institute of Crystallography of Kurchatov Complex of Crystallography and Photonics of NRC “Kurchatov institute”, Moscow, Russia*

^b*LLC “Xillect”, Moscow, Russia*

**E-mail: alla@crys.ras.ru*

Abstract. Superprotonic crystals $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ and $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$ have been investigated by conducting atomic force microscopy at increasing temperature. Local volt-ampere characteristics have been measured and an increase in conductivity at 413–453 K for $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ and $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$ by two and three orders of magnitude, respectively, has been recorded. Differences in the conductive characteristics of crystals of different compositions in the vicinity of the phase transition are shown. Information on topographic and electrical features of crystalline phases before and after exposure to temperature and electric fields has been obtained. The influence of external factors on the stability of the surface microstructure is evaluated. Possible mechanisms of structural-phase transformations of isostructural compounds with different ratio of sulfate and phosphate groups are discussed.

УДК 538.95

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕОДНОРОДНЫХ ДЕФОРМАЦИЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ РЕШЕТОК ПРИ ДЕФОРМИРУЮЩЕМ РЕЗАНИИ ОБРАЗЦОВ СТАЛИ 08Х18Н10Т С ПЕРИОДИЧЕСКИМ РЕЛЬЕФОМ ПОВЕРХНОСТИ

© 2025 г. Б. Е. Винтайкин^{1,*}, Я. В. Черенков¹, А. Е. Смирнов¹, С. Г. Васильев¹

¹Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия

*E-mail: vintaikb@bmstu.ru

Поступила в редакцию 04.09.2024 г.

После доработки 30.11.2024 г.

Принята к публикации 02.12.2024 г.

Разработана методика получения истинных профилей распределения интенсивности дифракции рентгеновских лучей методом рентгеновской дифрактометрии для выявления неоднородных поверхностных деформаций криволинейной поверхности с периодическим рельефом путем отделения эффектов, связанных с влиянием этой поверхности на форму дифракционного профиля. Получены истинные профили распределения интенсивности, связанные только с неоднородными поверхностными деформациями и размерами кристаллических блоков, определены параметры и особенности функций распределения этих деформаций. Предложенный подход позволяет выделять в том числе вклад только от криволинейной поверхности с регулярным рельефом образца в форму профиля распределения интенсивности.

DOI: 10.31857/S0023476125010129, EDN: ISLXKM

ВВЕДЕНИЕ

Определение значений неоднородных деформаций кристаллических решеток металлов и сплавов является важной задачей рентгеновских дифракционных исследований [1]. Такие исследования основаны на измерении ширины дифракционных линий на рентгенограммах [2], они осложняются необходимостью отделения аппаратных уширений, связанных с конечной коллимацией пучков и дублетным характером излучения. Такое отделение проводится различными математическими методами при использовании эталонного недеформированного образца, несущего информацию об аппаратной функции [3]. Такие исследования в качестве метода неразрушающего контроля приобрели большую актуальность в связи с широким применением нового метода механической обработки — деформирующего резания (ДР) [4–6].

Метод ДР позволяет получать макрорельеф на различных материалах — сталях и сплавах на основе титана, меди, алюминия [7]. Макрорельеф, получаемый методом ДР, в сочетании с различными технологическими операциями представляет существенный интерес для создания упрочненных поверхностных структур с модифицированными свойствами. Метод ДР реализуется на универсальном металлорежущем оборудовании инструментом

со специальной геометрией режущего клина. При ДР подрезаемый слой не удаляется в виде стружки, а деформируется, сохраняя единое целое с обрабатываемым металлом [4–6].

Создание вертикального оребренного профиля методом ДР на поверхности деталей цилиндрической формы используется при восстановлении изношенной поверхности [6]. Метод ДР считается перспективным для создания развитых поверхностных структур повышенной износостойкости путем проведения химико-термической обработки предварительно оребренной поверхности [7].

Наличие регулярного макрорельефа на криволинейной поверхности приводит к дополнительному уширению дифракционных линий, искажающему данные о деформации кристаллических решеток. Актуальным является отделение этих эффектов с помощью математической обработки рентгеновских данных.

Цель настоящего исследования — разработать методику получения истинных профилей распределения интенсивности для выявления неоднородных поверхностных деформаций на цилиндрической поверхности с помощью метода рентгеновской дифрактометрии, дополненной математическим методом, основанном на отделении эффектов, связанных с влиянием криволинейной

поверхности с регулярным рельефом образца на форму дифракционного профиля. Для получения истинных профилей распределения интенсивности, связанных с неоднородными поверхностными деформациями и малым размером блоков, применяется математическая методика обработки данных. Методика основана на решении задачи восстановления истинного профиля распределения интенсивности линии путем решения интегральных уравнений методом регуляризации акад. А.Н. Тихонова [3, 8–10] с одновременным устранением и других причин, вызывающих дополнительные уширения линии, связанных с конечной коллимацией пучков и дублетным характером излучения.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

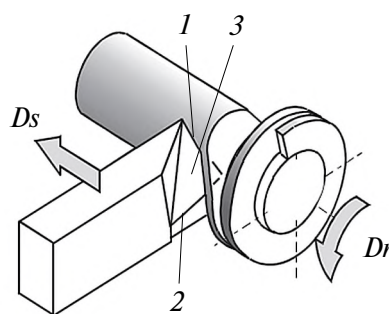
Исследовали образцы стали 08X18H10T по ГОСТ 5632-72 с элементным составом: С – 0.08, Cr – 18, Ni – 10, Mn – 2, Si \leq 0.8, Ti \leq 0.6 мас. %, Fe – основа, на криволинейной (цилиндрической) поверхности которых методом ДР (рис. 1а) был сформирован наклонный макрорельеф (рис. 1б, 1в).

Часть образцов отжигали в вакуумной печи при температуре 800°C в течение 2 ч для устранения образовавшихся при ДР дефектов. Для рентгеновских исследований использовали три типа образцов: с деформированной оребренной поверхностью, отожженные образцы с предварительно деформированной оребренной поверхностью, отожженный образец с плоской поверхностью. Были исследованы образцы с двумя типами оребренной макроструктуры, созданной методом ДР, различающиеся углом наклона ребер к оси цилиндрической поверхности и зазором между ребрами (рис. 1б, 1в).

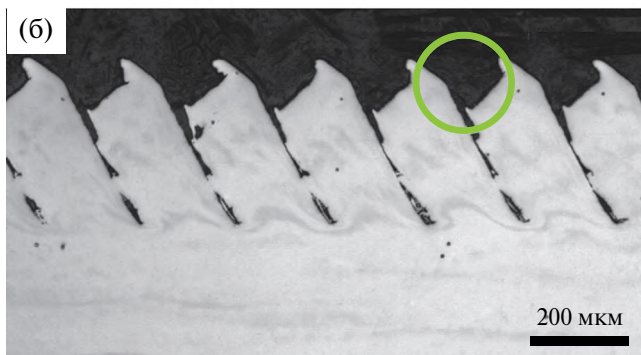
Для исследования неоднородных деформаций в поверхностном слое стали 08X18H10T при скорости резания 0.4 м/с и глубине резания 0.3 мм был сформирован наклонный макрорельеф с шагом 0.2 мм с различным межреберным зазором и углом наклона: ДР-1 с межреберным зазором менее 0.02 мм при угле наклона около 50° и ДР-2 с межреберным зазором 0.1 мм при угле наклона около 90° (рис. 1б, 1в).

Для образцов после ДР в область детектора попадает отраженный пучок от профиля поверхности с изучаемым эффектом деформирования начиная с 70° для угла 2 θ . Для образцов после обработки ДР-2 площадь поверхности области деформирования меньше, чем после обработки ДР-1, а также исследуемый деформированный участок имеет отличающуюся конфигурацию поверхности области деформирования (рис. 1б, 1в). В детектор могут попадать лучи, для которых отражение происходит только от площадки, отмеченной на рис. 1б, 1в. Вклады деформаций кристаллических структур, расположенных вблизи этих поверхностей на глубине до 7 мкм, изучены далее.

(а)



(б)



(в)

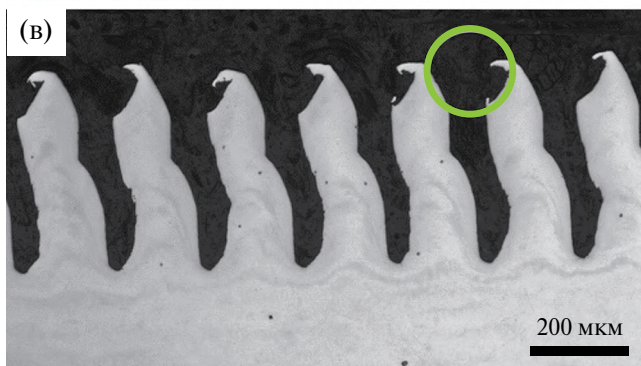


Рис. 1. Схема деформирующего резания (а) и микроструктура поперечного сечения оребрения на стали 08X18H10T после деформирующего резания по режимам ДР-1 (б) и ДР-2 (в): 1 – главная режущая кромка, 2 – вспомогательная (деформирующая) кромка, 3 – передняя поверхность, D_s – главное движение резания, D_r – движение подачи, кругом отмечена область, исследуемая рентгеновским методом.

При проведении рентгеновских исследований использовали дифрактометр X'pert PANAnalytical (CuK_α -излучение, режим $\theta/2\theta$ -сканирования в диапазоне углов 5°–140° с шагом 0.05° по углу 2 θ) с изогнутым монохроматором, установленным между образцом и детектором. Эффективная глубина проникновения CuK_α -излучения в исследуемом сплаве составляла 2–8 мкм для данного диапазона углов. Полученные дифрактограммы нормировали на общую интегральную интенсивность дифракционных максимумов. Фазовый состав определяли на основе баз данных ICDD PDF2 2019 и ICSD 2014.

Для получения истинного распределения интенсивности, связанного только с неоднородными деформациями и малым размером блоков $fr(x)$, применяли методику отделения аппаратных уширений и составляющей $K_{\alpha 2}$ дублета K_{α} , основанную на решении интегрального уравнения Фредгольма методом регуляризации А.Н. Тихонова [3]:

$$\int A(x, y) fr(x) dx = fexp(y). \quad (1)$$

При этом в качестве экспериментального профиля $fexp(y)$ (и правой части уравнения Фредгольма (1)) использовали распределение интенсивности вблизи выбранного дифракционного максимума образца после поверхностной деформации, учитывающее уширения линии от всех причин уширения (неоднородные деформации, неровная поверхность образца, аппаратные уширения и влияние дублетности K_{α} -излучения), а в качестве ядра $A(x, y)$ уравнения (для y , отвечающего максимуму интенсивности профиля) — аналогичный профиль для образца после такой же поверхностной деформации и отжига. Согласно [3] ядро $A(x, y)$ уравнения (1) представляет собой набор по y функций $A(x)$ распределения интенсивности, который дает (из-за влияния неровной поверхности образца, конечной коллимации пучков по углам и дублетности K_{α} -излучения) совершенный кристалл с единственным значением межплоскостного расстояния и связанного с ним угла дифракции y . Искомая функция $fr(y)$ представляется ее значениями в узлах густой сетки, функция $fexp(y)$ — как сумма по узлам сетки функций $fr(x)$, домноженных на $A(x, y)$. При этом даже один узел сетки со значением $fr(y)$ даст вклады в интенсивность в близкорасположенных узлах. Профиль дифракционной линии образца после поверхностной деформации и отжига аппроксимировали K_{α} -дублетом с распределением интенсивности в виде функции Коши:

$$f(x) = \frac{A}{\Gamma \left\{ \left[\frac{x - x_c}{\Gamma} \right]^2 + 1 \right\}^n} + \frac{A * R}{\Gamma \left\{ \left[\frac{x - d - x_c}{\Gamma} \right]^2 + 1 \right\}^n}, \quad (2)$$

$$d = \frac{\Delta \lambda}{\lambda} \operatorname{tg}(x / 2), \quad (2.1)$$

$$\Gamma = \Gamma_0 + \Gamma_1 x + \Gamma_2 x^2, \quad (2.2)$$

$$n = n_0 + n_1 x + n_2 x^2, \quad n \in [1.2; 1.9], \quad (2.3)$$

$$R = \frac{I(K_{\alpha 2})}{I(K_{\alpha 1})} = 0.508. \quad (2.4)$$

A — нормировочный множитель, $x = 2\theta$, x_c — положение максимума линии $K_{\alpha 1}$ дублета K_{α} , значения $\Delta \lambda = 0.0038$ и $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ взяты из [3, 8, 9].

При таком подходе учитывали изменение вида аппаратной функции при изменении угла

дифракции, а именно междублетного расстояния d и уширения линий Γ в зависимости от угла 2θ в профиле, зависящие от подобранных параметров Γ_i, n_j . Для этого сначала для каждого профиля (hkl)-отражения образца после деформации и отжига подбирали по методу наименьших квадратов значения R, Γ, A, x_c, n . Затем значения параметров Γ_i, n_j формул (2.2) и (2.3) подбирали исходя из аппроксимации значений параметров n и Γ , полученных для разных отражений с различными углами дифракции.

В результате решения уравнения (1) получили профиль истинного распределения интенсивности $fr(x)$, по форме линии которого определили истинное уширение линии, характер и величину неоднородных деформаций и размеров кристаллических зерен.

Также в работе использовали традиционный метод оценки вклада размера области когерентного рассеяния (ОКР) и микродеформаций в функцию профиля отражений — метод Вилльямса—Холла [12–14] для контроля отделения эффектов, вызванных ДР.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для получения данных об истинном профиле распределения интенсивности решали уравнения Фредгольма с использованием в качестве $fexp$ (1) профиля дифракционной линии образца с деформированной поверхностью и аппаратной функции — профиля дифракционной линии отожженного образца после такой же деформирующей обработки (рис. 2). Видно, что профиль

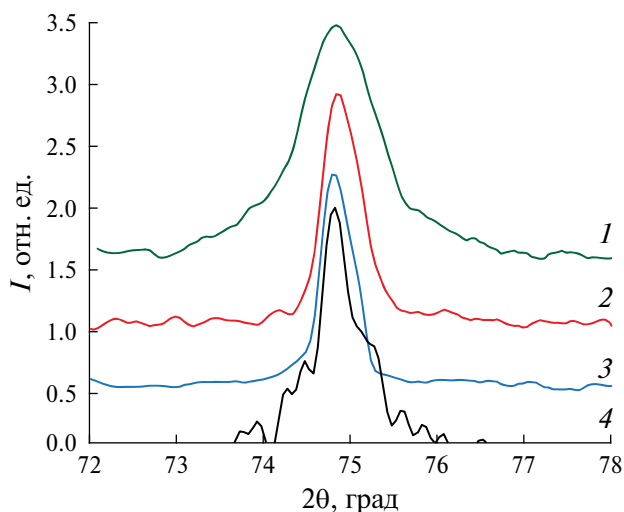


Рис. 2. Распределение интенсивности в профиле отражения 220 для образцов после: 1 — оребрения, 2 — оребрения и отжига, 3 — отжига без оребрения; 4 — результат решения уравнения Фредгольма, соответствующего размытию дифракционных максимумов, только из-за неоднородных деформаций и размера зерна.

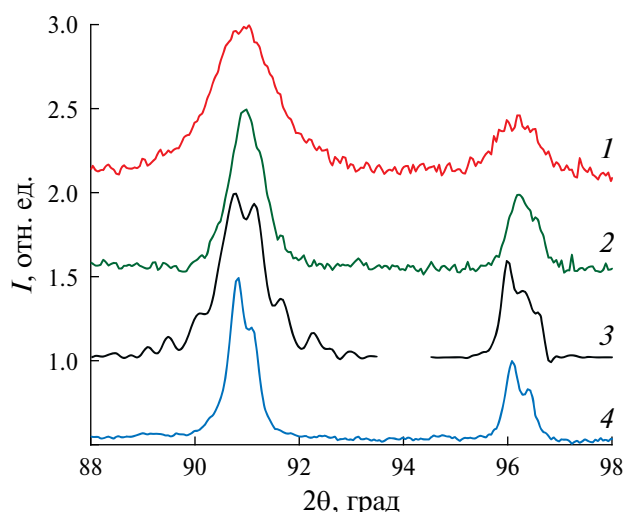


Рис. 3. Распределение интенсивности в профиле отражения 311 и 222 для образцов: 1 — после оребрения методом ДР-1, 2 — отжига с обработанной поверхностью методом ДР-1, 4 — образца с плоской поверхностью; 3 — результат решения уравнения Фредгольма, соответствующего размытию дифракционных максимумов только из-за неоднородных деформаций ДР-1.

истинного распределения (4 на рис. 2) значительно уже экспериментально полученного (1 на рис. 2) и по ширине линий сопоставим с профилем аппаратной функции, что подтверждает значительный вклад аппаратных уширений, дублетности K_{α} -излучения и неровности поверхности образца в уширение линии в данном случае.

Результат решения уравнения Фредгольма (4 на рис. 2) показывает размытие профиля только под влиянием “физических причин” — неоднородных деформаций и размеров зерен.

Таким образом, уширения линий от 1 — деформаций, 2 — криволинейной поверхности образца, 3 — аппаратных уширений и влияния K_{α} -дублета сопоставимы, и в данном случае аппаратные функции можно описывать функцией Коши (2).

Получены истинные распределения интенсивности для отражений 220, 311, 222 (рис. 2–4). Эти распределения несут информацию о неоднородных деформациях вдоль вектора рассеяния (совпадающего с нормалью к поверхности образца в данном случае) для межплоскостных расстояний d_{220} , d_{311} , d_{222} .

Отделение аппаратной функции и вклада от криволинейной поверхности, полученной методом ДР, в профиль дифракционных линий образца после ДР позволило получить истинное распределение интенсивности профилей. На основе полученных истинных значений интенсивности рассчитаны параметры профилей и истинные значения параметров решетчатой фазы — твердого раствора на основе ГЦК-железа: используя длину волны $K_{\alpha 1}$ -составляющей для истинного профиля 3.5910 Å

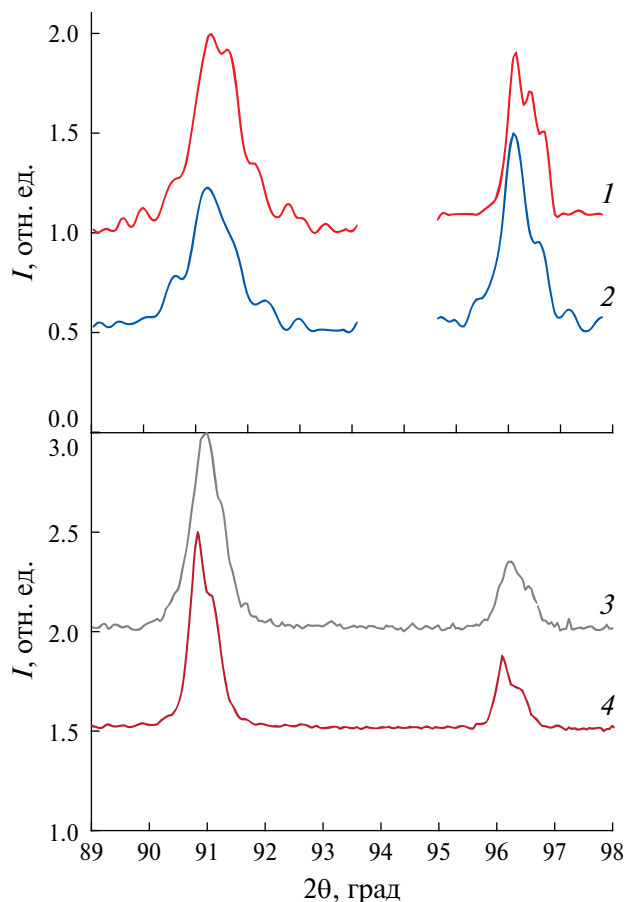


Рис. 4. Сравнение профилей отражений (311) и (222) отожженных образцов с различным межреберным зазором после ДР-1 и ДР-2 образцов (3 и 4); истинные профили отражений (1 и 2) для не отожженных после ДР образцов, соответствующих графикам 3 и 4. Графики 1 и 2 даны с увеличенным масштабом по интенсивности.

и взвешенную длину волны $K_{\alpha 1,2}$ -составляющих для исходного оребренного образца — 3.5884 Å, для оребренного отожженного — 3.5854 Å, для плоского отожженного — 3.5902 Å.

Размытие профиля истинного распределения интенсивности оказывается асимметричным с характерными максимумами, смещенными относительно максимума $K_{\alpha 1}$ профиля (4) плоского отожженного образца (рис. 3). Распределения интенсивности, отвечающие отражениям 311, 220 и 222, обосновывают распределение деформаций по соответствующим направлениям на основе измерения распределения межплоскостных расстояний d_{220} , d_{311} , d_{222} . На распределении для 311 наблюдаются четыре максимума, два максимума при меньших углах отвечают увеличенным d_{311} в направлении вектора рассеяния (в данном случае перпендикулярного поверхности образца), два максимума при больших углах отвечают уменьшенным d_{311} . При втором измененном режиме резания эти четыре максимума сохраняются, относительная высота

третьего максимума, отвечающего небольшим деформациям сжатия, уменьшается (*I* и 2 на рис. 4).

Для распределения d_{222} наблюдаются три максимума: первый, самый сильный, отвечает растянутым d_{222} , второй сильный – мало измененным, а третий – сжатым участкам, для которых d_{222} уменьшено. Для второго режима ДР появляется дополнительный максимум при малых углах, отвечающий сильным растяжениям (*I* и 2 на рис. 4). Аналогичные максимумы наблюдаются для распределения d_{220} (табл. 1).

Для каждого рассмотренного распределения интенсивности без предварительной математической обработки была проведена оценка микродеформаций и размера блоков методами Дебая–Шеррера и Вильямса–Холла. Полученные значения микродеформаций и размера блоков приведены в табл. 1.

Полученные в работе данные позволили определить параметры максимумов истинных распределений интенсивности (4 на рис. 2 и 1 на рис. 4) и отвечающие им значения d_{hkl} , относительных деформаций $d_{hkl}/\langle d_{hkl} \rangle$ и разброс $d_{hkl}/\langle d_{hkl} \rangle$ (табл. 2).

При сравнении микродеформаций, приведенных в табл. 1, 2, несложно заметить корреляцию

значений микродеформаций, полученных классическими методами и методом, предложенным в настоящей работе. Однако классические методы не позволяют построить функцию распределения d_{hkl} и различить по-разному деформированные области для отдельного d_{hkl} , что не позволяет судить о характере и виде деформации.

Результаты расчета параметров микродеформаций, полученных для профилей истинных распределений интенсивностей (табл. 2), связаны с несколькими максимумами в распределении межплоскостных расстояний d_{220} , d_{311} , d_{222} . Из полученных данных следует, что в образце для одного отражения существуют несколько по-разному деформированных областей, образующих суперпозицию вкладов в распределение микродеформаций и форму дифракционного максимума.

Для получения данных только о влиянии неровностей поверхности образца на уширение и форму линии решали уравнение Фредгольма с использованием в качестве *fepr* профиля дифракционной линии отожденного образца с предварительно деформированной оребренной поверхностью (3, 4 на рис. 4), а в качестве аппаратной функции – с

Таблица 1. Истинные значения микродеформаций кристаллической решетки, полученные в результате обработки данных для случая ДР-2 классическими методами, полученными по профилям *I*, изображенным на рис. 2, 4

<i>hkl</i>	$2\theta_{\max}$, град	d_{hkl} , Å	Дебая–Шеррера		Вильямса–Холла	
			ε , %	ОКР, Å	ε , %	ОКР, Å
220	74.685	1.2699	0.0436	441	0.1607	394
311	90.508	1.0845	0.0806	550	0.1525	352
222	95.853	1.0377	0.0744	905	0.1149	450
			0.0662	632	0.1427	399

Таблица 2. Параметры максимумов истинных распределений интенсивности 4 на рис. 2, 4 и отвечающие им значения d_{hkl} , относительных деформаций $d_{hkl}/\langle d_{hkl} \rangle$ и разброс $d_{hkl}/\langle d_{hkl} \rangle$

<i>hkl</i>	$2\theta_{\max}$, град	d_{hkl} , Å	<i>I</i>	$\langle d_{hkl} \rangle$, Å	$(d_{hkl} - \langle d_{hkl} \rangle) / \langle d_{hkl} \rangle$ %
220	74.1884	1.2772	19.3	1.2683	0.702
	74.6852	1.2700	48.2		0.129
	75.1295	1.2635	32.5		–0.377*
311	89.8371	1.0909	20.7	1.0818	0.844
	90.5080	1.0846	27.5		0.257
	90.9982	1.0800	20.6		–0.165*
	91.4851	1.0755	31.1		–0.580*
222	95.8539	1.0377	62.2	1.0358	0.187
	96.1268	1.0355	21.3		–0.027*
	96.1466	1.0354	16.4		–0.042*

*Знак “–” указывает область “сжатия”.

плоской поверхностью после отжига (4 на рис. 3). Результаты решения уравнения (1) представлены для двух вариантов ДР (рис. 5).

В первом приближении кривые, изображенные на рис. 5, можно аппроксимировать функциями Коши, задаваемыми формулой (2) для одного максимума.

При сравнении профилей образцов с различным межреберным зазором на рис. 1б, 1в после отделения аппаратной функции на рис. 4 можно увидеть различия в расщеплении профилей в зависимости от размера межреберного зазора и угла наклона ребер. Особенно данный эффект проявляется на больших углах для отражений 311, 222, как и следовало ожидать, поскольку для больших углов обеспечивается возможность попадания в детектор лучей, рассеянных большими (и заглубленными) участками поверхности.

Как видно на рис. 5, ширина профиля 1 заметно больше ширины профиля 2, центр тяжести профиля в случае ДР-1 смещен к большим углам по сравнению с ДР-2, это обусловлено изменением области профиля оребрения образца, от которого происходит отражение первичного пучка (рис. 1б, 1в).

ВЫВОДЫ

Разработана методика получения истинных профилей распределения интенсивности дифракции, которая позволяет определять неоднородные деформации поверхностных слоев, используя метод рентгеновской дифрактометрии, и отделение математическими методами эффектов, связанных с влиянием криволинейной поверхности и регулярным рельефом образца на форму дифракционного профиля. Также отделяется вклад от дублета $K_{\alpha 2}$ и аппаратных уширений и происходит учет изменения этих вкладов при изменении угла дифракции. При реализации математической обработки применялось решение задачи восстановления истинного профиля распределения интенсивности линии с помощью решения интегрального уравнения методом регуляризации акад. А.Н. Тихонова [3, 12] с учетом в аппаратных функциях (1) причин, вызывающих дополнительные уширения линии, связанных с влиянием криволинейной поверхности и регулярным рельефом образца, а также конечной коллимацией пучков и дублетным характером излучения.

Получены истинные профили распределения интенсивности, связанные с неоднородными поверхностными деформациями и размерами блоков когерентного рассеяния, возникшими при деформационном резании на принципиально неровной поверхности с регулярным рельефом образца стали 08Х18Н10Т.

Выявлены особенности функций распределения неоднородных деформаций поверхностных слоев, возникших вдоль направлений 220, 311 и 220 при деформационном резании на поверхности образца

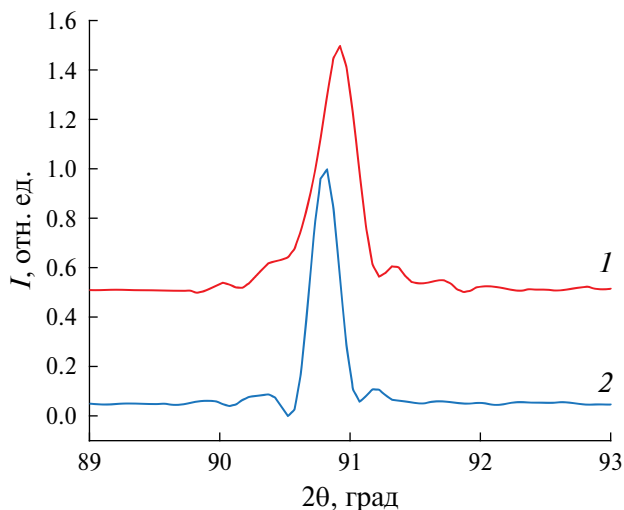


Рис. 5. Распределение интенсивности, характеризующее только вклад от криволинейной поверхности для профилей, изображенных на рис. 4 (3 и 4): 1 – профиль образца ДР-1, 2 – профиль образца ДР-2.

стали 08Х18Н10Т после двух режимов деформационного резания. Эти функции имеют три–четыре характерных максимума, отвечающих сжатиям и растяжениям кристаллической решетки вдоль этих направлений, форма максимумов зависит от индексов отражения и режима деформационного резания. Размытие профиля истинного распределения интенсивности оказывается асимметричным с характерными максимумами, смещенными от исходного образца относительно профиля (4 на рис. 3). Распределение интенсивности от изменения межплоскостных расстояний обосновывает распределение деформаций по соответствующим направлениям, отвечающим отражениям 311, 220 и 222.

Сравнение двух методов ДР показало, что наблюдается заметно большее расщепление профилей (1, 2 на рис. 4) отражений 311 и 222 при ДР-2 с поверхностью, обладающей более сложным рельефом с большим перепадом глубины участков, способных давать вклад в дифракцию рентгеновских лучей.

Анализ истинных профилей отдельных дифракционных максимумов позволяет определять функции распределения деформаций кристаллитов по разным направлениям, особенности деформированного состояния кристаллитов в поверхностной области образца, вызываемого деформационной обработкой, и прогнозировать перспективы последующих химико-термических обработок этих материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Аэро Э.Л.* // Вестн. Пермского технич. ун-та. Механика. 2006. № 14. С. 27.
2. *Кривоглаз А.М.* Дифракция рентгеновских лучей и нейтронов в неидеальных кристаллах. Киев: Наукова думка, 1983. 407 с.

3. *Винтайкин Б.Е., Кузьмин Р.Н.* // Кристаллография. 1986. Т. 31. Вып. 4. С. 656.
4. *Зубков Н.Н., Овчинников А.И.* Способ получения поверхностей с чередующимися выступами и впадинами (варианты) и инструмент для его осуществления: пат. 2044606 РФ // Бюлл. № 27. 1995.
5. *Неустроев В.С., Маркелов Д.Е., Обухов А.В. и др.* // Вопросы материаловедения. 2021. Т. 4. № 4 (108). С. 233.
6. *Зубков Н.Н.* // Ремонт, восстановление, модернизация. 2003. Т. 10. С. 7.
7. *Зубков Н.Н., Овчинников А.И., Васильев С.Г.* Способ упрочнения поверхности детали: пат. RU 2 015 202 С1. 1994.
8. *Черенков Я.В., Винтайкин Б.Е., Смирнов А.Е.* // Кристаллография. 2022. Т. 67. № 4. С. 645.
9. *Vintaikin B.E., Kamynin A.V., Kraposhin V.S. et al.* // J. Phys: Conf. Ser. 2017. № 918. P. 012014. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/918/1/012014>
10. *Гинье А.* Рентгенография кристаллов. М.: Физ.-мат. литература, 1961. 604 с.
11. *Langford J.L., Prince E., Stalick J.* // Mater. Sci. Eng. Lab. 1992. V. 2. P. 110.
12. *Halder N.C., Wagner C.N.J.* // Acta Cryst. 1966. № 20. P. 312.
13. *Williamson G.K., Hall W.* // Acta Metallurgica. 1953. № 1. P. 22.
14. *Александрова Н.М., Чертаева А.О., Мишетьян А.Р. и др.* // МИТОМ. 2020. № 11. С. 13.

INVESTIGATION OF INHOMOGENEOUS DEFORMATIONS OF CRYSTAL LATTICES DURING DEFORMING CUTTING OF 08X18N10T STEEL SAMPLES WITH PERIODIC SURFACE RELIEF

B. E. Vintaikin*, Ya. V. Cherenkov, A. E. Smirnov, S. G. Vasiliev

Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russia

**E-mail: vintaikb@bmstu.ru*

Abstract. A technique has been developed for obtaining true X-ray diffraction intensity distribution profiles by X-ray diffractometry to detect inhomogeneous surface deformations of a curved surface with periodic relief by separating the effects associated with the influence of this surface on the shape of the diffraction profile. True intensity distribution profiles related only to inhomogeneous surface deformations and crystal block sizes have been obtained, and the parameters and features of the distribution functions of these deformations have been determined. The proposed approach makes it possible to isolate, among other things, the contribution only from a curved surface with a regular relief of the sample to the shape of the intensity distribution profile.

УДК 548.47

КВАНТОВЫЙ РАЗМЕРНЫЙ ЭФФЕКТ ПРИ НОРМАЛЬНОМ ПАДЕНИИ ПУЧКА ЭЛЕКТРОНОВ СРЕДНЕЙ ЭНЕРГИИ НА РАСТУЩУЮ ГЕТЕРОЭПИТАКСИАЛЬНУЮ ПЛЕНКУ

© 2025 г. С. М. Шкорняков^{1,*}

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

*E-mail: shkornyaakov@mail.ru

Поступила в редакцию 15.07.2024 г.

После доработки 04.09.2024 г.

Принята к публикации 24.09.2024 г.

Проведен расчет коэффициента отражения электронов средней энергии (~ 10 кэВ) при их нормальном падении на тонкую растущую монокристаллическую пленку. Показано, что при этом имеет место квантовый размерный эффект, который проявляется в гармонических осцилляциях интенсивности отраженного пучка. Амплитуда и период колебаний зависят от толщины растущей пленки и энергии падающих электронов. Приведена графическая иллюстрация полученных результатов.

DOI: 10.31857/S0023476125010139, EDN: ISKWYT

ВВЕДЕНИЕ

Впервые осцилляции интенсивности зеркального и дифрагированного пучков на дифракционной картине, полученной от растущей монокристаллической пленки, наблюдались в [1–3]. Период колебаний равнялся времени напыления одного мономолекулярного слоя Ga + As, равного $c/2$, где c — период решетки GaAs. В [2] предполагалось, что эти осцилляции связаны с периодическим изменением шероховатости поверхности растущего кристалла, обусловленным формированием на атомарно гладкой поверхности двумерных зародышей, их разрастанием и объединением в сплошной монослой, образованием зародышей следующего слоя и т.д. В последующие годы была опубликована серия работ, в которых данное явление изучалось и использовалось для исследования механизма и кинетики роста эпитаксиальных слоев [4–8].

Однако в [9] показано, что наряду с рассеянием от поверхности пленки в данной экспериментальной ситуации должно происходить отражение электронов и от объема растущей гетероэпитаксиальной пленки, что приводит к модуляции интенсивности коротковолновых осцилляций, обусловленных рассеянием на поверхности, длинноволновыми колебаниями, вызываемыми квантовым размерным эффектом в объеме монокристаллической пленки.

Квантовый размерный эффект электронов в тонких металлических и полупроводниковых пленках хорошо изучен как теоретически, так и экспериментально [10]. Первоначально при моделировании

процесса рассеяния частиц электростатический потенциал в пленке выбирался в виде прямоугольной ямы. Так как для экспериментального наблюдения эффекта необходимо, чтобы длина волны электрона была сравнима или больше неоднородностей на поверхности пленки, следовало брать энергию частиц порядка единиц электронвольт и меньше. При этом длина волны электрона получалась порядка единиц ангстрем, что сравнимо с шероховатостью поверхности. При большей энергии неоднородности в пленке значительно превосходят длину волны частиц. Таким образом, модель прямоугольной ямы запрещала экспериментальное наблюдение эффекта при больших энергиях электронов.

Ситуация меняется при анализе рассеяния электронов на монокристаллической пленке, так как в ней формируются блоховские волны, длина которых изменяется от периода кристаллической решетки до толщины пленки в каждой разрешенной зоне одномерного кристалла, что существенно больше неоднородности пленки. Впервые рассеяние волн и частиц на одномерном ограниченном периодическом потенциале монокристаллической пленки было теоретически исследовано в [11–18]. В [19] было получено выражение для одномерного квантового размерного эффекта с учетом среднего внутреннего потенциала решетки монокристаллической пленки. Эта чрезвычайно емкая формула неоднократно использовалась для теоретического рассмотрения различных моделей проявления этого эффекта.

В [20] исследован квантовый размерный эффект с учетом неупругого поглощения электронов в пленке и проведено сравнение теории с экспериментом. В [9, 20] описывается экспериментальная ситуация, когда на растущую гетероэпитаксиальную пленку падает пучок электронов под малым углом скольжения и регистрируется интенсивность дифракционной картины.

В отличие от этого в [21] теоретически исследуется ситуация нормального падения электронов на тонкую монокристаллическую пленку. При этом эпитаксиального наращивания пленки не происходит, а варьируется энергия падающих электронов в небольшом диапазоне вблизи величины ~ 10 кэВ. Расчеты показывают появление осцилляций интенсивности отраженных электронов, обусловленных квантовым размерным эффектом. Ранее этот эффект при таких больших энергиях теоретически не исследовался и экспериментально не наблюдался. Его проявление с такой большой амплитудой колебаний связано с тем, что исследуется именно монокристаллическая пленка. В ней проходящие электроны распространяются в виде блоховских волн и поэтому на них проявляется квантовый размерный эффект в виде осцилляций интенсивности отраженных электронов большой амплитуды.

В [22] теоретически исследовалась та же модель эффекта, что и в [21], но энергия падающих частиц принималась ~ 100 кэВ. Было показано, что и при таких высоких энергиях осцилляции

интенсивности отраженных электронов имеют значительную амплитуду.

В настоящей работе в отличие от [21, 22] рассматривается нормальное падение пучка электронов средней (~ 10 кэВ) энергии на растущую гетероэпитаксиальную пленку. Но аргументом в формулах берется не энергия электронов, а толщина растущей пленки. Оказывается, что, как и в случае скользящего падения частиц [9], имеет место значительное проявление квантового размерного эффекта.

ВЫБОР МОДЕЛИ И РАСЧЕТНЫЕ ФОРМУЛЫ

На рис. 1 приведена схема потенциальной энергии, которую приобретает электрон, падающий нормально на монокристаллическую пленку. Аналитически она задается формулой

$$V(x) = -V_0 + \frac{\hbar^2}{2m} c U \sum_{n=1}^N \delta(x - c(n-1)) \quad (1)$$

$$\text{для } -\frac{c}{2} \leq x \leq cN - \frac{c}{2},$$

$$V(x) = 0 \quad \text{для } x < -\frac{c}{2}, x > cN - \frac{c}{2}.$$

Здесь c — период одномерной решетки, N — число периодов в ней, т.е. количество плоскостей в пленке, параллельных ее поверхности, $V_0 > 0$ — высота потенциальной ступеньки на границах пленки, $\delta(x)$ — дельта-функция Дирака, $U = 2\pi\mu/c^2$ —

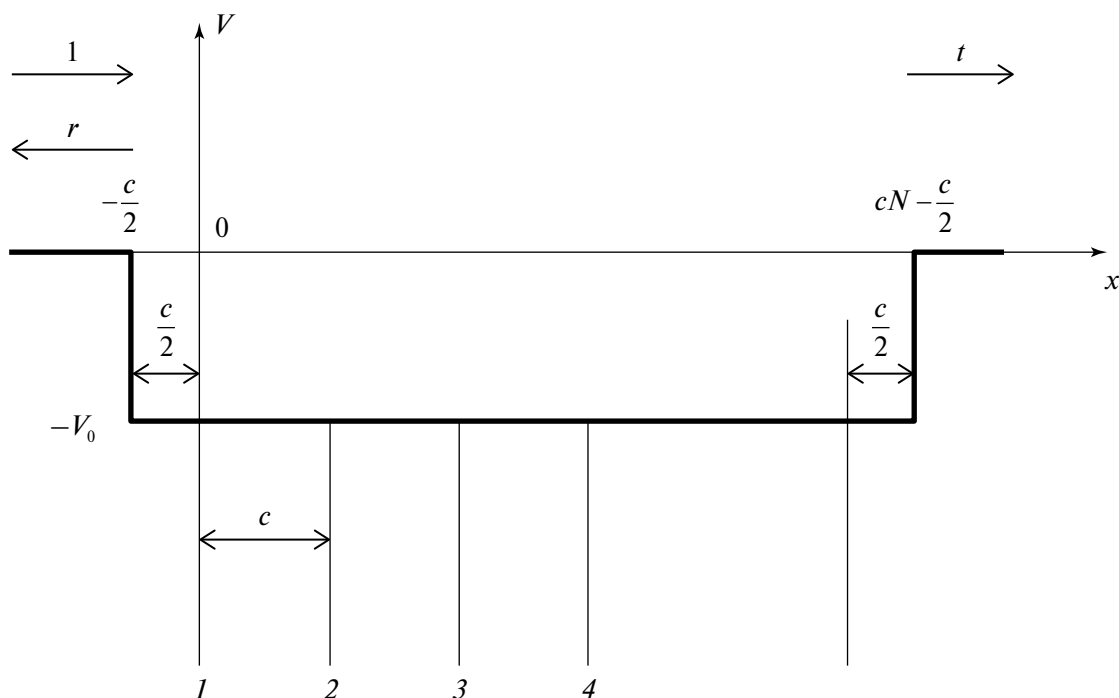


Рис. 1. Схема потенциальной энергии электрона в пленке: V_0 — величина средней внутренней энергии, N — число параллельных поверхности монослоев в пленке, c — период одномерной решетки, t — амплитуда прошедшей волны, r — амплитуда отраженной волны.

“мощность” потенциала δ -функции, y – безразмерный параметр модели, \hbar – постоянная Планка, m – масса электрона, x – координата по оси, перпендикулярной поверхности пленки.

Решая стационарное уравнение Шредингера с этим потенциалом, получаем следующие выражения для коэффициентов прохождения T и отражения R [19]:

$$T = t t^* = \frac{1}{1 + \frac{1}{4} \left(\frac{\lambda}{k} \operatorname{tg} \frac{kc}{2} \operatorname{ctg} \frac{\mu c}{2} - \frac{k}{\lambda} \operatorname{ctg} \frac{kc}{2} \operatorname{tg} \frac{\mu c}{2} \right)^2 \sin^2 \mu c N}, \quad (2)$$

где модуль блоховского волнового вектора μ определяется из уравнения дисперсии

$$\cos \mu c = \cos kc + \frac{cU}{2k} \sin kc. \quad (3)$$

Здесь k – модуль волнового вектора электрона в области с потенциальной энергией $-V_0$, $\lambda = \pi \sqrt{0.0268 E_1}$, $k = \pi \sqrt{0.0268 (E_1 + V_0)}$, где $E_1 = \left(\sin^2 \left(\frac{\alpha \pi}{180} \right) \right) E$ – нормальная составляющая энергии электронов E падающего пучка (задается в эВ), V_0 – величина потенциального скачка на границах пленки, задается также в электронвольтах. Угол скольжения α измеряется в градусах, модули волновых векторов λ и k получаются в обратных ангстремах. Коэффициент отражения $R = 1 - T$.

Отметим, что множитель 0.0268 в выражениях для λ и k , приведенных выше, есть размерный коэффициент, численное значение которого равно 0.0268, а размерность – $[\text{\AA}^{-2} \cdot \text{эВ}^{-1}]$.

Подробные рекомендации к вычислительному алгоритму в случае, когда правая часть уравнения дисперсии (3) становится больше единицы, даны в [19].

Особенно простой вид формула (2) приобретает, когда не учитывается средний внутренний потенциал, т.е. когда $V_0 = 0$. Тогда

$$T = \frac{1}{1 + \left(\frac{cU}{2k} \right)^2 \frac{\sin^2 \mu c N}{\sin^2 \mu c}}. \quad (4)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрим зависимости коэффициента отражения R от энергии электронов пучка $R(E)$ для пленки толщиной $cN = 200 \text{ \AA}$. На них будем выбирать энергию частиц для дальнейшего исследования в процессе роста пленки. На рис. 2 зависимости $R(E)$ приведены для $c = 5 \text{ \AA}$, $y = -1$, $V_0 = 10 \text{ эВ}$. Эти значения выбраны исходя из следующих соображений. Период решетки $c = 5 \text{ \AA}$ соответствует среднему значению межплоскостных расстояний плоскостей с малыми кристаллографическими индексами в большинстве кристаллов. Значение параметра $y = -1$ приводит к величине запрещенной зоны между валентной и зоной проводимости кристалла порядка единиц электронвольт, что

соответствует реальной ситуации. $V_0 = 10 \text{ эВ}$ – это типичное среднее значение внутренней энергии электронов в кристаллах.

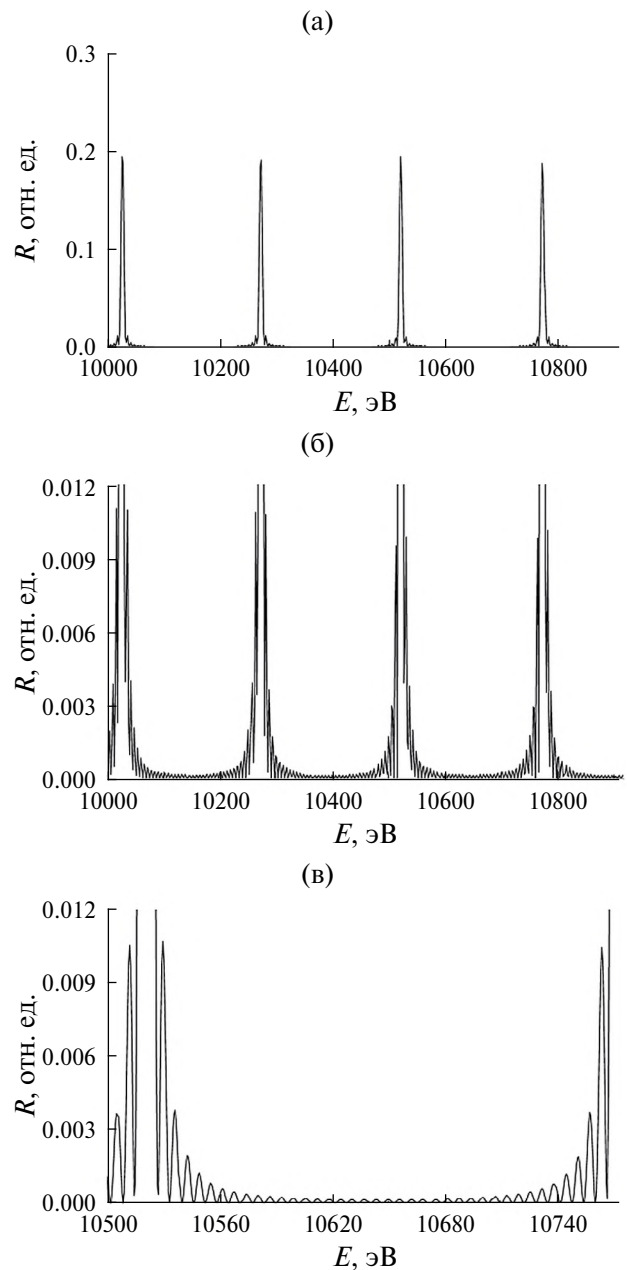


Рис. 2. Графики зависимости $R(E)$ в разных масштабах для $c = 5 \text{ \AA}$, $y = -1$, $V_0 = 10 \text{ эВ}$.

На рис. 2а видны резкие интенсивные пики. Они объясняются дифракцией на одномерной решетке и описываются модифицированной формулой Вульфа—Брэгга. Расстояние между пиками есть

$$\Delta E_n \approx \frac{2\sqrt{E_n}}{\sqrt{0.0268c^2}}, \quad (5)$$

где E_n — энергия, соответствующая n -му пика. Вывод этой формулы приведен в [22]. На рис. 2б в

увеличенном масштабе видим, что между пиками интенсивность отражения заметно осциллирует. Эти осцилляции являются одним из проявлений квантового размерного эффекта и становятся особенно наглядными при еще большем увеличении масштаба (рис. 2в).

На рис. 2в выбираем значение энергии $E = 10520$ эВ, соответствующее положению одного из дифракционных пиков, и подставляем его в формулу (1) в качестве параметра. Затем проводим вычисление $R(N)$ при этом значении энергии, что соответствует в эксперименте регистрации интенсивности отражения в зависимости от толщины растущей гетероэпитаксиальной пленки при данной энергии электронов пучка. На рис. 3а приведена эта зависимость. Видно, что интенсивность дифракционных пиков равна единице примерно при толщине $N_s = 1000$ Å. Никаких осцилляций, соответствующих квантовому размерному эффекту, нет. Они появляются, если чуть сдвинемся по энергии (рис. 2в) вправо. Значение огибающей колебаний при энергии $E = 10524$ эВ на этом рисунке соответствует амплитуде осцилляций на рис. 3б, на котором изображена зависимость $R(N)$ при энергии пучка $E = 10524$ эВ. Видно, что колебания имеют значительную амплитуду и период в 350 Å. То есть это длинноволновые осцилляции, подобные тем, что проявляются при скользящем падении пучка [9]. При еще большем смещении по энергии вправо $E = 10528$ эВ (рис. 2в) получим колебания с меньшими амплитудой и периодом (рис. 3в).

Далее вычислим интенсивность отраженного пучка с учетом неупругого поглощения и рассеяния электронов в пленке. Для этого умножим $R(N)$ на эмпирический множитель

$$S = \exp(-\alpha c N),$$

где коэффициент ослабления α равен 0.01, что характерно для энергии пучка $E = 10$ кэВ. Коэффициент ослабления представляет собой сумму коэффициента поглощения и коэффициента рассеяния. Получим приближенную эмпирическую формулу

$$I = I_1 R(N) S(N),$$

I_1 положим равным единице. Отметим, что последняя формула является приближенной и лишь качественно отражает экспериментальную ситуацию. Но, поскольку расчеты модельные, считаем этот выбор оправданным. На рис. 4 приведены результаты. Случай (а) соответствует энергии пучка $E = 10520$ эВ, а вариант (б) — $E = 10528$ эВ. Видно, что по сравнению с ситуацией скользящего падения пучка [20] спад интенсивности отражения не такой резкий. Это обусловлено тем, что коэффициент ослабления в случае нормального падения меньше.

До сих пор не учитывалось влияние шероховатости пленки на отражение электронов от ее поверхности. При нормальном падении пучка это

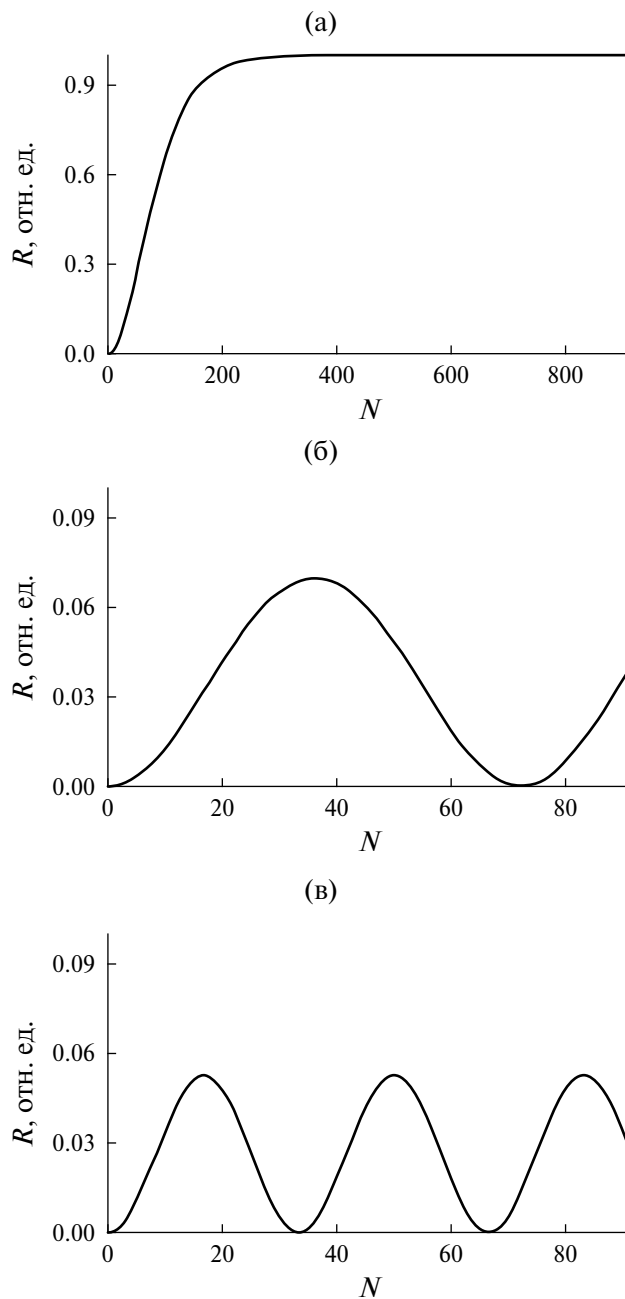


Рис. 3. График зависимости $R(N)$ при трех значениях энергии пучка: а — значение энергии лежит в запрещенной зоне, б, в — в разрешенной зоне.

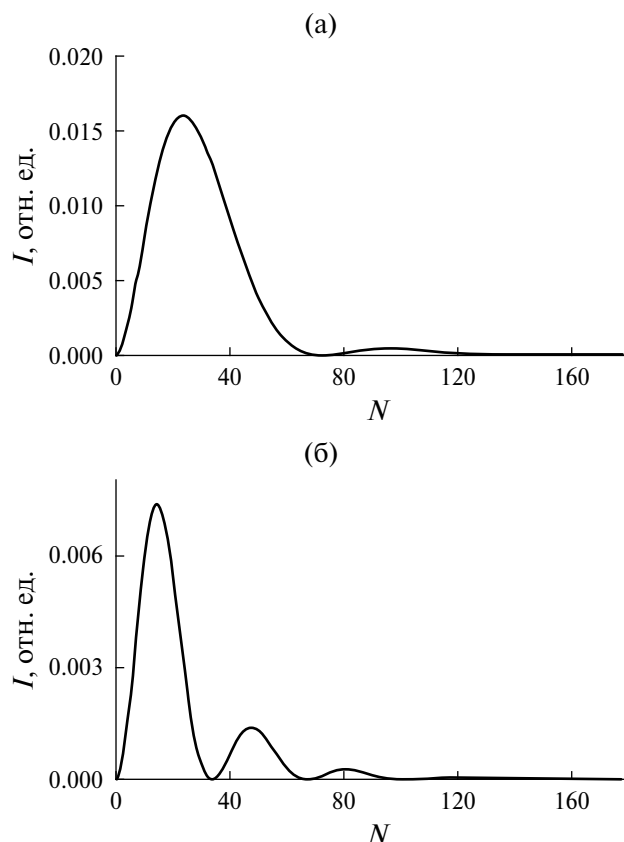


Рис. 4. Зависимость интенсивности отраженного пучка от толщины нарастающей пленки с учетом ослабления, вызванного поглощением и рассеянием электронов, для двух значений энергии.

явление не изучалось ни теоретически, ни экспериментально. Примем, что формула для интенсивности отражения аналогична случаю скользящего падения пучка [20, 23]:

$$I = \frac{1}{2} I_0 + I_1 R(N) S(N) \cos(2\pi N - \varphi). \quad (6)$$

Результаты расчета по формуле (6) приведены на рис. 5, где $I_0 = 1$. Видно, что коротковолновые осцилляции, вызванные рассеянием от поверхности, модулируются длинноволновыми колебаниями, причина которых — квантовый размерный эффект в объеме пленки. Наблюдается также спад их интенсивности за счет поглощения и рассеяния электронов. Аналогичное поведение кривая отражения имеет при теоретических расчетах [20] и наблюдается экспериментально [24] в случае скользящего падения пучка.

СООБРАЖЕНИЯ ОБ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОМ НАБЛЮДЕНИИ ЭФФЕКТА

Теоретические расчеты проведены для одномерной модели потенциала. Считаем, что такая модель отражает основные характеристики рассеяния

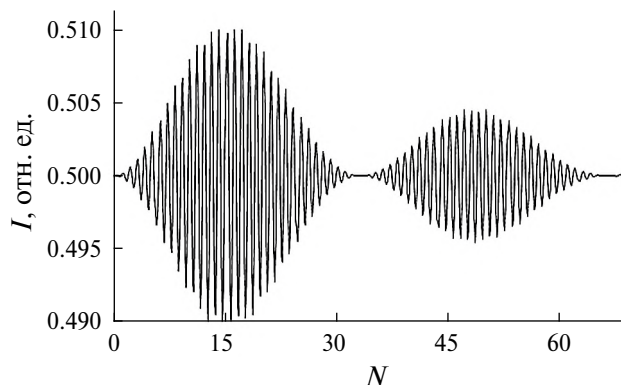


Рис. 5. Коротковолновые осцилляции, модулированные длинноволновыми колебаниями, с учетом ослабления интенсивности пучка.

электронов растущей пленкой. В трехмерной картине не удастся получить аналитическое выражение для описания квантового размерного эффекта. При отражении пучка электронов средней и высокой энергии от монокристалла часто наблюдаются либо дифракционные рефлексы, либо кучки-полосы, либо и то и другое вместе [25, 26]. Поэтому при настройке энергии пучка, отраженного от монокристаллической подложки, нужно выбирать ее значение, лежащее в пределах разрешенной зоны. В этом случае его интенсивность мала (рис. 2), поэтому фон на кривой отражения также мал. Энергия электронов также должна соответствовать значению, лежащему внутри разрешенной одномерной зоны и растущей монокристаллической пленки, поскольку только тогда можно наблюдать длинноволновые осцилляции, характерные для квантового размерного эффекта. При этом интенсивность отражения мала (рис. 2). Поэтому нет возможности увидеть осцилляции “на глаз”. Потребуется оборудование, фиксирующие их.

ОБ ИНТЕНСИВНОСТИ БРЭГГОВСКИХ РЕФЛЕКСОВ

В [27] была выведена формула для интенсивности брэгговских рефлексов, которые появляются при варьировании энергии электронов, падающих нормально на монокристаллическую пленку (рис. 2). Ниже повторим этот вывод более подробно, а также продолжим преобразование полученной ранее формулы до окончательного простого выражения.

Отметим, что появление узких резонансных пиков вовсе не связано с квантовым размерным эффектом, а обусловлено известной формулой Вульфа—Брэгга:

$$2d \sin \alpha = n\lambda. \quad (7)$$

При нормальном падении синус угла скольжения равен единице и параметром в условии резонанса остается длина волны излучения, которая

определяется его энергией. Так как в данном случае межплоскостное расстояние $d = c$, а $\lambda = 2\pi/k$, формула Вульфа–Брэгга записывается в виде

$$kc = \pi n. \quad (8)$$

Из нее в [22] выводится формула (5) для расстояний между пиками.

Итак, продолжим вывод формулы для интенсивности брэгговских пиков. Так как их положение определяется условием (8) и при этом $mc = kc + \pi m$, где m – целое число (формула (3)), то, подставляя его в формулу (4) и дважды дифференцируя по правилу Лопиталья числитель и знаменатель дроби в знаменателе правой части уравнения (4), при условии (8) получим

$$T = \frac{1}{1 + \left(\frac{cU}{2k}\right)^2 N^2}. \quad (9)$$

Отсюда

$$R = 1 - T = \frac{\left(\frac{cU}{2k}\right)^2 N^2}{1 + \left(\frac{cU}{2k}\right)^2 N^2}. \quad (10)$$

В [27] был сделан вывод о независимости интенсивности резонансного пика от его номера n . Это неправильный вывод. Дело в том, что в (10) k зависит от энергии E , т.е. от n . Покажем это. Подставим (8) в (10). Тогда, так как

$$U = \frac{2\pi y}{c^2},$$

получим

$$R = \frac{1}{\frac{1}{\left(\frac{c^2 UN}{2\pi}\right)^2} + 1} = \frac{1}{\frac{n^2}{N^2} y^2 + 1}. \quad (11)$$

Видно, что интенсивность зависит от N , т.е. от числа отражающих плоскостей в пленке, другими словами – от ее толщины, зависит от y – рассеивающей способности отдельной кристаллографической плоскости, а также от номера резонансного пика n .

Приведем некоторые примеры для значений $y = -1$, $N = 80$. Интенсивность первого пика ($n = 1$) почти равна единице, интенсивность N -го пика ($n = N = 80$) равна $R = 1/2$. Дальше по мере увеличения номера n интенсивность монотонно уменьшается (11).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что несмотря на то, что энергия электрона относительно высокая (10 кэВ), в растущей монокристаллической пленке при нормальном его падении проявляется квантовый размерный эффект. Он выражается в гармонических осцилляциях интенсивности отраженного пучка в зависимости от толщины растущей монокристаллической пленки. Получена приближенная формула, учитывающая ослабление интенсивности отраженного пучка за счет неупругого поглощения и рассеяния электронов, проведен расчет по ней коэффициента отражения.

Рассчитаны кривые отражения в случае наличия коротковолновых осцилляций, обусловленных отражением от поверхности растущей монокристаллической пленки. Показано, что они модулируются длинноволновыми колебаниями, определяемыми квантовым размерным эффектом.

Кроме того, отмечено, что при вариации энергии пучка на кривой отражения наблюдаются узкие резонансные пики. Выведена формула, определяющая их интенсивность, и указано выражение для интервалов между ними.

Выявлены условия, способствующие экспериментальному наблюдению эффекта.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Harris J.J., Joyce B.A., Dobson P.J. // Surf. Sci. 1981. V. 103. P. L90.
2. Dobson P.J., Norton N.G., Neave J.H., Joyce B.A. // Vacuum. 1983. № 10–12. P. 593.
3. Neave J.H., Dobson P.J., Joyce B.A., Zhang J. // Appl. Phys. Lett. 1985. V. 47 (2). P. 100.
4. Joyce B.A., Dobson P.J., Neave J.H. et al. // Surf. Sci. 1986. V. 168. P. 423.
5. Dobson P.J., Joyce B.A., Neave J.H., Zhang J. // J. Cryst. Growth. 1987. V. 81. P. 1.
6. Aarts J., Gerits W.M., Larsen P.K. // Appl. Phys. Lett. 1986. V. 48. № 14. P. 981.
7. Sakamoto T., Kawamura T., Nago S. et al. // J. Cryst. Growth. 1987. V. 81. № 1/4. P. 59.
8. Peng L.-M., Whelan M.J. // Surf. Sci. Lett. 1990. V. 238. P. L446.
9. Шкорняков С.М. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2019. № 2. С. 74. <https://doi.org/10.1134/S0207352819020124>
10. Кульбачинский В.А. Физика наносистем. М.: Физматлит, 2023. 768 с.
11. Шкорняков С.М., Сальников М.Л., Семилетов С.А. // ФТТ. 1977. Т. 19. Вып. 3. С. 687.
12. Пшеничников Е.А. // ФТТ. 1962. Т. 4. Вып. 5. С. 1113.
13. Schnupp P. // Phys. Status Solidi. 1967. V. 21. P. 567.

14. Schnupp P. // Solid-State Electron. 1967. V. 10. P. 785.
15. Lopez C.E., Helman J.S. // Phys. Rev. B. 1974. V. 6. № 4. P. 1751.
16. Fumio S. // Technical Report of ISSP. Ser. A. 1973. № 616. P. 1.
17. Игнатович В.К. Рассеяние волн и частиц на одномерных периодических потенциалах. Препринт Р4-10778. Дубна: ОИЯИ, 1977. 17 с.
18. Игнатович В.К. Рассеяние нейтронов на несимметричном одномерном периодическом потенциале. Препринт Р4-11135. Дубна: ОИЯИ, 1978. 23 с.
19. Шкорняков С.М. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2017. № 6. С. 83. <https://doi.org/10.7868/S020735281706018X>
20. Шкорняков С.М. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2020. № 5. С. 82. <https://doi.org/10.31857/S1028096020050167>
21. Шкорняков С.М. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2022. № 2. С. 104. <https://doi.org/10.31857/S1028096022020121>
22. Шкорняков С.М. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2022. № 8. С. 102. <https://doi.org/10.31857/S1028096022080143>
23. Peng L.-M., Dudarev S.L., Whelan M.J. High-Energy Electron Diffraction and Microscopy. Oxford Science Publications, 2004. 535 p.
24. Lilienkamp G., Koziol C., Bauer E. // RHEED and Reflection Electron Imaging of Surfaces / Eds. Larsen P.K., Dobson P.J. New York: Plenum, 1988. P. 489.
25. Жукова Л.А., Гуревич М.А. Электронография поверхностных слоев и пленок полупроводниковых материалов. М.: Металлургия, 1971. 176 с.
26. Метод дифракции отраженных электронов в материаловедении. Сборник статей / Под ред. Шварца А. и др. Перевод с англ. М.: Техносфера, 2014. 560 с.
27. Шкорняков С.М. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2024. № 2. С. 108. <https://doi.org/10.31857/S1028096024020166>

QUANTUM SIZE EFFECT DURING NORMAL INCIDENCE OF A BEAM OF MEDIUM ENERGY ELECTRONS ON A GROWING HETEROEPITAXIAL FILM

S. M. Shkorniyakov*

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

**E-mail: shkorniyakov@mail.ru*

Abstract. The reflection coefficient of medium-energy electrons (about 10 KeV) was calculated for their normal incidence on a thin growing single-crystal film. It is shown that in this case a quantum size effect occurs, which manifests itself in harmonic oscillations of the intensity of the reflected beam. The amplitude and period of oscillations depend on the thickness of the growing film and the energy of the incident electrons. A graphic illustration of the results obtained is provided.

УДК 677.494

НЕТКАНЫЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ МАТЕРИАЛЫ, ПОЛУЧАЕМЫЕ ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЕМ ПОЛИАНИЛИНА И КРУПНОТОННАЖНЫХ ПОЛИМЕРОВ

© 2025 г. С. Н. Малахов^{1,*}, Ю. Н. Малахова^{1,2}, С. Н. Чвалун¹

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

²МИРЭА – Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий
им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

*E-mail: s.malakhov@mail.ru

Поступила в редакцию 02.10.2024 г.

После доработки 14.10.2024 г.

Принята к публикации 14.10.2024 г.

Получены электропроводящие микро- и нановолокнистые нетканые материалы методом электроформования растворов смесей полианилина и ряда крупнотоннажных полимеров (полиамида-6, полилактида, полистирола, полиэтиленоксида). Средний диаметр волокон находится в диапазоне 0.5–6 мкм, при этом введение полианилина в формовочный раствор приводит к снижению диаметра волокон. Состав полученных материалов подтвержден методом ИК-спектроскопии. Установлено, что в процессе электроформования наблюдается изменение надмолекулярной структуры полиамида-6 и полилактида (переход от α -фазы к γ - и аморфной фазам соответственно), при этом полианилин не образует кристаллических структур. Показано, что удельная электропроводность полученных нетканых полотен может достигать 10^{-3} См/см, что позволяет применять их как в тканевой инженерии, так и в органической электронике.

DOI: 10.31857/S0023476125010144, EDN: ISJNTB

ВВЕДЕНИЕ

Нетканые материалы обладают уникальными физико-химическими характеристиками, обеспечивающими широкий спектр применения как в научно-исследовательских, так и в коммерческих целях. Получение подобных материалов методом электроформования (вытягивания волокон из раствора или расплава полимера под действием мощного электрического поля) в настоящее время актуально в областях генерации и хранения энергии, водоочистке и восстановлении окружающей среды, здравоохранении и биомедицине [1]. При этом “традиционные” крупнотоннажные термо- и реактопласты являются диэлектриками, так же как и нетканые полотна на их основе. В то же время в ряде случаев (например, в области органической электроники) необходимо, чтобы такие волокна были электропроводящими [2].

Получать проводящие волокнистые материалы можно различными способами. Один из них – создание композитных волокон, содержащих проводящий наполнитель. В качестве таких наполнителей могут быть использованы сажа [3, 4], углеродные нанотрубки [5–7], графен и его производные [8–10], металлы, их оксиды [10–13] и т.д. Другой подход заключается в покрытии волокон слоем

металлов или сплавов, что также придает им электропроводность. При этом могут быть использованы как сталь или алюминий, так и благородные металлы типа золота, серебра или платины [14, 15]. Наконец, возможно использовать полимеры, имеющие собственную проводимость [16].

К настоящему времени известен ряд проводящих полимеров [17], одним из наиболее удобных по совокупности свойств (проводимость, легкость получения и переработки, стоимость) является полианилин [18]. Однако в чистом виде полианилин не формуется в волокна из-за низкой вязкости растворов, поэтому наиболее простой способ получения материалов на его основе – электроформование из смеси с волокнообразующим полимером [19–21]. При выборе волокнообразующего полимера стоит учитывать весьма ограниченную растворимость полианилина, а также необходимость его допирования – например, камфорсульфоновой или *пара*-толуолсульфокислотой.

Цель настоящей работы – получение гибридных нетканых электропроводящих материалов на основе полианилина, исследование их морфологии, структуры и свойств в зависимости от использованного волокнообразующего полимера.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения волокон использовали полистирол (ПС) 525М (Нижнекамскнефтехим, Россия) с показателем текучести расплава (ПТР) 10.2; полилактид (ПЛА) 4032D (Nature Works LLC, США) с ПТР 7.0; полиамид-6 (ПА) Волгамид-27 (Куйбышевазот, Россия) с относительной вязкостью 2.74 и полиэтиленоксид (ПЭО) с молекулярной массой 2 000 кДа (Sigma-Aldrich, США). В качестве проводящей компоненты использовали полианилин (ПАНИ) в форме эмеральдинового основания (Sigma-Aldrich, США) с молекулярной массой 10 кДа и камфорсульфоновую кислоту (КСК) (99%, Acros Organics). Растворы готовили в хлороформе (ХФ) (хч, Компонент-реактив, Россия) и гексафторизопропанол (ГФИП) (99%, ПиМ-Инвест, Россия).

Формовочные растворы готовили путем перемешивания требуемого количества волокнообразующего полимера и растворителя (ХФ для ПС, ПЛА и ПЭО, ГФИП для ПЛА и ПА) на магнитной мешалке в течение 24 ч. Проводящие формовочные растворы готовили в две стадии: сначала растворяли 200 мг ПАНИ и 260 мг КСК в 10 мл ХФ или ГФИП, перемешивали на магнитной мешалке в течение 24 ч. Полученный раствор фильтровали для удаления нерастворившихся частиц, после чего добавляли волокнообразующий полимер и перемешивали еще 24 ч.

Электроформование из раствора проводили с использованием лабораторной установки (рис. 1а) на основе высоковольтного источника Spellman

SL130PN30, шприцевого насоса Висма-Планар ДШ-08 в качестве дозирующего устройства, а также алюминиевого диска диаметром 50 см, на который попадал готовый материал. Проводящие материалы также получали на стеклянные измерительные ячейки с предварительно напыленными электродами (рис. 1б). Приложенное напряжение составляло 18 кВ, межэлектродное расстояние — 20 см, скорость подачи раствора — 3 мл/ч.

Микрофотографии нетканых материалов получали с использованием растрового электронного микроскопа Thermo Fisher Scientific Phenom XL при ускоряющем напряжении 5 кВ без напыления токопроводящего покрытия. Обработку изображений и определение диаметров волокон проводили в программе ImageJ 1.49. ИК-спектроскопию выполняли на ИК-фурье-спектрометре Thermo Fisher Scientific Nicolet iS5 с использованием приставки нарушенного полного внутреннего отражения iD5 ATR. Регистрацию спектров проводили в области 4000–550 см⁻¹. Рентгеноструктурный анализ образцов проводили на пропускание с использованием дифрактометра Rigaku SmartLab (CuK_α-излучение, λ = 1.5408 Å). Краевые углы измеряли с помощью системы анализа формы капли KRUSS DSA30E.

Проводимость получаемых нетканых материалов изучали с помощью системы измерения параметров полупроводников Keithley 4200-SCS при напряжении 1 В. Удельную проводимость конечного гибридного материала рассчитывали исходя из массы и геометрии образца.

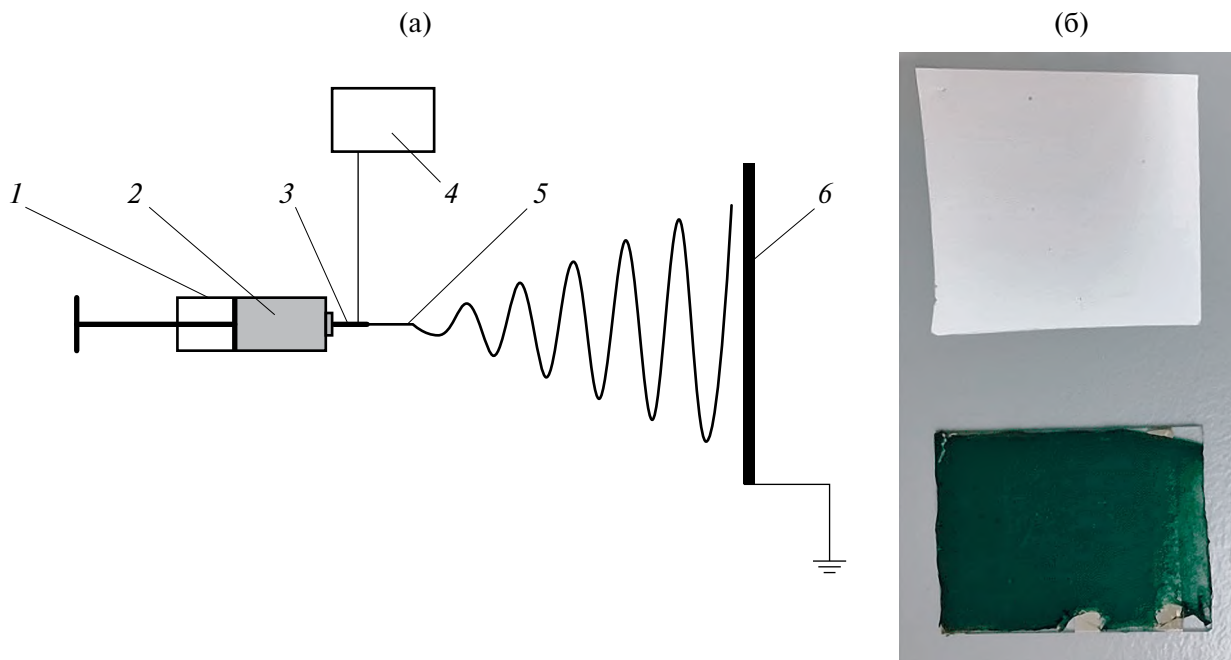


Рис 1. Схема экспериментальной установки для получения нетканых материалов (а): 1 — подающее устройство, 2 — раствор полимера, 3 — капилляр, 4 — источник высокого напряжения, 5 — первичная струя, 6 — приемное устройство. Полученные материалы (б) из чистого ПЭО (вверху) и ПЭО–ПАНИ/КСК, сформованные на пластину с нанесенными металлическими электродами (внизу).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для достижения высокой электропроводности конечных волокон необходима минимальная доля волокнообразующего полимера в них. В этой связи первым шагом было электроформование из чистых полимеров для определения минимальной концентрации, при которой возможно стабильное образование волокон. Так, электроформование из растворов ПА в ГФИП проводили в диапазоне концентраций 2–6 мас. %. При формовании из 2%-ного раствора происходил переходный процесс от электрораспыления к электроформованию, в результате чего образующийся материал состоял из частиц диаметром 2–3 мкм, соединенных фрагментами волокон. Увеличение концентрации полимера до 4 мас. % приводит к получению волокон диаметром ~500 нм, также содержащих некоторое количество веретенообразных дефектов. При использовании 6%-ного раствора образуются бездефектные волокна средним диаметром 0.7 мкм. Формование из смеси ПА–ПАНИ/КСК (при концентрации ПА 6 мас. %) приводит к получению бездефектных волокон средним диаметром 0.6 мкм (рис. 2а).

Для получения волокон из ПЛА использовали растворы в ГФИП (концентрацией 3–9 мас. %) и ХФ (4–10 мас. %). При электроформовании 3%-ного раствора ПЛА в ГФИП были получены волокна с большим количеством дефектов, при этом средний диаметр волокон составил 0.8 мкм, увеличение доли полимера до 6 мас. % привело к образованию бездефектных волокон со средним диаметром 1.3 мкм, до 9 мас. % – 3.2 мкм. Формование из смеси ПЛА–ПАНИ/КСК (при 6%-ной концентрации волокнообразующего полимера) приводит к снижению среднего диаметра волокон до 0.45 мкм. При формовании из растворов ПЛА в ХФ при концентрации полимера 4 мас. % наблюдается лишь электрораспыление, при 6% происходит образование волокон, однако они содержат большое количество веретенообразных дефектов, при 8% формируются круглые бездефектные волокна со средним диаметром 7.5 мкм. Однако добавление ПАНИ/КСК в 8%-ный раствор ПЛА приводит к переходу в

электрораспыление с образованием лишь обрывочных фрагментов волокон, в связи с чем концентрация ПЛА была увеличена до 9 мас. %. Из такого раствора были получены гибридные проводящие нетканые полотна смеси ПЛА–ПАНИ/КСК со средним диаметром волокон менее 2 мкм.

ПЭО при формовании из ХФ позволяет получать волокна со средним диаметром 1.2 мкм уже при содержании полимера 0.7 мас. %. Добавление ПАНИ–КСК приводит к минимальному изменению среднего диаметра волокон до 1.1 мкм (рис. 2б).

Электроформование из растворов ПС концентрацией 5–10 мас. % приводило лишь к образованию частиц размером до 50–70 мкм (т.е. происходил процесс электрораспыления). При использовании 15%-ного раствора образующийся материал состоял из волокон (средний диаметр – 3.2 мкм) с большим количеством веретено- и гантелеобразных дефектов. Увеличение концентрации до 20 мас. % позволяет получить бездефектный материал с волокнами лентообразной формы средней шириной 12 мкм и толщиной 4 мкм, что по площади сечения эквивалентно круглым волокнам диаметром 8 мкм. Формование из смеси ПС–ПАНИ/КСК приводит к снижению эквивалентного диаметра волокон до 6 мкм (рис. 2в).

Таким образом, гибридные ПАНИ-содержащие нетканые материалы могут быть получены с использованием любого из использованных в работе волокнообразующих полимеров. В то же время из-за существенных различий в концентрации полимера, необходимой для начала волокнообразования, доля ПАНИ в материалах будет существенно различаться (наименьшая – в материале с ПС (5.8%), наибольшая – в материале с ПЭО (35.7%)). Это отражается и на внешнем виде нетканых полотен – все они имеют зеленый цвет (характерный для ПАНИ в форме эмеральдинового основания), однако разную интенсивность окраски из-за различного содержания проводящего компонента. Так, полотна ПС–ПАНИ/КСК имеют светло-зеленую окраску, ПА– и ПЛА–ПАНИ/КСК – ярко-зеленую, а ПЭО–ПАНИ/КСК (рис. 1б) – темно-зеленую.

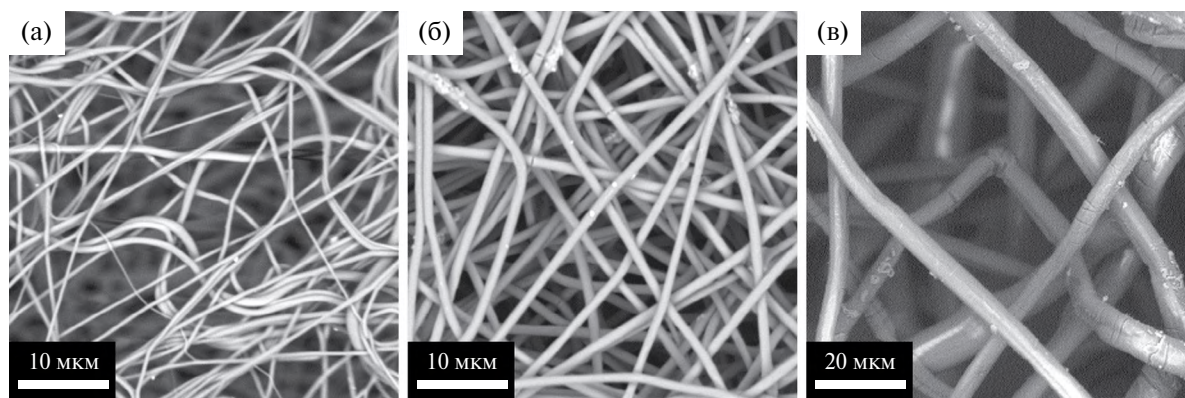


Рис. 2. Микрофотографии нетканых гибридных электропроводящих материалов на основе ПА (а), ПЭО (б) и ПС (в).

Смачиваемость нетканых материалов является важной характеристикой, влияющей на их практическое применение. Полученные нетканые материалы из ПЛА и ПС характеризуются высокой гидрофобностью (краевой угол — более 130°), она сохраняется и в проводящих материалах ПЛА–ПАНИ/КСК и ПС–ПАНИ/КСК. Нетканый материал из ПА сразу после получения также демонстрирует гидрофобные свойства (краевой угол около 140°), однако после выдерживания в воде и высушивания материал необратимо теряет их [26]. В отличие от полотен из чистого ПА гибридный проводящий материал ПА–ПАНИ/КСК изначально демонстрирует влаговпитывание, что позволяет применять его в сферах, где необходимо хорошее смачивание жидкостью (например, в тканевой инженерии).

Полимерная струя в процессе электроформования подвергается высокоскоростному вытягиванию в электрическом поле, что может приводить к изменению надмолекулярной структуры полимеров. Из анализа большеугловых дифрактограмм видно, что исходный полиамид-6 характеризуется присутствием кристаллитов преимущественно α -формы, которой соответствуют рефлексы (200) при $2\theta = 20.4^\circ$ и (002)/(202) при 23.9° [25, 26]. В процессе электроформования происходит переход к метастабильной γ -форме в волокнах (рефлекс (200) при 21.3°), в то время как в пленках, полученных поливом формовочного раствора, сохраняется α -форма кристаллов (рис. 3а). Схожая картина наблюдается для полилактида (рис. 3б): исходный полимер является частично кристаллическим

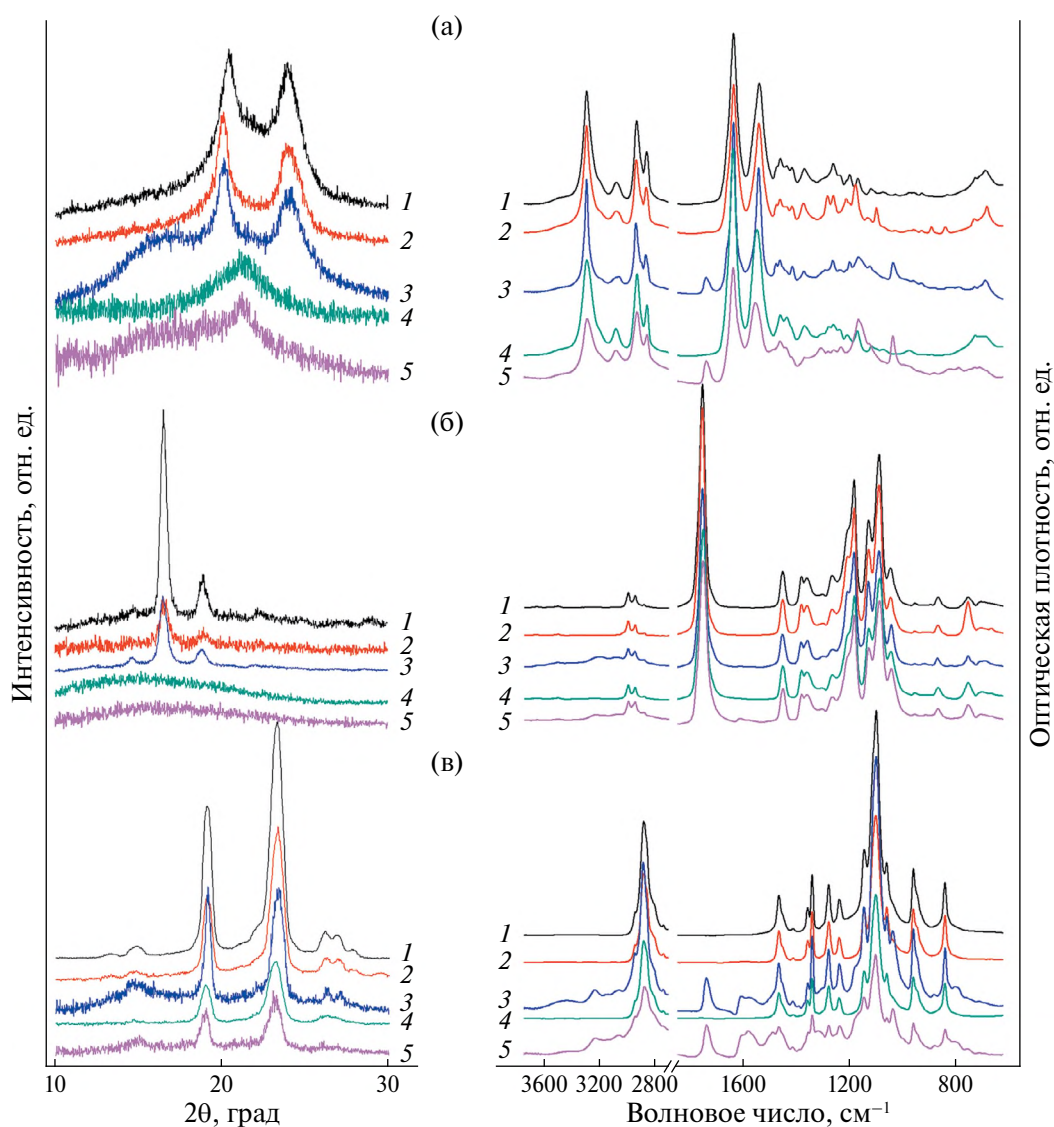


Рис. 3. Большеугловые дифрактограммы (слева) и ИК-спектры (справа) образцов на основе полиамида (а), полилактида (б) и полиэтиленоксида (в): 1 — исходный полимер, 2 — пленка из полимера, 3 — пленка из полимера с ПАНИ/КСК, 4 — нетканый материал из полимера, 5 — нетканый материал из полимера с ПАНИ/КСК.

с присутствием рефлексов (110)/(200) при 16.5° и (203) при 18.9° , характерных для α -фазы [27, 28]. При электроформовании в волокне образуется лишь аморфная фаза с соответствующим гало на дифрактограммах, а в отлитых пленках сохраняется исходная кристаллическая структура полимера. Полиэтиленоксид и полистирол, напротив, не демонстрируют значимых изменений надмолекулярной структуры в процессе электроформования. Так, для всех образцов на основе ПЭО (рис. 3в) наблюдаются рефлексы, соответствующие моноклинной кристаллической фазе, наиболее интенсивными из которых являются (120) при 19.1° и (112) при 23.3° [29, 30], а для ПС, являющегося аморфным полимером, на дифрактограммах наблюдается лишь широкое гало с центром при 19.4° [31, 32].

Известны различные модели кристаллической структуры ПАНИ/КСК, основанные на анализе дифрактограмм материалов с различной степенью упорядоченности макромолекул [33]. Одна из них — триклинная структура из двойных слоев цепей ПАНИ, разделенных двойными слоями анионов КСК [34]. На степень кристалличности полных из растворов пленок ПАНИ/КСК значительно влияет используемая система растворителей [35], при этом для ГФИП и ХФ обнаружено снижение интенсивности пика, связанного с межмолекулярными π - π -взаимодействиями.

Несмотря на то что ПАНИ, допированный КСК, способен образовывать кристаллические структуры, в полученных образцах не наблюдается соответствующих рефлексов (рис. 3, кривые 3 и 5). Вероятно, использование смесей ПАНИ/КСК с волокнообразующими полимерами нарушает образование упорядоченных кристаллических областей в процессе электроформования волокон. Схожая ситуация описана в [36] при исследовании образцов на основе смеси допированного ПАНИ с ПЭО, где наблюдали только рефлексы волокнообразующего полимера. В [37] для смесей ПЛА с ПАНИ, допированным *пара*-толуолсульфоновой кислотой, было показано, что на дифрактограммах пленочных образцов присутствуют слабый широкий рефлекс в области 8.4° – 9.5° и очень слабые рефлексы при 27.2° , 29° , 31.4° , относящиеся к допированному ПАНИ, которые не наблюдаются для соответствующих нетканых материалов. Таким образом, отсутствие рефлексов ПАНИ/КСК в нетканых материалах может быть объяснено значительным вкладом аморфной составляющей и высокой неупорядоченностью структуры цепей ПАНИ [38].

В ИК-спектрах всех образцов присутствуют полосы поглощения, характерные для волокнообразующих полимеров. В случае ПА (рис. 4а) это валентные колебания N—H (3297 см^{-1}), полосы Амид I (1638 см^{-1}) и Амид II (1541 см^{-1}), валентные (2934 и 2822 см^{-1}) и деформационные (1463 и 1170 см^{-1}) колебания C—H [25, 26]; для ПЛА (рис. 4б) характерны валентные колебания карбонильной

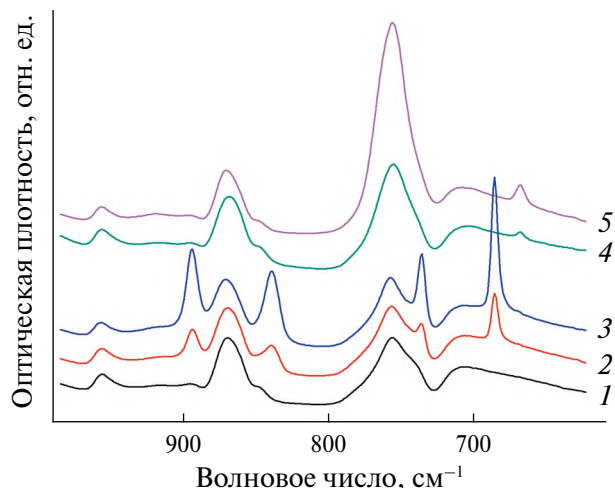


Рис. 4. ИК-спектры образцов на основе полилактида в области 1000 – 600 см^{-1} : 1 — исходный полимер; 2, 3 — нетканый материал и пленка, полученные из раствора в ХФ; 4, 5 — нетканый материал и пленка, полученные из раствора в ГФИП.

группы (1756 см^{-1}), валентные колебания C=O (1200 – 1000 см^{-1}), валентные (2995 и 2945 см^{-1}) и деформационные (1454 , 1383 и 1361 см^{-1}) колебания C—H [24, 28]. ПС характеризуется наличием валентных колебаний C—H в ароматическом кольце (3100 – 3000 см^{-1}) и в метиленовых группах (2923 и 2850 см^{-1}), колебаний ароматического кольца (1601 и 1493 см^{-1}), деформационных колебаний C—H в метиленовых группах (1452 см^{-1}); веерных колебаний C—H в мономещенном ароматическом кольце (757 и 698 см^{-1}) [31, 32]. В ИК-спектрах ПЭО (рис. 4в) наблюдаются валентные (2946 и 2884 см^{-1}) и деформационные (1467 , 1360 , 1342 , 1280 , 1241 , 962 и 843 см^{-1}) колебания C—H, а также валентные колебания связей C—O и C—C (1147 , 1100 и 1061 см^{-1}) [23, 30].

Кроме этого, спектры проводящих материалов, полученных из смесей с ПАНИ/КСК, содержат дополнительные полосы поглощения, характерные для ПАНИ, допированного КСК: валентные колебания N—H при 3235 см^{-1} , валентные колебания C—H в ароматическом кольце при 3070 – 3060 см^{-1} , деформационные колебания хиноидных и бензоидных колец при 1582 и 1491 см^{-1} , валентные колебания C=N при 1378 и 1304 см^{-1} , валентные колебания карбонильной группы при 1740 см^{-1} и сульфогруппы при 1040 см^{-1} [22–24]. При этом часть из них может перекрываться более интенсивными полосами соответствующего волокнообразующего полимера.

Отметим, что в материалах, получаемых электроформованием растворов, возможно сохранение остаточного растворителя даже после длительного выдерживания на воздухе. На рис. 4 представлены фрагменты ИК-спектров образцов на основе ПЛА (пленок и волокон), полученных из ГФИП и ХФ.

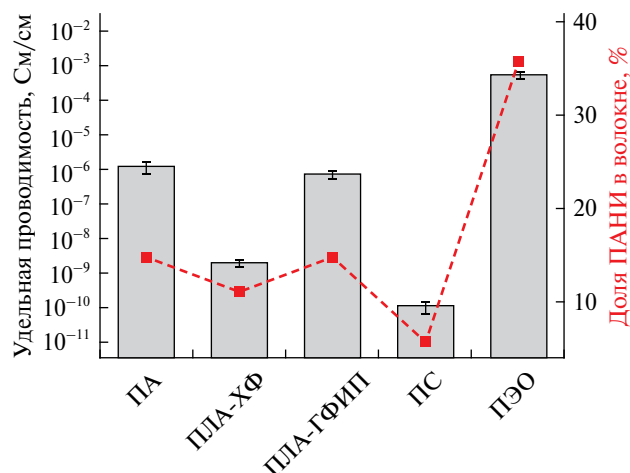


Рис. 5. Удельная электропроводность полученных материалов и доля ПАНИ в волокне в зависимости от использованного волокнообразующего полимера.

Присутствие ХФ подтверждается наличием полосы поглощения в области 669 см^{-1} , а также значительным увеличением интенсивности полосы при 755 см^{-1} (где происходит наложение полос поглощения ПЛА и ХФ) [39], присутствие ГФИП — наличием полос поглощения при 894 , 839 , 736 и 686 см^{-1} [40]. Таким образом, в случае использования подобных волокнистых материалов для задач биологии и медицины необходима дополнительная стадия удаления остаточного растворителя для уменьшения их цитотоксичности.

Результаты измерения электропроводности полученных материалов, а также доля ПАНИ в соответствующих волокнах представлены на рис. 5. Как видно из полученных результатов, проводимость образцов возрастает по мере увеличения доли ПАНИ в волокне. Так, материалы ПС–ПАНИ/КСК характеризуются и минимальным содержанием проводящего компонента (5.8 мас. %), и наименьшей проводимостью ($\sim 10^{-10}$ См/см). Образцы состава ПА–ПАНИ/КСК и ПЛА–ПАНИ/КСК (при получении из ГФИП, где возможно образование волокон при меньшей концентрации ПЛА) демонстрируют проводимость $\sim 10^{-6}$ См/см, что позволяет использовать их как матрицы для электростимулируемого роста клеточных культур [24]. Наибольшей проводимостью (до $\sim 10^{-3}$ См/см) обладают нетканые полотна состава ПЭО–ПАНИ/КСК, где доля проводящего компонента максимальна (35.7 мас. %). Материалы с подобной проводимостью уже могут быть использованы в органической электронике — например, в качестве сенсоров [23].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе получены и охарактеризованы нетканые материалы на основе полианилина и ряда крупнотоннажных волокнообразующих полимеров.

Показана возможность получения проводящих нетканых материалов со средним диаметром волокон $0.5\text{--}6\text{ мкм}$. Добавление ПАНИ/КСК в формовочный раствор приводит к снижению среднего диаметра волокон по сравнению с раствором волокнообразующего полимера, что может быть связано со снижением вязкости при введении ПАНИ. В процессе электроформования происходит изменение надмолекулярной структуры полиамида-6 (переход от α - к γ -фазе) и полилактида (переход от α - к аморфной фазе), при этом сам ПАНИ не образует кристаллических структур. Проводимость полученных материалов возрастает с увеличением доли ПАНИ в волокне и может достигать 10^{-3} См/см, что позволяет применять их как в тканевой инженерии, так и в органической электронике.

Работа проведена в рамках выполнения государственного задания НИЦ “Курчатовский институт” с использованием оборудования ресурсных центров (ОМС, ЭФМ) НИЦ “Курчатовский институт”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kenry, Lim C.T. // Prog. Polym. Sci. 2017. V. 70. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2017.03.002>
2. Wang X.X., Yu G.F., Zhang J. et al. // Prog. Mater. Sci. 2021. V. 115. P. 100704. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100704>
3. Hwang J., Muth J., Ghosh T. // J. Appl. Polym. Sci. 2007. V. 104. P. 2410. <https://doi.org/10.1002/app.25914>
4. Victor F.S., Kugarajah V., Bangaru M., Dharmalingam S. // J. Electrostat. 2022. V. 119. P. 103738. <https://doi.org/10.1016/j.elstat.2022.103738>
5. Mazinani S., Aji A., Dubois C. // J. Polym. Sci. B. Polym. Phys. 2010. V. 48. P. 2052. <https://doi.org/10.1002/polb.22085>
6. Yang T., Wu D., Lu L. et al. // Polym. Compos. 2011. V. 32. P. 1280. <https://doi.org/10.1002/pc.21149>
7. Naeem F., Prestayko R., Saem S. et al. // Nanotechnology. 2015. V. 26. P. 395301. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/26/39/395301>
8. Bao Q., Zhang H., Yang J.X. et al. // Adv. Funct. Mater. 2010. V. 20. P. 782. <https://doi.org/10.1002/adfm.200901658>
9. Azarniya A., Eslahi N., Mahmoudi N., Simchi A. // Compos. A. Appl. Sci. Manuf. 2016. V. 85. P. 113. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2016.03.011>
10. Li Y., Zhang P., Ouyang Z. et al. // Adv. Funct. Mater. 2016. V. 26. P. 2122. <https://doi.org/10.1002/adfm.201504533>
11. Liu Y., Teng H., Hou H., You T. // Biosens. Bioelectron. 2009. V. 24. P. 3329. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2009.04.032>
12. Zhu H., Du M., Zhang M. et al. // Sensor. Actuat. B. Chem. 2013. V. 185. P. 608. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.05.062>

13. *Alegre C., Busacca C., Di Blasi A. et al.* // J. Energy Storage. 2019. V. 23. P. 269.
<https://doi.org/10.1016/j.est.2019.04.001>
14. *Jur J.S., Sweet III W.J., Oldham C.J., Parsons G.N.* // Adv. Funct. Mater. 2011. V. 21. P. 1993.
<https://doi.org/10.1002/adfm.201001756>
15. *Климова С.А., Аткин В.С., Усачев А.Н. и др.* // Хим. волокна. 2017. № 3. С. 66.
16. *Das T.K., Prusty S.* // Polym.-Plast. Technol. 2012. V. 51. P. 1487.
<https://doi.org/10.1080/03602559.2012.710697>
17. *Namsheer K., Rout C.S.* // RSC Adv. 2021. V. 11. P. 5659.
<https://doi.org/10.1039/D0RA07800J>
18. *Majeed A.H., Mohammed L.A., Hammoodi O.G. et al.* // Int. J. Polym. Sci. 2022. V. 2022. P. 9047554.
<https://doi.org/10.1155/2022/9047554>
19. *Zhang Y., Rutledge G.C.* // Macromolecules. 2012. V. 45. P. 4238.
<https://doi.org/10.1021/ma3005982>
20. *Das S., Sharma M., Saharia D. et al.* // Biomed. Mater. 2017. V. 12. P. 045025.
<https://doi.org/10.1088/1748-605X/aa7802>
21. *Farkhondehnia H., Amani Tehran M., Zamani F.* // Fiber. Polym. 2018. V. 19. P. 1813.
<https://doi.org/10.1007/s12221-018-8265-1>
22. *Frontera P., Busacca C., Trocino S. et al.* // J. Nanosci. Nanotechnol. 2013. V. 13. P. 4744.
<https://doi.org/10.1166/jnn.2013.7196>
23. *Li C., Chartuprayoon N., Bosze W. et al.* // Electroanal. 2014. V. 26. P. 711.
<https://doi.org/10.1002/elan.201300641>
24. *Yao J., Chen Y., Li W. et al.* // RSC Adv. 2019. V. 9. P. 5610.
<https://doi.org/10.1039/C8RA10495F>
25. *Liu Y., Cui L., Guan F. et al.* // Macromolecules. 2007. V. 40. P. 6283.
<https://doi.org/10.1021/ma070039p>
26. *Малахов С.Н., Чвалун С.Н.* // Российские нанотехнологии. 2020. Т. 15. № 4. С. 477.
<https://doi.org/10.1134/S1992722320040093>
27. *Hsieh Y.T., Nozaki S., Kido M. et al.* // Polym. J. 2020. V. 52. P. 755.
<https://doi.org/10.1038/s41428-020-0343-8>
28. *Малахов С.Н., Малышкина А.М., Чвалун С.Н.* // Журн. прикл. химии. 2022. Т. 95. № 9. С. 1179.
<https://doi.org/10.31857/S0044461822090109>
29. *Deitzel J.M., Kleinmeyer J.D., Hirvonen J.K., Tan N.B.* // Polymer. 2001. V. 42. P. 8163.
[https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(01\)00336-6](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(01)00336-6)
30. *Малахова Ю.Н., Малахов С.Н., Камышинский Р.А. и др.* // Журн. прикл. химии. 2017. Т. 90. № 9. С. 1252.
31. *Chae D.W., Kim B.C.* // Polym. Adv. Technol. 2005. V. 16. P. 846.
<https://doi.org/10.1002/pat.673>
32. *Малахов С.Н., Кузнецов Н.М., Вдовиченко А.Ю. и др.* // Хим. волокна. 2023. № 6. С. 56.
33. *Al-Gharram M., Jum'h I., Telfah A., Al-Hussein M.* // Colloid. Surf. A. 2021. V. 628. P. 127342.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.127342>
34. *Śniechowski M., Borek R., Piwowarczyk K., Łużny W.* // Macromol. Theor. Simul. 2015. V. 24. P. 284.
<https://doi.org/10.1002/mats.201400105>
35. *Garrudo F.F.F., Ferreira L.V., Ferraria A.M. et al.* // Synthetic Met. 2024. V. 301. P. 117523.
<https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2023.117523>
36. *Olvera-Gracia M., Aguilar-Hernandez J.R.* // J. Appl. Res. Technol. 2014. V. 12 P. 598.
[https://doi.org/10.1016/S1665-6423\(14\)71638-4](https://doi.org/10.1016/S1665-6423(14)71638-4)
37. *Picciani P.H., Medeiros E.S., Pan Z. et al.* // J. Appl. Polym. Sci. 2009. V. 112. № 2. P. 744.
<https://doi.org/10.1002/app.29447>
38. *Ucar N., Kizildag N., Onen A. et al.* // Fiber. Polym. 2015. V. 16. P. 2223.
<https://doi.org/10.1007/s12221-015-5426-3>
39. *Костина Ю.В., Бондаренко Г.Н., Алентьев А.Ю., Ямпольский Ю.П.* // Высокомол. соед. Сер. А. 2006. Т. 48. № 1. С. 41.
40. *Moseti K.O., Yoshioka T., Kameda T., Nakazawa Y.* // Molecules. 2019. V. 24. P. 3945.
<https://doi.org/10.3390/molecules24213945>

ELECTRICALLY CONDUCTIVE NONWOVEN MATERIALS PRODUCED BY ELECTROSPINNING OF POLYANILINE AND BULK POLYMERS

S. N. Malakhov^{a,*}, Yu. N. Malakhova^{a,b}, S. N. Chvalun^a

^aNational Research Center "Kurchatov Institute", Moscow, Russia

^bMIREA – Russian Technological University, M.V. Lomonosov Moscow State Institute of Fine Chemical Technologies, Moscow, Russia

*E-mail: s.malakhov@mail.ru

Abstract. Electrically conductive micro- and nanofibrous nonwoven materials were obtained by electrospinning of solutions of polyaniline and a number commodity polymers (polyamide-6, polylactic acid, polystyrene, polyethylene oxide). The average fiber diameter is in the range of 0.5–6 μm, while the addition of polyaniline into the spinning solution leads to a decrease in fiber diameter. The composition of the obtained materials was confirmed by IR spectroscopy. It was found that during the electrospinning process the supramolecular structure of polyamide-6 and polylactide changes (from α-phase to γ- and amorphous phases, respectively), and polyaniline does not form crystalline structures. The specific electrical conductivity of the obtained nonwoven fabrics can reach 10⁻³ S/cm, which allows their application both in tissue engineering and in organic electronics.

УДК 544.77.023.55, 544.72.023.26

СИНТЕЗ НАНОДИСКОВ НИКЕЛЯ И МОДИФИКАЦИЯ ИМИ ОБОЛОЧЕК ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ МИКРОКАПСУЛ

© 2025 г. В. В. Саруханова^{1,*}, И. М. Долуденко¹, Д. Р. Хайретдинова^{1,2},
В. В. Волков¹, А. В. Бакиров^{1,3}, Ю. В. Григорьев¹, Д. Н. Хмеленин¹,
А. В. Михеев¹, Т. В. Букреева¹

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

²Национальный исследовательский технологический университет “МИСИС”, Москва, Россия

³Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, Россия

*E-mail: saruhanova.vika@yandex.ru

Поступила в редакцию 06.11.2024 г.

После доработки 22.11.2024 г.

Принята к публикации 22.11.2024 г.

Магнитные наночастицы никеля, особенно анизотропной формы, все больше привлекают внимание исследователей в области биомедицины. В настоящей работе синтезированы магнитные нанодиски никеля для модификации оболочек полиэлектролитных капсул с целью дальнейшего создания на основе такой нанокомпозитной системы новых агентов для тераностики. Для получения наночастиц никеля в виде нанодисков использован метод чередующегося электроосаждения металлов в порах полимерной трековой мембраны. Синтезированы нанопроволоки с чередующимися слоями меди и никеля, путем селективного травления меди выделены нанодиски никеля. Магнитные свойства нанодисков исследованы методом вибрационной магнитометрии массива нанопроволок в полимерной матрице. Выделенные диски изучены методами динамического рассеяния света, электронной микроскопии, малоуглового рентгеновского рассеяния. Продемонстрирована возможность включения нанодисков никеля в состав оболочек полиэлектролитных капсул путем их адсорбции на слое поликатиона с последующим нанесением полианиона.

DOI: 10.31857/S0023476125010153, EDN: ISHDRU

ВВЕДЕНИЕ

Одними из наиболее известных, широко разрабатываемых и перспективных в плане практического использования объектов нанотехнологий стали магнитные наночастицы. Последнее время все большее внимание уделяют биомедицинским применениям этих наночастиц [1–3], в частности они уже приняты к использованию в качестве контрастных агентов для МРТ, а также имеют высокий потенциал как средства доставки лекарств, магнитные сенсоры, агенты для гипертермии опухолей.

Для биомедицинских целей наиболее изучены наночастицы оксидов железа — магнетита и маггемита, что связано с их более низкой токсичностью относительно других магнитных наночастиц [1, 2]. Постепенно возрастает интерес и к наночастицам переходных металлов Fe, Co, Ni. Особое место в этом ряду занимают магнитные наночастицы Ni [4]. Металлический никель обладает каталитическими свойствами, и благодаря распространённости этого элемента в земной коре его использование в качестве катализатора экономически выгодно [5]. Соответственно, было разработано

множество способов синтеза наночастиц Ni, прежде всего для их применения в катализе. Эти способы используют как подход “сверху вниз”, так и “снизу вверх” [4]. Ко второму способу относятся методики термического разложения в эмульсиях, метод “золь-гель”, способ химического осаждения из паровой фазы и другие. Кроме того, существует “зеленый” синтез магнитных наночастиц Ni (использование микроорганизмов или растительных экстрактов в качестве восстановителя), которому в настоящее время посвящено довольно много работ [6–8]. Большинство этих способов приводит к формированию частиц, близких по форме к сферическим. Однако для биомедицинских целей бывает перспективно использовать частицы анизотропной формы, которые характеризуются уникальными магнитными и адсорбционными свойствами.

Высоко анизотропные магнитные наночастицы, или нанопроволоки, могут быть получены методом матричного синтеза на основе электрохимического заполнения металлом пор трековых мембран [9]. Возможно формирование нанопроволок с чередующимися слоями за счет использования

электролита, содержащего ионы двух металлов, и периодического изменения ростового напряжения [10, 11]. Такие частицы могут быть разделены на фрагменты путем селективного травления [12]. В частности, с помощью матричного электрохимического синтеза ранее были созданы нанопроволоки с чередующимися слоями Cu/Ni, а затем в результате травления слоев Cu – цилиндрические наночастицы Ni (наностержни) [13].

Биомедицинское применение магнитных наночастиц Ni ограничивает их достаточно высокая цито- и системная токсичность [4]. Кроме того, как и для всех наночастиц подгруппы железа, проблемой синтеза и использования наночастиц никеля является их быстрое окисление. Обе эти проблемы решают с помощью модификации поверхности частиц и создания устойчивых защитных покрытий. Помимо этого включение магнитных наночастиц в полимерную матрицу может повысить устойчивость частиц и привести к биосовместимости созданной нанокомпозитной конструкции.

В настоящей работе впервые включены нанодиски никеля, полученные матричным синтезом, в оболочки полиэлектролитных капсул – объектов, перспективных в качестве новых средств доставки лекарств. Капсулы, сформированные послойной адсорбцией противоположно заряженных полимерных ионов, довольно активно исследуют вот уже более 25 лет благодаря широким возможностям регулировки состава и структуры оболочки, а также чувствительности их свойств к условиям окружающей среды [14]. Существует целый ряд работ, в которых полиэлектролитные капсулы были модифицированы магнитными наночастицами оксидов железа для магнитной локализации носителей, а также дистанционного вскрытия оболочек под действием внешнего магнитного поля или ультразвука [15–17]. Такую модификацию осуществляли как путем адсорбции наночастиц [16, 17], так и их синтеза непосредственно на полимерной оболочке [18]. С участием авторов впервые была проведена модификация оболочек полиэлектролитных капсул наностержнями никеля, полученными методом матричного синтеза [13]. Однако размер этих наночастиц достаточно велик (длина находится в субмикронном диапазоне); кроме того, они сильно агрегируют боковыми сторонами в процессе адсорбции. В настоящей работе с использованием матричного синтеза получены нанодиски Ni, проведены их магнитометрия и характеристизация методами динамического рассеяния света (ДРС), электронной микроскопии, малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР), а также продемонстрирована возможность их успешной адсорбции на оболочках полиэлектролитных капсул.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Материалы. Для создания образцов использовали следующие реактивы: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$,

NaCl , H_3BO_3 , H_2SO_4 , NaOH , NH_4OH (Acros Organics, США), $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Carl Roth, Германия), Na_2CO_3 (Th. Geyer, Германия), полиаллиламина гидрохлорид (ПАГ), полистиролсульфонат натрия (ПСС), тринатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) (Sigma-Aldrich, Германия). В качестве ростовой матрицы применяли полупромышленные трековые мембраны на основе полиэтилентерефталата (производство ОИЯИ, г. Дубна), толщина 12 мкм, диаметр пор 100 нм, плотность пор $1.2 \times 10^9 \text{ см}^{-2}$. В экспериментах использована деионизированная вода, очищенная с помощью системы Millipore Direct-Q3 UV.

Получение наночастиц. Для электроосаждения металлов сначала с одной стороны ростовой матрицы методом термического вакуумного напыления (ВУП-4) наносили тонкий проводящий слой меди. Далее напыленный слой гальванически укрепляли с использованием раствора $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (200 г/л) и H_2SO_4 (10 г/л), что приводило к созданию сплошного проводящего слоя, выполняющего функцию рабочего электрода. В работе применяли специально сконструированную в СКБ ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН гальваническую ячейку (площадь осаждаемого образца 2.5 см^2) с потенциостат-гальваностатом Р-2Х компании Elins в качестве источника тока. Прибор позволял проводить временную запись гальванического процесса. Для получения нанопроволок из чередующихся металлов использовали электролит состава 196.3 г/л $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 6.3 г/л $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и 31.5 г/л H_3BO_3 .

После процесса электроосаждения металлов полимерную матрицу растворяли в концентрированном растворе гидроксида натрия (6Н) при температуре 60°C в течение 6 ч. Далее “жертвенные” слой меди и медную подложку удаляли с помощью селективного травления в растворе гидрата аммиака концентрацией 150 г/л в воде с добавлением 1 г/л сульфата меди в течение 72 ч. Выбор состава обусловлен способностью растворять медь, но практически не взаимодействовать с никелем. После полного растворения меди функциональные частицы выделяли из раствора с помощью постоянного магнита.

Формирование капсул. В качестве ядер-темплатов для создания капсул использовали коллоидные частицы карбоната кальция, которые получали методом массовой кристаллизации по известной методике, смешивая растворы карбоната натрия и хлорида кальция концентрацией 0.33 М [19]. Суспензию частиц центрифугировали 2–3 мин при 5000 об./мин и троекратно промывали деионизированной водой. Полученные микрочастицы высушивали в сушильном шкафу при 70°C.

Для создания полимерных микрокапсул использовали способ послойной адсорбции (“layer-by-layer”) поликатиона ПАГ и полианиона ПСС [19]. Сначала к 0.015 г частиц CaCO_3 добавляли

2 мл водного раствора ПАГ (2 мг/мл в 0.5 М NaCl). Суспензию перемешивали в течение 15 мин с помощью минишейкера, затем центрифугировали 3 мин при 5000 об./мин, после чего отбирали супернатант, а частицы трехкратно промывали деионизированной водой. Затем проводили такую же процедуру, используя 2 мл раствора ПСС (2 мг/мл в 0.5 М NaCl). Для получения многослойных капсул процедуру формирования бислоя ПАГ/ПСС повторяли. После нанесения необходимого количества слоев в суспензию добавляли 0.2 М водный раствор ЭДТА, выдерживали на шейкере на протяжении 15 мин и осаждали центрифугированием. Затем образцы дважды промывали деионизированной водой.

Методы исследования. Проведена вибрационная магнитометрия массива нанопроволок в матрице с использованием прибора BM-07 (Россия) в двух положениях поля — в плоскости образца (“in plane”) и параллельно его нормали (“out of plane”).

Распределение по размерам и ζ -потенциал наночастиц и капсул в водной суспензии определяли с помощью автоматического анализатора Zetasizer Nano ZS (Malvern, Великобритания) при 25°C. Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) выполняли в микроскопе Tescan Osiris (FEI, США) с ускоряющим напряжением 200 кВ, широкоугловым детектором темного поля и EDX-спектрометром Bruker SuperX.

Измерения интенсивности МУРР проводили на станции БиоМУР на Курчатовском источнике синхротронного излучения [20]. Источником излучения служил поворотный магнит с индукцией 1.7 Тл и энергией 8 кэВ (1.433 Å), с разрешением dE/E 10^{-3} и потоком фотонов 10^9 на образце. Монохроматор — треугольный кристалл Si(111) с фокусировкой в горизонтальном направлении. Зеркало — плоское с родиевым напылением. Образец помещали в кварцевый капилляр диаметром 1.5 мм с толщиной стенок 10 мкм. Размер пучка 500×350 мкм. Угловой диапазон измерений составлял в модулях вектора рассеяния $0.03 < s < 3 \text{ нм}^{-1}$ ($s = (4\pi \sin\theta)/\lambda$, 2θ — угол рассеяния). Интенсивность рассеяния регистрировали двумерным детектором Pilatus-3 1М, расположенным на расстоянии 2.5 м от образца. Калибровку осуществляли с помощью дифракционного стандарта бегената серебра. Первичную обработку двумерных дифракционных картин рассеяния проводили с помощью программы Fit2D [21]. В аналогичных условиях выполняли измерения растворителя, интенсивность рассеяния от которого вычитали из данных рассеяния образцами. Первичную обработку полученных экспериментальных данных МУРР осуществляли с помощью программы PRIMUS, расчет объемных распределений по размерам неоднородностей плотности — с помощью программы MIXTURE, интегрированных в пакет анализа данных ATSAS [22].

Объемные распределения по радиусам частиц в сферическом приближении из формы рассчитывали по формуле [23]:

$$I_k(s) = \int_0^\infty N_k(R) [v_k(R) \Delta\rho_k(R)]^2 i_{0k}(s, R) T_k(s) dR,$$

где $\Delta\rho_k(R)$, $v_k(R)$ и $i_{0k}(s, R)$ обозначают контраст, объем и нормализованную интенсивность рассеяния частицей радиусом R . $N_k(R)$ есть аналитическая функция распределения частиц по размерам, в качестве которой использовали распределение Шульца—Цимма [23]. Так как это распределение имеет один максимум, а реальное может быть мультимодальным, используют суперпозицию нескольких распределений, параметры и относительные вклады которых ищут методом нелинейных наименьших квадратов [23]. Индекс k в формуле означает номер парциального распределения, $k = 1, \dots, K$. В настоящей работе использовали $K = 3$, что оказалось достаточным для описания экспериментальных данных.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сначала методом матричного синтеза были получены нанопроволоки с чередующимися слоями никеля и меди. В качестве матриц использовали полимерные трековые мембраны с нанесенным на одну из сторон контактным слоем из меди, полученным методом вакуумного термического напыления и последующего его утолщения гальваническим методом. Процесс формирования нанопроволок путем электроосаждения происходил в импульсном режиме. В работе слои металлов осаждали поэтапно при изменении потенциала. Для получения нанопроволок использовали электролит состава, разработанного и апробированного при создании слоевых структур [13]. В результате при потенциале осаждения 1.8 В были получены магнитные функциональные никелевые слои, при потенциале 0.6 В — медные слои, “жертвенные”. Потенциал осаждения переключали при достижении определенного протекшего через гальваническую ячейку заряда. Это позволяло более точно контролировать толщину осаждаемых слоев. В работе заряд, необходимый для осаждения медных слоев, составлял 270.7 мКл, для осаждения функциональных слоев — 86 мКл. Такое соотношение зарядов обеспечивало формирование слоев меди и никеля с примерной толщиной 100 и 50 нм соответственно. Отметим, что для увеличения количества итоговых функциональных частиц при использовании одной площади матрицы были получены слоевые нанопроволоки с 20 повторениями циклов осаждения двух слоев.

Так как толщина слоя меди практически в 2 раза превышает толщину слоя никеля и равна диаметру нанопроволоки, магнитное дипольное

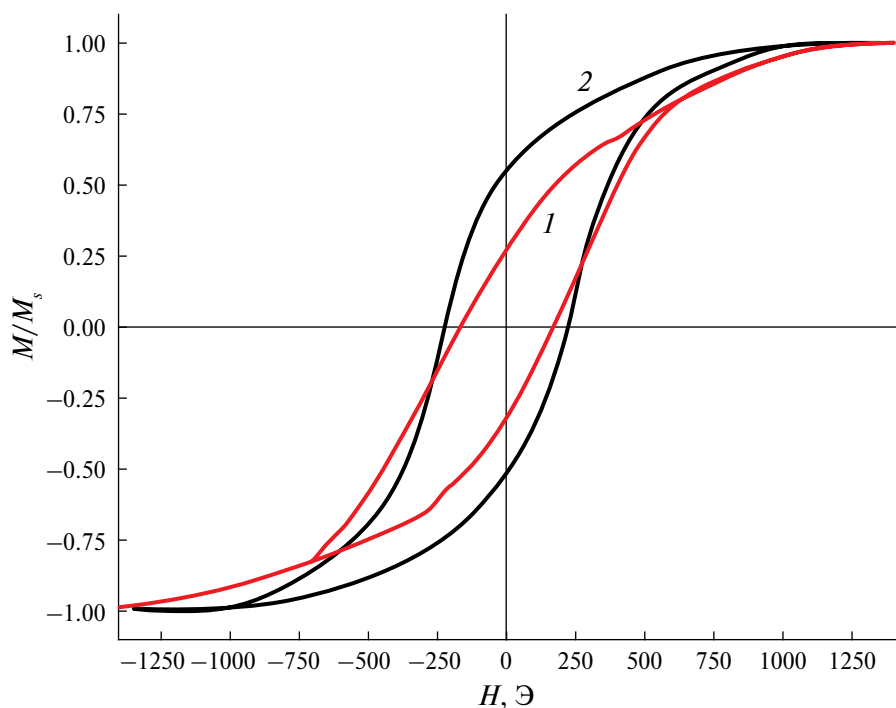


Рис. 1. Петли гистерезиса для образцов нанопроволок с заданной толщиной слоя никеля 50 нм для двух направлений поля: в плоскости образца (1) и параллельно его нормали (2).

взаимодействие между слоями никеля и между нанопроволоками не играет существенной роли [24]. Соответственно, полученные данные о коэрцитивной силе (H_c) и остаточной намагниченности (M/M_s) массива нанопроволок можно считать приближенными к аналогичным параметрам нанодисков Ni.

Были получены петли гистерезиса для слоевых нанопроволок Ni/Cu (рис. 1). В образце присутствует некоторая степень анизотропии, что может быть объяснено как геометрией самих структур, так и их расположением в объеме матрицы. Так, в направлении нормали образца значения H_c (224 Э) и M/M_s (0.53) выше, чем в плоскости образца (167 Э и 0.3 соответственно). Полученные данные могут говорить об образовании оси легкого намагничивания, направленной вдоль оси нанопроволок, а значит, параллельно нормали нанодисков. Геометрия наночастиц предполагает наличие плоскости легкого намагничивания таких структур исходя из соотношения их размеров. Однако благодаря их кристаллической структуре и влиянию кристаллической и магнитодипольной анизотропии возможно появление оси легкого намагничивания, ориентированной перпендикулярно плоскости нанодисков. Предполагая, что магнитодипольное взаимодействие между отдельными никелевыми слоями мало, можно сделать вывод, что взвесь нанодисков должна перемагничиваться аналогично нанопроволокам в направлении их нормали. В этом направлении M/M_s приблизительно равно 0.5, что говорит о хаотичном распределении

осей легкого намагничивания частиц [25]. Этот факт подтверждается нестройкой ориентацией никелевых слоев в объеме матрицы относительно ее плоскости [10, 11].

После чередующегося электроосаждения никеля и меди полимерную матрицу удаляли, растворяя в концентрированном растворе гидроксида натрия. На следующем этапе разделяли полученную многослойную структуру на отдельные слои, растворяя “жертвенные” слои меди и медной подложки.

Полученные наночастицы сначала были охарактеризованы методом ДРС (рис. 2). Средний размер частиц составляет 744 ± 73 нм; кроме того, наблюдается небольшой дополнительный пик в области 4.3 мкм. Такие результаты обусловлены либо нерастворением “жертвенных” слоев, либо сильной агрегацией синтезированных наночастиц никеля в водной суспензии. Коллоидную нестабильность суспензии, т.е. агрегирование частиц в водной среде подтверждает низкое по модулю значение ζ -потенциала, которое составило -3.3 ± 0.5 мВ.

Для более точной характеристики полученных частиц применяли методы электронной микроскопии. На рис. 3 представлены примеры полученных изображений. Можно сделать вывод о том, что в ходе химического травления слои меди удалены, а наночастицы никеля разделены (рис. 3а), однако наблюдается их агрегация в виде сформировавшихся “стопок” (рис. 3б). Такую агрегацию наночастиц можно объяснить их магнитной

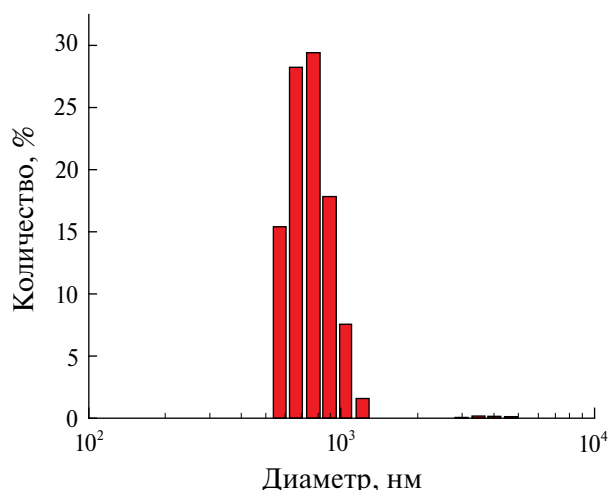


Рис. 2. Распределение синтезированных частиц по размерам по данным ДРС.

природой и геометрией нанодисков, при которой энергетически выгодно слипание именно плоских сторон. Из изображений видно, что диаметр дисков Ni примерно соответствует диаметру пор матрицы (100 нм), но толщина частиц меньше, чем предполагали исходя из режима осаждения — не 50, а 35–40 нм. Выявленное различие может быть связано с обеднением электролита вблизи рабочей зоны в процессе осаждения нанопроволок. Однако такая особенность должна наблюдаться только на конечных циклах осаждения. Вследствие импульсного режима осаждения наночастиц, а также их дальнейшей обработки химическими методами существует разброс их геометрических параметров, а анизотропия размеров не позволяет точно обработать большое количество изображений частиц, полученных методами электронной микроскопии.

В связи с этим для исследования частиц был привлечен метод МУРР.

Результаты МУРР представлены на рис. 4. Отметим, что распределение частиц по размерам приведено без учета их ориентации. На рис. 4а показаны объемные распределения по радиусам частиц (т.е. вклад частиц с данным радиусом умножен на их объем). В целом разброс размеров лежит в области 5–120 нм при широком полидисперсном фоне, виден максимум распределения со средним радиусом частиц 80–81 нм и полушириной (rms) 7.9–9.8 нм. При такой малой полуширине используемое в модели распределение Шульца практически совпадает с гауссовым. С учетом объема рассеивающих неоднородностей с размерами менее 5 нм, вклад которых на рисунке не показан, объемная доля этой узкодисперсной фракции варьируется от 0.01 для концентрации 0.05 мкг/мл до 0.06 при увеличении концентрации до 0.2 мкг/мл. В отличие от этого компонента распределение частиц со средним радиусом 40–43 нм более широкое (rms ~ 30 нм при объемных долях от 0.05 до 0.6). Такой большой разброс объемных долей связан с тем, что по мере роста концентрации системы вклад малоразмерных неоднородностей с радиусами менее 5 нм уменьшается от 0.94 до 0.34. С учетом разориентации частиц эти значения коррелируют с задаваемыми на этапе роста размерами. Интенсивность распределения коррелирует с концентрацией частиц в растворе. Расчет распределения проводили в приближении сферических частиц, т.е. найденные радиусы соответствуют радиусам эквивалентных сфер, объем которых отвечает объему дисковых частиц и меньше диаметров дисков не более чем на 30–40% (рис. 3). Модельные интенсивности рассеяния соответствуют кривым распределения нанодисков по размерам (рис. 4б). Поиск пропорций дисковых

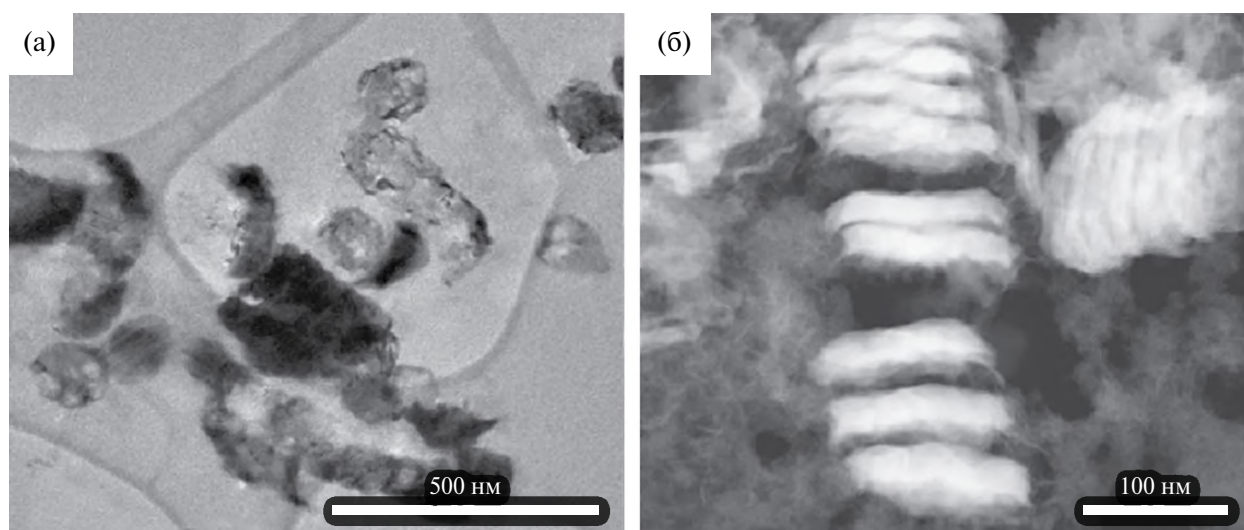


Рис. 3. ПЭМ-изображение никелевых наночастиц (а) и их изображение, полученное с помощью кольцевого темнопольного детектора (б).

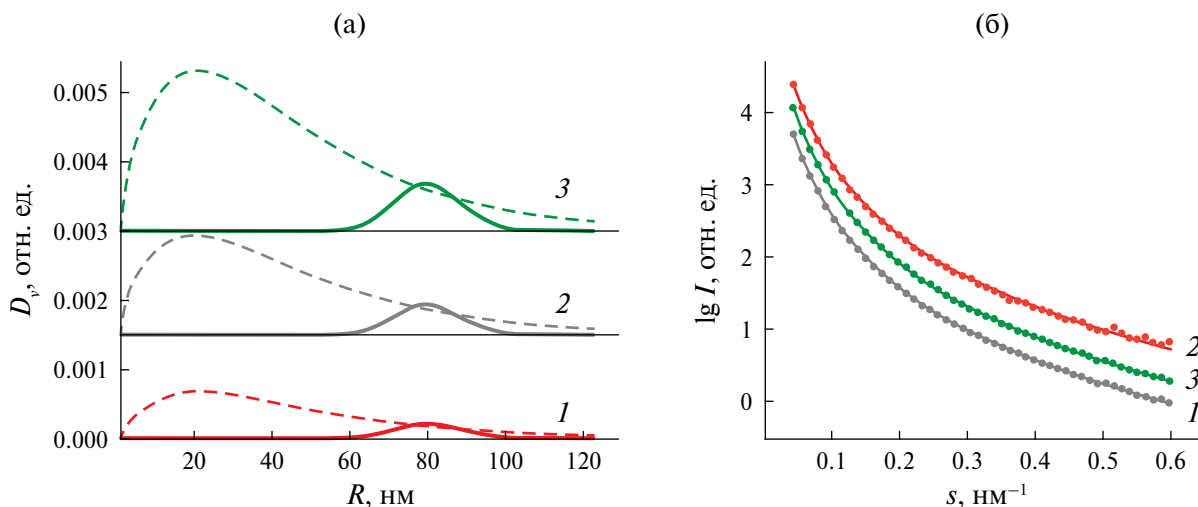


Рис. 4. Объемные распределения частиц по радиусам неоднородностей в сферическом приближении их формы по данным МУРР (а), концентрация частиц в суспензии: 0.05 (1), 0.1 (2), 0.2 (3) мкг/мл. Сплошные линии соответствуют распределению компонента с большим размером, штриховые — с меньшим размером. Сравнение экспериментальных данных с модельными интенсивностями, рассчитанными для распределений на рисунке (а) с учетом непоказанных распределений фракций малых неоднородностей (б). Кривые интенсивности смещены по вертикали для лучшей визуализации.

структур в случае полидисперсности радиусов и толщин по данным МУРР является математически неоднозначной задачей.

Синтезированные нанодиски никеля включали в состав оболочки полиэлектролитных капсул с помощью электростатической адсорбции. Так как нанодиски имеют слабый отрицательный поверхностный заряд, их адсорбировали на слой положительно заряженного полиэлектролита ПАГ. Для этого к капсулам на ядре из CaCO_3 с составом оболочки ПАГ/ПСС/ПАГ после центрифугирования добавляли водную суспензию нанодисков концентрацией 0.2 мкг/мл (2 мл суспензии на $\sim 10^8$ капсул), систему выдерживали при перемешивании на минишейкере в течение 15 мин, затем дважды промывали водой. ζ -потенциал микрочастиц “ядро–оболочка” в результате адсорбции нанодисков изменился от $+14.1 \pm 1.3$ до $+10.4 \pm 0.5$ мВ. Соответственно, следующим слоем на поверхность микрочастиц наносили полианион ПСС, затем — ПАГ. После нанесения ПСС/ПАГ адсорбцию нанодисков никеля повторяли, покрывая частицы дополнительным слоем ПСС. В результате были получены оболочки следующего состава: ПАГ/ПСС/ПАГ/Ni/ПСС/ПАГ/Ni/ПСС. После формирования оболочки ядро из CaCO_3 удаляли с помощью раствора ЭДТА по методике, приведенной в экспериментальной части. ζ -потенциал капсул составил -21.3 ± 1.1 мВ, что свидетельствует об электростатической стабилизации системы за счет нанесения внешнего слоя полианиона.

Созданные полые микрокапсулы с нанодиска-ми в составе полимерной оболочки исследовали

методом ПЭМ с проведением элементного анализа. Полученные изображения (рис. 5) подтверждают включение нанодисков никеля в оболочку капсул из ПАГ/ПСС. Распределение наночастиц по поверхности капсул довольно равномерное, хотя и встречаются отдельные агрегаты.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом матричного синтеза на основе электрохимического заполнения металлом пор трековых мембран сформированы нанопроволоки с чередующимися слоями меди и никеля за счет применения электролита, содержащего ионы двух металлов, и периодического изменения ростового напряжения. Использованы такие параметры процесса, что в результате удаления “жертвенных” слоев меди путем химического травления получены наночастицы никеля в виде нанодисков. Такими магнитными наночастицами с анизотропной формой предложено модифицировать оболочки полиэлектролитных капсул для возможной локализации нанокомпозитной системы в организме и управляемого вскрытия оболочек под действием внешнего магнитного поля.

Методом магнитометрии массива нанопроволок в матрице определены коэрцитивные силы, поле насыщения и ось легкого намагничивания слоев никеля, которая располагается перпендикулярно плоскости нанодиска. Коэрцитивная сила в обоих направлениях относительно оси нанодиска превышает 100 Э, что свидетельствует о возможности использования полей, допустимых для человека, без перемагничивания наночастиц.

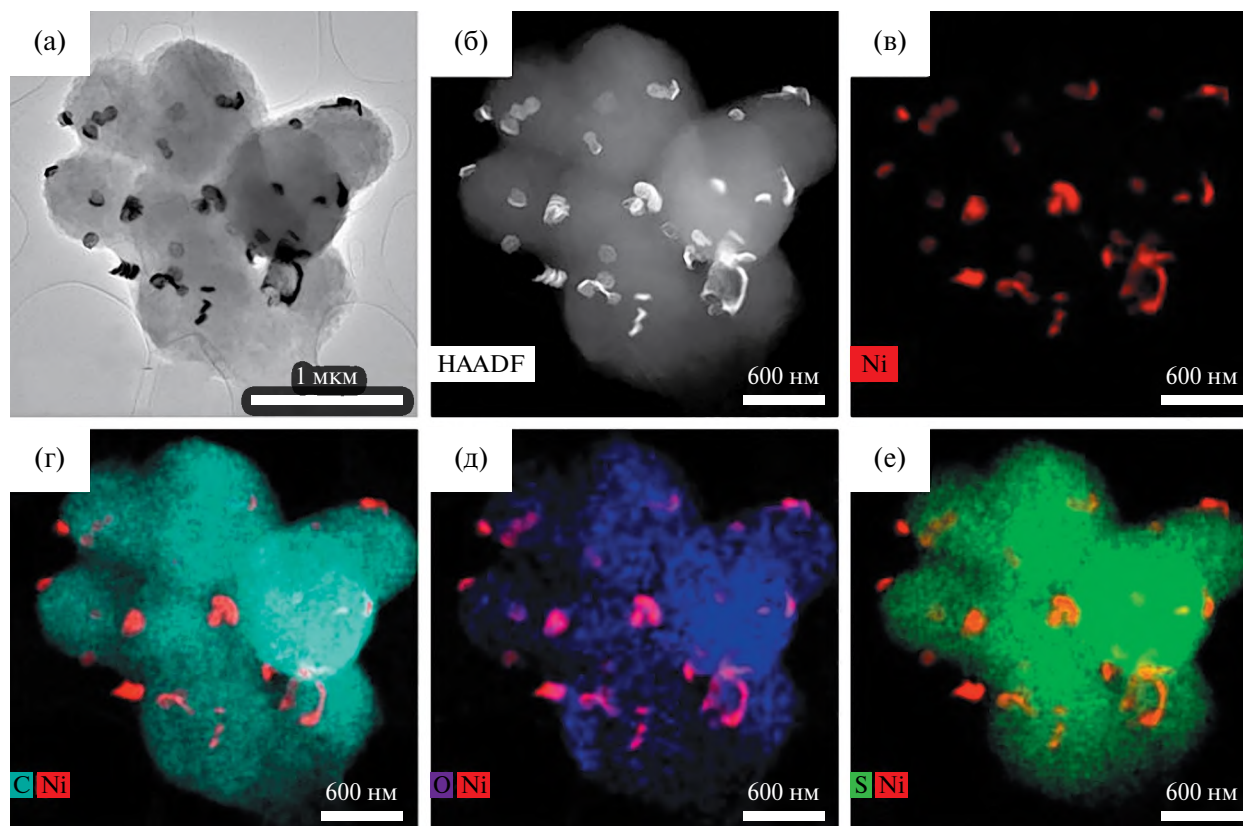


Рис. 5. ПЭМ-изображение микрокапсул, модифицированных нанодисками, (а) и их изображение, полученное с помощью кольцевого темнопольного детектора, (б), а также карты распределения никеля (в), углерода (г), кислорода (д) и серы (е).

Методами электронной микроскопии визуализировано химическое разделение полученных нанодисков, хотя и показано их агрегирование в водной среде. Данные МУРР и электронной микроскопии подтверждают формирование нанодисков с размерами, соответствующими задаваемым на этапе роста (100×50 нм). Нанодиски никеля успешно включены в состав оболочек полиэлектролитных капсул путем их адсорбции на слое поликатиона. Последующее нанесение полианиона позволяет электростатически стабилизировать полученную нанокомпозитную систему.

Совокупность полученных в работе данных демонстрирует успешный контролируемый синтез нанодисков никеля, формирование нанокомпозитных капсул с анизотропными магнитными наночастицами в составе оболочки и позволяет прогнозировать поведение магнитных нанодисков, а также всей системы в целом во внешних магнитных полях для локального вскрытия полиэлектролитных микрокапсул.

Работа выполнена в рамках государственного задания НИЦ “Курчатовский институт” с использованием оборудования ЦКП “Структурная диагностика материалов” Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники, а также РЦ НИЦ

“Курчатовский институт” (Центра оптической микроскопии и спектроскопии).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rezaei B., Yari P., Sanders S.M. et al.* // *Small*. 2024. V. 20. P. 2304848. <https://doi.org/10.1002/smll.202304848>
2. *Ullah Khan A., Chen L., Ge G.* // *Inorg. Chem. Commun.* 2021. V. 134. P. 108995. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2021.108995>
3. *Materón E.M., Miyazaki C.M., Carr O. et al.* // *Appl. Surf. Sci. Adv.* 2021. V. 6. P. 100163. <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2021.100163>
4. *Nuru-Deen Jaji, Hooi Ling Lee, Mohd Hazwan Hussin et al.* // *Nanotechnol. Rev.* 2020. V. 9. P. 1456. <https://doi.org/10.1515/ntrev-2020-0109>
5. *Bian Z., Das S., Wai M.H. et al.* // *ChemPhysChem*. 2017. V. 18. № 22. P. 3117. <https://doi.org/10.1002/cphc.201700529>
6. *Gahlawat G., Choudhury A.R.* // *RSC Adv.* 2019. V. 9. № 23. P. 12944. <https://doi.org/10.1039/c8ra10483b>
7. *Sudhasree S., Shakila Banu A., Brindha P., Kurian G.A.* // *Toxicol. Env. Chem.* 2014. V. 96 (5). P. 743. <https://doi.org/10.1080/02772248.2014.923148>

8. *Makarov V., Love A., Sinitsyna O. et al. // Acta Nat.* 2014. V. 6. № 1. P. 20.
<https://doi.org/10.32607/20758251-2014-6-1-35-44>
9. *Magnetic Nano- and Microwires: Design, Synthesis, Properties and Applications / Ed. Vazquez M. Elsevier, 2015. P. 962.*
<https://doi.org/10.1016/b978-0-08-102832-2.09989-8>
10. *Жигалина О.М., Долуденко И.М., Хмеленин Д.Н. и др. // Кристаллография. 2018. Т. 63. № 3. С. 455.*
<https://doi.org/10.1134/S1063774518030379>
11. *Загорский Д.Л., Долуденко И.М., Черкасов Д.А. и др. // ФТТ. 2019. Т. 61. Вып. 9. С. 1682.*
<https://doi.org/10.1134/S1063783419090282>
12. *Yao H., Xie L., Cheng Y. et al. // Mater. Des.* 2017. V. 123. № 5. P. 165.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.03.041>
13. *Долуденко И.М., Михеев А.В., Бурмистров И.А. и др. // ЖТФ. 2020. Т. 90. Вып. 9. С. 1435.*
<https://doi.org/10.1134/S1063784220090121>
14. *Kruk T., Chojnacka-Górka K., Kolasińska-Sojka M., Zapotoczny S. // Adv. Colloid Interface Sci.* 2022. V. 310. P. 102773.
<https://doi.org/10.1016/j.cis.2022.102773>
15. *Timin A.S., Gao H., Voronin D.V. et al. // Adv. Mater. Interfaces.* 2017. V. 4. № 1. P. 1600338.
<https://doi.org/10.1002/admi.201600338>
16. *Gorin D.A., Portnov S.A., Inozemtseva O.A. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys.* 2008. V. 10. P. 6899.
<https://doi.org/10.1039/b809696a>
17. *Burmistrov I.A., Veselov M.M., Mikheev A.V. et al. // Pharmaceutics.* 2022. V. 14. P. 65.
<https://doi.org/10.3390/pharmaceutics14010065>
18. *Lyubutin I.S., Starchikov S.S., Bukreeva T.V. et al. // Mater. Sci. Eng. C.* 2014. V. 45. P. 225.
<https://doi.org/10.1016/j.msec.2014.09.017>
19. *Sukhorukov G.B., Volodkin D.V., Gunther A.M. et al. // J. Mater. Chem.* 2004. V. 14. P. 2073.
<https://doi.org/10.1039/B402617A>
20. *Peters G.S., Zakharchenko O.A., Konarev P.V. et al. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A.* 2019. V. 945. P. 162616.
<https://doi.org/10.1016/j.nucphysa.2019.162616>
21. *Hammersley A.P. // J. Appl. Cryst.* 2016. V. 49. P. 646.
<https://doi.org/10.1107/S1600576716000455>
22. *Manalastas-Cantos K., Konarev P.V., Hajizadeh N.R. et al. // J. Appl. Cryst.* 2021. V. 54. P. 343.
<https://doi.org/10.1107/S1600576720013412>
23. *Svergun D.I., Konarev P.V., Volkov V.V. et al. // J. Chem. Phys.* 2000. V. 113. P. 1651.
<https://doi.org/10.1063/1.481954>
24. *Бизяев Д.А., Хайретдинова Д.Р., Загорский Д.Л. и др. // Физика металлов и металловедение. 2023. Т. 124. С. 717.*
<https://doi.org/10.31857/S0015323023600545>
25. *Anikin A.A., Shumskaya E.E., Bedin S.A. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci.: Phys.* 2024. V. 88. № 4. P. 1010.
<https://doi.org/10.1134/S1062873824706998>

SYNTHESIS OF NICKEL NANODISCS AND MODIFICATION OF SHELLS OF POLYELECTROLYTE MICROCAPSULES WITH THEM

**V. V. Sarukhanova^{a,*}, I.M. Doludenko^a, D. R. Khairatdinova^{a,b}, V. V. Volkov^a,
A. V. Bakirov^{a,c}, Y. V. Grigoriev^a, D. N. Khmelenin^a, A. V. Mikheev^a, T. V. Bukreeva^a**

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

^b*National University of Science and Technology “MISIS”, Moscow, Russia*

^c*Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences Moscow, Russia*

**E-mail: sarukhanova.vika@yandex.ru*

Abstract. Magnetic nickel nanoparticles, especially of anisotropic shape, are increasingly attracting the attention of researchers in the field of biomedicine. In this work, magnetic nickel nanodiscs have been synthesized to modify the shells of polyelectrolyte capsules in order to further create new agents for theranostics based on such a nanocomposite system. To obtain nickel nanoparticles in the form of nanodiscs, the method of alternating electrodeposition of metals in the pores of a polymer track membrane was used. Nanowires with alternating layers of copper and nickel were synthesized, and nickel nanodiscs were isolated by selective etching of copper. The magnetic properties of the nanodiscs were investigated by vibrational magnetometry of an array of nanowires in a polymer matrix. The selected disks were studied by dynamic light scattering, electron microscopy, and small-angle X-ray scattering. The possibility of including nickel nanodiscs in the shells of polyelectrolyte capsules by adsorption on a polycation layer followed by application of a polyanion is demonstrated.

УДК 54-185:544.6.018.23

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СЛОЖНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ $\text{AgI/Si}_3\text{O}_6$ В ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБКАХ

© 2025 г. А. В. Петров^{1,*}, И. В. Мурин¹, А. К. Иванов-Шиц²

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

²Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Курчатовского комплекса кристаллографии
и фотоники НИЦ “Курчатовский институт”, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 26.06.2024 г.

После доработки 19.08.2024 г.

Принята к публикации 19.08.2024 г.

Методом молекулярной динамики проведено моделирование гетеронаноструктур, образующихся при заполнении иодидом серебра и наночастицами оксида кремния одностенных углеродных нанотрубок типа “кресло” (12,12). Результаты компьютерного моделирования показывают, что в таких трубках возможно образование устойчивых наноструктурированных “внутренних наноконкомпозитов” с включениями AgI и кластеров оксида кремния различной конфигурации. Кластеры Si_3O_6 линейного и планарного типа в различной степени влияют на подвижность ионов серебра в исследуемых сложных гетеронаноструктурах $\text{AgI/Si}_3\text{O}_6\text{@ОСУНТ}$.

DOI: 10.31857/S0023476125010169, EDN: IRZPTD

ВВЕДЕНИЕ

Среди наноматериалов, особенно композиционных, повышенный интерес вызывают нанокристаллические структуры, состоящие из неорганических кластеров, распределенных в кристаллической, стеклообразной или полиморфной матрице, или заполняющих нанотрубки различного состава и природы (одно-, многослойные, различной хиральности и длины и т.п.) [1–8]. Большой цикл работ посвящен неорганическим наноструктурам, формирующимся в углеродных нанотрубках (УНТ) [9–15]. УНТ, в том числе в составе наноконкомпозитов, находят широкое применение в разнообразных твердотельных электрохимических устройствах в качестве электродных материалов [16–18], как анодов [19–21], так и катодов [22].

Наряду с экспериментальными методами изучения наноструктур (просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения, спектроскопия комбинационного рассеяния и др.) активно используются методы компьютерного моделирования — молекулярная статика и динамика, метод Монте-Карло. Такие подходы позволяют рассчитывать как структурные, энергетические характеристики, так и динамические свойства (массо- и электроперенос) исследуемых наносистем [23–26].

Классическое молекулярно-динамическое (МД) моделирование применяли для изучения

формирования нанокристаллических структур в одностенных углеродных нанотрубках (ОСУНТ) и свойств образующихся наноконкомпозитных систем в [26–29].

Ранее были изучены модельные структуры AgX@ОСУНТ ($X = \text{I}, \text{Br}$) [30–33] и $\text{SnF}_2\text{@ОСУНТ}$ [34]. Показано, что наноструктуры иодида серебра в ОСУНТ могут иметь вид нанотубулярных структур на основе гексагональной сетки, однако в ряде случаев было отмечено образование нанотрубок AgI на основе квадратной сетки. Гетероструктуры AgI@ОСУНТ показывают меньшие значения коэффициентов диффузии ионов серебра по сравнению с объемной фазой иодида серебра. Для структур с заполнением ОСУНТ бромидом серебра фиксировали образование как нанотрубок на основе квадратной или гексагональной сетки, так и фрагментов объемной структуры типа NaCl. В системе $\text{SnF}_2\text{@ОСУНТ}$ в модельных УНТ разного размера воспроизводится как упорядоченная структура в виде внутренней нанотрубки SnF_2 , так и заметно разупорядоченная (стеклообразная) фаза. При нагревании модельной системы $\text{SnF}_2\text{@ОСУНТ}$ обнаружено состояние, характеризующееся заметной подвижностью ионов фтора. Хорошо известен эффект изменения (в большую или меньшую сторону) ионной проводимости в двухфазных композитных системах [35], а в [36] удалось показать

возрастание ионной проводимости фторпроводящих твердых растворов при добавлении инертных частиц оксида кремния.

Цель настоящей работы — моделирование процессов образования сложных гетероструктур, состоящих из наноструктур $\text{AgI/Si}_3\text{O}_6$ внутри ОСУНТ, определение структурных и динамических характеристик полученных систем.

ОПИСАНИЕ МОДЕЛИРУЕМОЙ СИСТЕМЫ

Получение сложного композиционного материала на основе нанотрубок с одновременным их заполнением иодидом серебра и оксидом кремния осложняется тем, что температуры плавления иодида и оксида сильно различаются. Поэтому предлагаем вводить в нанотрубки предварительно сформированные кластеры Si_3O_6 .

Оксид кремния SiO_2 может быть задан в виде нанокластера Si_3O_6 , однако, как показали наши более ранние работы, выбор формы даже такого кластера является неоднозначной задачей. В рамках *ab initio*-расчетов были получены зарядовые состояния и равновесные оптимизированные геометрии [37, 38] нанокластеров двух различных типов — линейного и планарного (рис. 1).

Расчитанные электронные и структурные характеристики линейной и планарной форм нанокластеров Si_3O_6 затем использовали при совместном заполнении ОСУНТ ионами серебра и иода для моделирования динамических свойств композиционного материала внутри нанотрубки.

Для моделирования динамических и структурных характеристик изучаемых систем методом МД применялся модуль Forcite программного пакета Materials Studio [39].

На предварительной стадии исследования было показано, что тип углеродной трубки (“зигзаг” или “кресло”) в слабой степени влияет на формирование нанокompозита. Поэтому выбрали ОСУНТ типа “кресло” (12,12), имеющие диаметр 16.27 Å.

Создание ОСУНТ и заполнение ее атомами, молекулами, частицами является стандартной процедурой в пакете Materials Studio [39]. В созданной ОСУНТ длиной 40 Å случайным образом располагались 30 рассчитанных ранее наночастиц Si_3O_6 либо линейной, либо планарной формы (случай смешанного заполнения не рассматривался). На следующем шаге проводили дополнительное заполнение трубки ионами I (с зарядом $-0.79e$) и Ag (с зарядом $+0.79e$), взятыми в стехиометрическом соотношении. Эту процедуру осуществляли с помощью модуля Amorphous Cell, входящего в пакет Materials Studio, при этом ионы располагались случайным образом, однако “запрещалось” размещение ионов вблизи внутренней поверхности трубки на расстоянии ~ 3 Å. Число ионов иода и серебра определяли по оценочной плотности композита 5.5 г/см^3 . Заполненная AgI и Si_3O_6 углеродная трубка была помещена в расчетную ячейку с периодическими граничными условиями.

В МД-расчетах использовали потенциалы межатомного взаимодействия типа Universal Force Field. Заряды ионов были рассчитаны методом теории функционала плотности в программе DMol3. Моделирование осуществляли в режиме NVT с использованием термостата Нозе–Хувера; расчетный шаг — 0.1 фс (10^{-16} с), длительность расчетов — до 100 пс (для ряда контрольных расчетов — до 1 нс); температурный диапазон — от комнатной до температуры плавления.

Для анализа структурных особенностей моделируемой системы строили радиальные парные корреляционные функции (**РПКФ**)

$$g_{ij}(r) = \frac{\langle n_{ij}(r) \rangle}{\rho \cdot 4\pi r^2 dr}, \quad (1)$$

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.

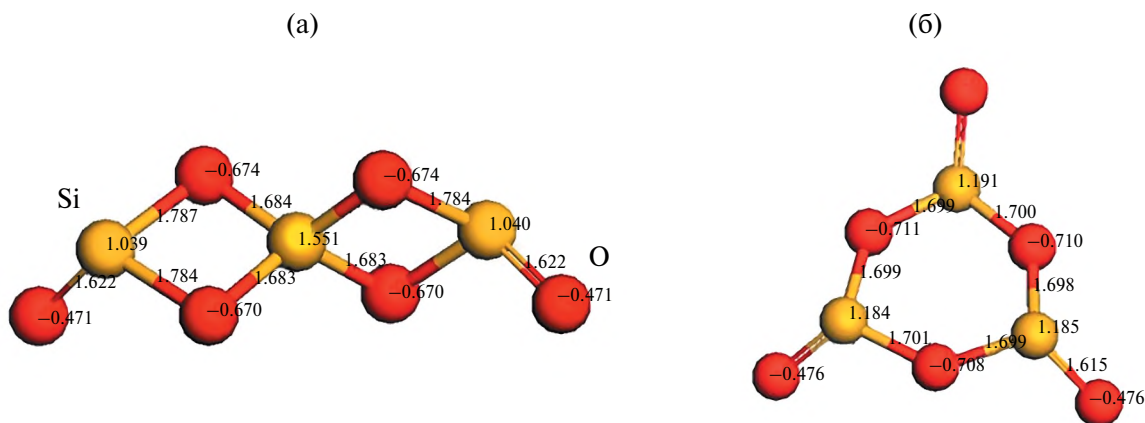


Рис. 1. Длины связей и зарядовые состояния линейной (а) и планарной (б) формы наночастицы Si_3O_6 .

Подвижность частиц характеризовали с помощью функций среднеквадратичных смещений (СКС):

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

где $x_k(t)$, $y_k(t)$ и $z_k(t)$ — координаты k -ой частицы в момент времени t . Временные зависимости $\langle r^2(t) \rangle$ (за исключением начального участка) аппроксимировали прямыми, из величины тангенса угла наклона которых рассчитывали коэффициенты

диффузии ионов (D), используя соотношение Эйнштейна:

$$\langle r^2(t) \rangle = 6Dt + B, \quad (3)$$

где коэффициент B описывает тепловые колебания частиц около положения равновесия.

МОДЕЛИРОВАНИЕ СИСТЕМЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ

Структурные характеристики. На рис. 2, 3 схематично показаны структуры полученных композитов AgI/Si₃O₆@ОСУНТ (12,12). Видно, что введение в трубку наночастиц оксида кремния Si₃O₆ с разной формой приводит к различной реализации состояния сложного нанокompозита внутри УНТ.

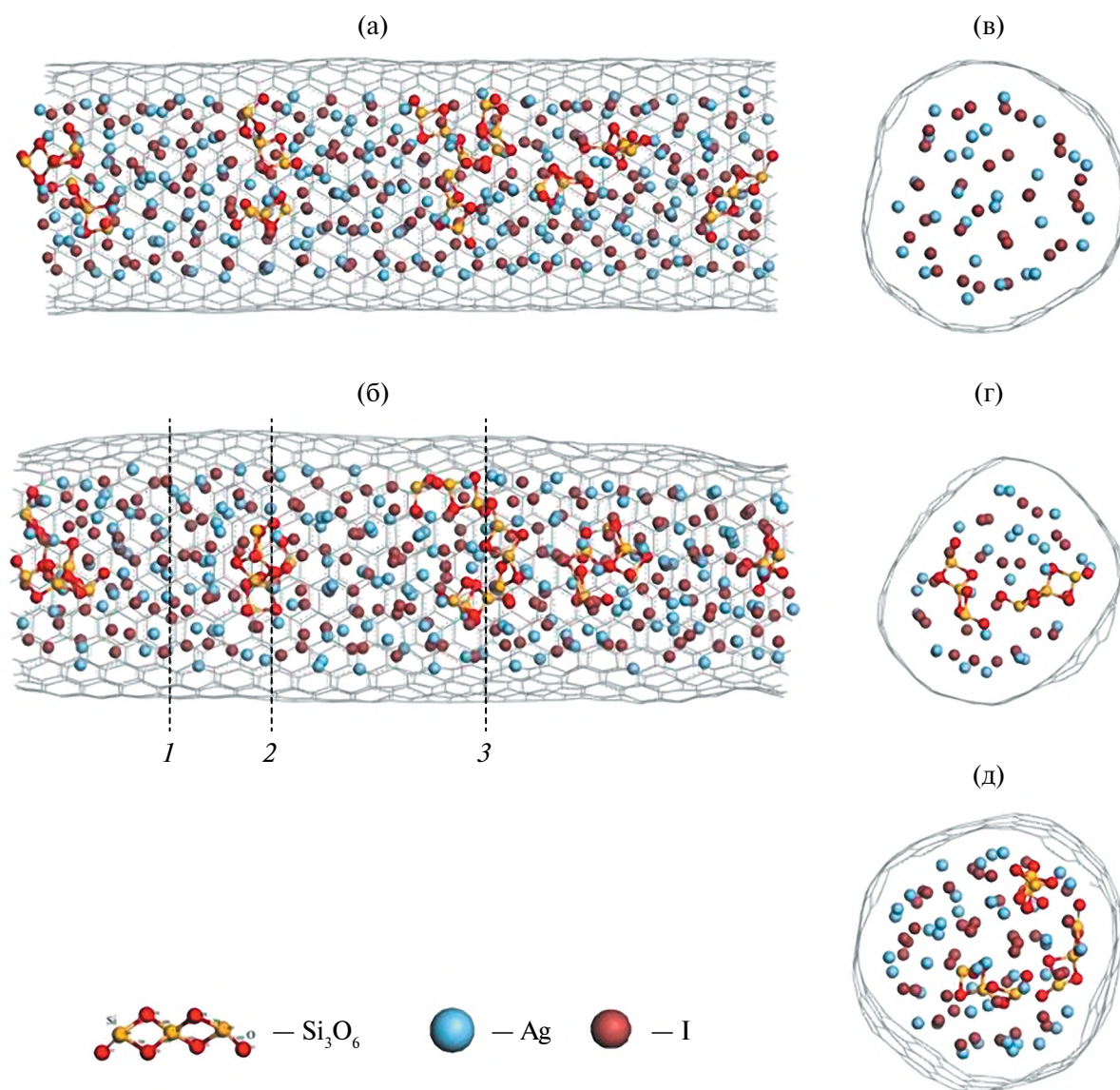


Рис. 2. Продольное (начальное (а) и конечные (б) состояния) и поперечные сечения (в–д) ОСУНТ, заполненной иодидом серебра и линейными наночастицами Si₃O₆. Расчеты при 900 К; поперечные “сечения” представляют собой слой толщиной 12–15 Å; цифры на рис. 6 указывают сечения на рис. в–д.

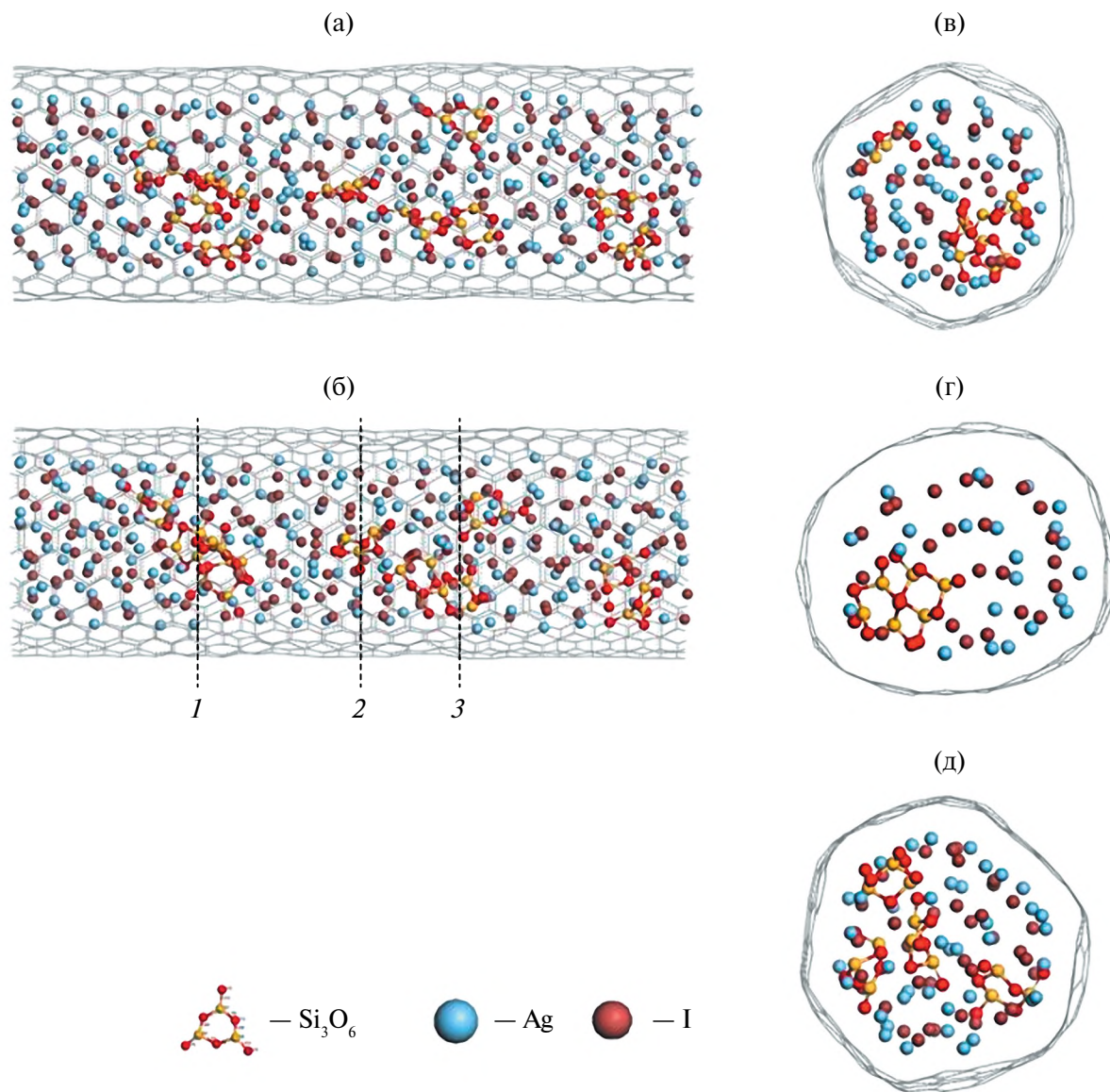


Рис. 3. Продольное (начальное (а) и конечные (б) состояния) и поперечные (в–д) сечения ОСУНТ, заполненной иодидом серебра и планарными наночастицами Si_3O_6 . Расчеты при 900 К; поперечные “сечения” представляют собой слой толщиной 12–15 Å; цифры на рис. б указывают сечения на рис. в–д.

Как видно из рис. 2а, 2б и 3а, 3б, в результате расчетов происходят небольшая деформация трубок и существенное перераспределение атомов Ag и I, в то время как нанокластеры оксида кремния испытывают лишь небольшие искажения и смещения. Кроме того, из этих рисунков следует, что, несмотря на задаваемое случайное распределение по объему частиц Si_3O_6 при заполнении трубок, в них наблюдаются “пустые” и “уплотненные” области с агломератами наночастиц. Анализ распределения частиц оксида кремния в поперечных сечениях различного типа областей (рис. 2, 3в–3д) позволяет считать, что даже в уплотненных местах остается достаточно свободного пространства для возможного транспорта ионов Ag и I.

На рис. 4 в качестве примера приведены РПКФ различных пар ионов при 900 К. Проведенный анализ РПКФ для AgI внутри нанотрубки показал, что форма нанокластеров оксида кремния не оказывает заметного влияния на распределение ионов серебра и иода в нанотрубке, несколько изменяется лишь $g(r)$ для пар серебро–серебро, что вместе с размытием пиков говорит о лабильности катионной подсистемы.

Отметим, что по мере повышения температуры вид РПКФ принципиально не изменяется, происходят лишь уширение пиков и небольшой сдвиг вправо максимумов пиков, что связано с температурным расширением системы. Таким образом, можно предположить, что в трубке при низких

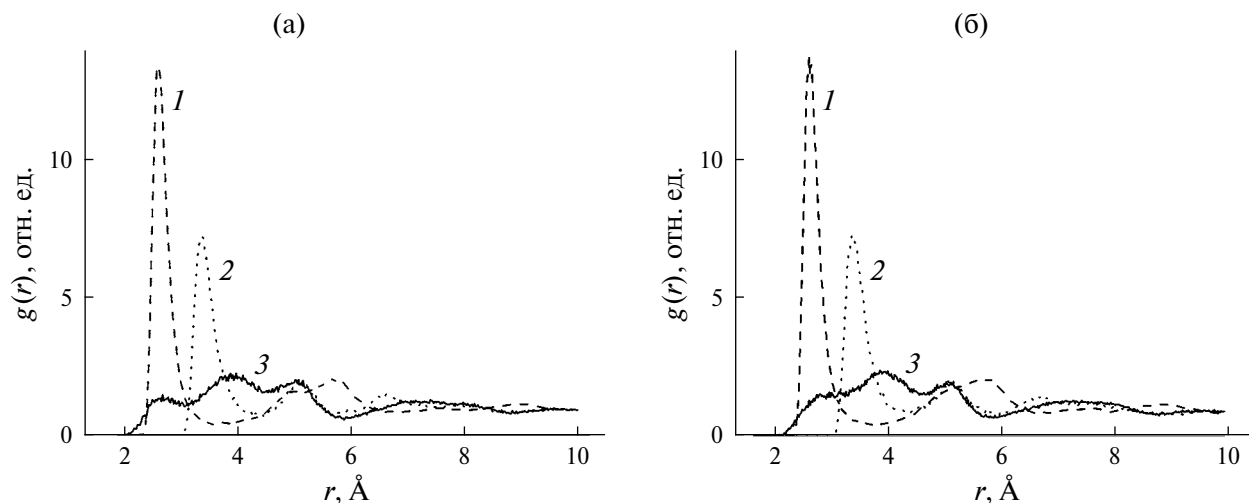


Рис. 4. РПКФ пар Ag–I (1), I–I (2) и Ag–Ag (3) в трубках с линейными (а) и планарными (б) нанокластерами при 900 К.

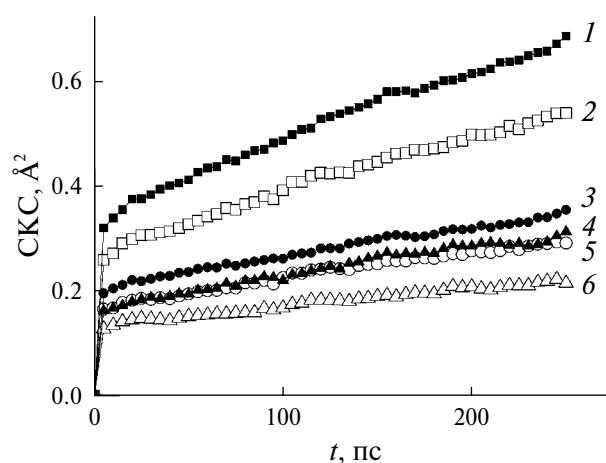


Рис. 5. Временные зависимости СКС ионов в трубках, заполненных наночастицами Si_3O_6 планарной (1 – Ag, 3 – I, 4 – Si) и линейной (2 – Ag, 5 – I, 6 – Si) форм (при 900 К).

температурах образуются цепочки иодистого серебра в разупорядоченной по серебру фазе, а затем происходит “аморфизация” AgI , причем подвижность обоих типов ионов достаточно высока, хотя катионы серебра более подвижны. Для подтверждения этого тезиса были изучены динамические характеристики составляющих наноккомпозит $\text{AgI}|\text{Si}_3\text{O}_6$.

Динамические характеристики. Для оценки подвижности ионов серебра и иода использовали временные зависимости СКС, представленные на рис. 5 в качестве примера при 900 К.

Из наклона СКС следует, что наибольшая подвижность отмечается для катионов серебра в трубках с планарными частицами Si_3O_6 . Рассчитанные коэффициенты диффузии ионов серебра и иода для структур с различными типами кластеров Si_3O_6 представлены на рис. 6. Для сравнения показаны результаты расчетов диффузии Ag^+ и I^- в ОСУНТ без введения

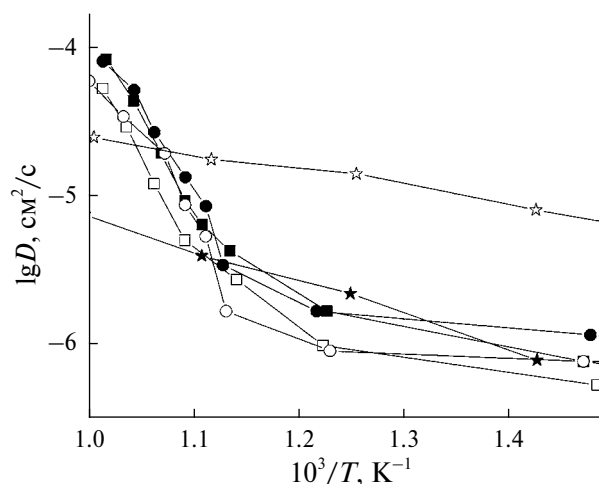


Рис. 6. Диффузия ионов серебра и иода в трубках: ■ – Ag в ОСУНТ с линейным кластером Si_3O_6 , □ – I в ОСУНТ с линейным кластером Si_3O_6 , • – Ag в ОСУНТ с планарным кластером Si_3O_6 , ○ – I в ОСУНТ с планарным кластером Si_3O_6 , ☆ – Ag в ОСУНТ (11,11) [31], ★ – I в ОСУНТ (11,11) [31].

наночастиц оксида кремния [31]. Из данных рис. 6 следует, что при температурах ~800–900 К наблюдается плавление иодистого серебра, в то время как в “чистой” нанотрубке эффекта плавления AgI не наблюдается. Однако наночастицы Si_3O_6 примерно на порядок понижают значения коэффициентов диффузии серебра и иода.

Проведенный анализ СКС наряду с результатами рис. 2, 3 свидетельствует, что нанокластеры Si_3O_6 участвуют лишь во “вращательно-поступательном” движении как целое, однако трансляционного движения практически не наблюдается.

Таким образом, изменение концентрации и типа нанокластеров Si_3O_6 позволяет существенно контролировать подвижность ионов серебра в гетероструктуре $\text{AgI}|\text{Si}_3\text{O}_6@\text{ОСУНТ}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное компьютерное моделирование позволяет утверждать, что для ОСУНТ (12,12) длиной 40 Å с включениями иодида серебра образуются устойчивые наноструктурированные “внутренние нанокомпозиты” с включениями кластеров оксида кремния Si_3O_6 различной конфигурации – линейной и планарной. Сложноорганизованные композиты могут переходить в состояние с квазирастопленными (аморфными) “цепочками” иодистого серебра. Полученные результаты подтверждают возможность управления высокой ионной проводимостью в сложных гетеронаноструктурах $\text{AgI}|\text{Si}_3\text{O}_6@$ ОСУНТ с помощью выбора как формы, так и концентрации нанокластеров оксида кремния.

Работа выполнена в рамках инициативного проекта СПбГУ в 2024 г. № 116881298 с использованием вычислительных ресурсов Ресурсного центра “Вычислительный центр СПбГУ” (<http://cc.spbu.ru>) и по Государственному заданию НИЦ “Курчатовский институт”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mekuye B., Abera B. // Nano Select. 2023. V. 4. P. 486.
<https://doi.org/10.1002/nano.202300038>
2. Baig N., Kammakakam I., Falath W. // Mater. Adv. 2021. V. 2. P. 1821.
<https://doi.org/10.1039/d0ma00807a>
3. Saleh H.M., Hassan A.I. // Sustainability. 2023. V. 15. № 14. P. 10891.
<https://doi.org/10.3390/su151410891>
4. Rizvi M., Gerengi H., Gupta P. // ACS Symp. Ser. 2022. V. 1418. P. 1.
<https://doi.org/10.1021/bk-2022-1418.ch001>
5. Rao R., Pint C.L., Islam A.E. et al. // ACS Nano. 2018. V. 12. P. 11756.
<https://doi.org/10.1021/acsnano.8b06511>
6. Zhang Y., Rhee K.Y., Hui D. et al. // Compos. B. Eng. 2018. V. 143. P. 19.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.01.028>
7. Jadoun S., Chauhan N.P.S., Chinnam S. et al. // Biomedical Materials Devices. 2023. V. 1. P. 351.
<https://doi.org/10.1007/s44174-022-00009-0>
8. Barbaros I., Yang Y., Safaei B. et al. // Nanotechnol. Rev. 2022. V. 11. P. 321.
<https://doi.org/10.1515/ntrev-2022-0017>
9. Ilie A., Crampin S., Karlsson L., Wilson M. // Nano Res. 2012. V. 5. P. 833.
<https://doi.org/10.1007/s12274-012-0267-5>
10. Eatemadi M., Daraee H., Karimkhanloo H. et al. // Nanoscale Res. Lett. 2014. V. 9. P. 393.
<https://doi.org/10.1186/1556-276X-9-393>
11. Rakhi R.B. // Nanocarbon and its Composites / Eds. Khan A. et al. Woodhead Publishing, 2019. P. 489.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102509-3.00016-X>
12. Sandoval S., Tobias G., Flahaut E. // Inorganica Chim. Acta. 2019. V. 492. P. 66.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2019.04.004>
13. Ates M., Eker A.A., Eker B. // J. Adhesion Sci. Technol. 2017. V. 31. P. 1.
<https://doi.org/10.1080/01694243.2017.1295625>
14. Poudel Y.R., Li W. // Mater. Today Phys. 2018. V. 7. P. 74.
<https://doi.org/10.1016/j.mtphys.2018.10.002>
15. Kharlamova M.V., Kramberger C. // Nanomaterials. 2021. V. 11. P. 2863.
<https://doi.org/10.3390/nano11112863>
16. Li L., Yang H., Zhou D. et al. // J. Nanomater. 2014. V. 2014. Art. 187891.
<https://doi.org/10.1155/2014/187891>
17. Nwanno C.E., Li W. // Nano Res. 2023. V. 16. P. 12384.
<https://doi.org/10.1007/s12274-023-6006-2>
18. Xiong J.Z., Yang Z.C., Guo X.L. et al. // Tungsten. 2024. V. 6. P. 174.
<https://doi.org/10.1007/s42864-022-00177-y>
19. Zhang D., Ye Z., Liu Z. et al. // Energy Storage Sci. Technol. 2023. V. 12. P. 2095.
<https://doi.org/10.19799/j.cnki.2095-4239.2023.0178>
20. Hou Z.-d., Gao Y.-y., Zhang Y. et al. // New Carbon Mater. 2023. V. 38. P. 230.
[https://doi.org/10.1016/S1872-5805\(23\)60725-5](https://doi.org/10.1016/S1872-5805(23)60725-5)
21. Thauer E., Ottmann A., Schneider P. et al. // Molecules. 2020. V. 25. P. 1064.
<https://doi.org/10.3390/molecules25051064>
22. Babkin A.V., Kubarkov A.V., Drozhzhin O.A. et al. // Dokl. Chem. 2023. V. 508. P. 1.
<https://doi.org/10.1134/S001250082360013X>
23. Enyashin A.N. // Comput. Mater. Discovery. 2018. P. 352.
<https://doi.org/10.1039/9781788010122-00352>
24. Shunaev V.V., Petrunin A.A., Zhan H. et al. // Materials. 2023. V. 16. P. 3270.
<https://doi.org/10.3390/ma16083270>
25. Zare Y., Yop Rhee K., Park S.-J. // Results Phys. 2019. V. 15. P. 102562.
<https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.102562>
26. Vivanco-Benavides L.E., Martínez-González C.L., Mercado-Zúñiga C. et al. // Comput. Mater. Sci. 2022. V. 201. P. 110939.
<https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2021.110939>
27. Eliseev A.A., Yashina L.V., Brzhezinskaya M.M. et al. // Carbon. 2010. V. 48. P. 2708.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.02.037>
28. Baldoni M., Leoni S., Sgamellott A.I. et al. // Small. 2007. V. 3. P. 1730.
<https://doi.org/10.1002/smll.200700296>
29. Kumar S., Nehra M., Kedia D. et al. // Prog. Energy Combust. Sci. 2018. V. 64. P. 219.
<https://doi.org/10.1016/j.pecs.2017.10.005>

30. Готлиб И.Ю., Иванов-Шуц А.К., Мурин И.В. и др. // Неорган. матер. 2010. Т. 46. С. 1509.
31. Gotlib Yu., Ivanov-Schitz A.K., Murin I.V. et al. // Solid State Ionics. 2011. V. 188. P. 6.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2010.11.020>
32. Готлиб И.Ю., Иванов-Шуц А.К., Мурин И.В. и др. // ФТТ. 2011. Т. 53. С. 2256.
33. Gotlib I. Yu., Ivanov-Schitz A.K., Murin I.V. et al. // J. Phys. Chem. C. 2012. V. 116. P. 19554.
<https://doi.org/10.1021/jp305518t>
34. Готлиб И.Ю., Иванов-Шуц А.К., Мурин И.В. и др. // ФТТ. 2014. Т. 56. № 7. С. 1420.
35. Уваров Н.Ф. Композиционные твердые электролиты. Новосибирск: Изд-во СО РАН. 2008. 258 с.
36. Petrov A.V., Salamatov M.S., Ivanov-Schitz A.K. et al. // Ionics. 2021. V. 27. P. 1255.
<https://doi.org/10.1007/s11581-020-03710-6>
37. Петров А.В., Мурин И.В., Иванов-Шуц А.К. // Журн. общ. химии. 2017. Т. 87. С. 1062.
38. Mekky H. Preprint.
<https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-3951310/v1>
39. Rappé A.K., Casewit C.J., Colwell K.S. et al. // J. Am. Chem. Soc. 1992. V. 114. P. 10024.
<https://doi.org/10.1021/ja00051a040>

COMPUTER SIMULATION OF AgI|Si₃O₆ COMPLEX NANOCOMPOSITES IN SINGLE-WALL CARBON NANOTUBES

A. V. Petrov^{a,*}, I. V. Murin^a, A. K. Ivanov-Schitz^b

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

^bShubnikov Institute of Crystallography of Kurchatov Complex of Crystallography and Photonics of NRC “Kurchatov Institute”, Moscow, Russia

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

Abstract. The method of molecular dynamics has been used to simulate heteronanostructures formed when silver iodide and silicon oxide nanoparticles are filling single-walled carbon nanotubes of the “armchair” type (12,12). The results of computer modeling show that stable nanostructured “internal nanocomposites” with AgI inclusions and silicon oxide clusters of various configurations can be formed in such tubes. Si₃O₆ clusters of linear and planar types have varying degrees of influence on the mobility of silver ions in the studied complex heteronanostructures of AgI|Si₃O₆@SWCNT.

УДК 538.915

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ ФОТОННОГО ОТВЕРЖДЕНИЯ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ-ПЛЕНОК ОКСИДА ЦИНКА ДЛЯ ГИБКОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ

© 2025 г. И. А. Пронин¹, А. С. Комолов², Э. Ф. Лазнева², В. А. Мошников³,
А. А. Карманов^{1,*}, Н. Д. Якушова¹

¹Пензенский государственный университет, Пенза, Россия

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

³Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет “ЛЭТИ”
им. В.И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург, Россия

*E-mail: starosta07km1@mail.ru

Поступила в редакцию 11.09.2024 г.

После доработки 17.09.2024 г.

Принята к публикации 17.09.2024 г.

Фотоотжиг — технологический прием, позволяющий заменить финишную высокотемпературную обработку металлооксидных золь-гель-пленок на комбинацию мягкого нагрева и УФ-облучения. Установлено, что рост температуры при термической обработке осажденного на подложку золя приводит к превращению ацетата цинка в слоистый основной ацетат цинка, который трансформируется в гидроксид $\text{Zn}(\text{OH})_2$, переходящий в аморфный оксид ZnO . Показано, что при нагреве до 130°C параллельное УФ-облучение пленок способствует непосредственному переходу слоистого основного ацетата цинка в оксид за счет эффективного удаления гидроксильных и ацетатных групп. При повышении температуры до 140°C УФ-облучение пленок утрачивает целесообразность, так как и фотоотжиг, и термообработка приводят к идентичным свойствам исследованных материалов.

DOI: 10.31857/S0023476125010178, EDN: IRZPGJ

ВВЕДЕНИЕ

Полупроводниковые оксиды металлов (ПОМ) — группа материалов, находящих широкое применение в электронике. Например, оксид олова — основной материал для изготовления чувствительных элементов хеморезистивных газовых сенсоров [1]; твердый раствор оксидов олова и индия — прозрачный проводящий материал, применяемый как электрод жидкокристаллических и сенсорных экранов [2]; тонкие пленки и наноструктуры оксида цинка используют для изготовления варисторов [3], тонкопленочных прозрачных транзисторов [4], биосенсоров [5]. Существует большое количество способов формирования пленочных структур ПОМ, включающих в себя как физические (метод магнетронного распыления, термовакuumное напыление), так и химические (например, золь-гель, спрей-пиролиз) методы. Важной особенностью обеих групп методов является высокотемпературное (как правило, при 400°C и более) воздействие на подложку. В группе вакуумных методов поток материала осаждается на предварительно разогретую подложку; в химических методах для формирования полупроводникового слоя применяют

финишную термическую обработку, при которой соли и гидроксиды металлов превращаются в оксиды. Это существенно ограничивает использование ПОМ в гибкой и эпидермальной электронике, где применяют термопластичные подложки с низкими температурами плавления (например, полиэтилентерефталат, $T_{\text{пл}} \sim 260^\circ\text{C}$ [6]; полиэтиленнафталат, $T_{\text{пл}} \sim 280^\circ\text{C}$ [7]). В связи с этим подход, впервые предложенный в 2012 г. [8], заключающийся в трансформации золь-гель-пленок в полупроводниковые оксиды под воздействием УФ-излучения при относительно невысоком дополнительном нагреве (сегодня в литературе используют термины “фотоотжиг” и “фотонное отверждение”), представляет большой интерес для гибкой электроники. Эта технология в разнообразных ее модификациях используется для изготовления гибких тонкопленочных транзисторов [9, 10], газовых сенсоров [11, 12], солнечных элементов [13, 14], гибких светодиодов на квантовых точках [15]. Тем не менее сегодня отсутствуют фундаментальные физико-химические представления о формировании оксидных слоев в процессе фотонного отверждения [16]. Доказано только, что фотоотжиг позволяет сформировать более плотную металлооксидную

сетку, эффективно удалить органические примеси и улучшить электропроводность [17]. Известно, что энергии ультрафиолетовых фотонов достаточно для разрыва химических связей в золь-гель-системах, и численное моделирование показывает снижение температур отверждения при комбинированной УФ- и термической обработке пленок [18]. Однако вклад термо- и фотохимических процессов в итоговый результат сложно дифференцировать, поскольку процессы фотоотжига протекают одновременно и неотделимо друг от друга. Имеющиеся в литературе данные позволяют только сказать о практически полной идентичности пленок, полученных классическим высокотемпературным отжигом и фотоотжигом. Например, в [8] показаны практически одинаковые фазовый и химический составы пленок твердого раствора оксидов цинка, галлия и индия, полученных классическим золь-гель-методом при температуре отжига 350°C и фотоотжигом с дополнительным нагревом до 150°C. Данные исследований физико-химических процессов в промежуточном диапазоне температур не приведены.

В настоящей работе впервые решается задача дифференциации термо- и фотохимических вкладов в процессы отверждения и формирования полупроводника золь-гель-пленок на основе оксида цинка. Для этого на основе массива экспериментальных данных подобрана удельная энергия УФ-излучения обработки, позволяющая обеспечить полупроводниковый тип поглощения оптического излучения полученными пленками в узком диапазоне температур при отдельно взятых комбинированной (УФ + термической) и термической обработках.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для приготовления золя использовали следующую методику. На первом этапе происходило растворение двуводного уксуса цинка в смеси 2-метоксизэтанола и 2-аминоэтанола (все реактивы Sigma-Aldrich®, Saint Louis, MO, USA) в течение 15 мин при комнатной температуре. В дальнейшем золь перемешивался в течение 1 ч при температуре 60°C и созревал в течение 24 ч при комнатной (~25°C) температуре. Золь наносили на кремниевые (КЭФ15) и кварцевые (КУ-1) подложки методом центрифугирования со скоростью 3000 об./мин в течение 60 с с последующей сушкой при 90°C в течение 1 ч в воздушной атмосфере. Финишная обработка образцов была двух типов: термическая и комбинированная (ультрафиолетовая + термическая). Термическая обработка происходила при температурах 120, 130 и 140°C (образцы 120(T), 130(T) и 140(T) соответственно) на лабораторной плите ПЛ-01 (ООО “НПП “ТОМЬНАЛИТ”, Россия) в течение 90 мин. Комбинированную обработку проводили при тех же температурах,

дополнительно пленку облучали линейной УФ-лампой мощностью 8 Вт с максимумами излучения при 185 и 254 нм (WL 2001, тип лампы T5 G5, Camelion, Китай) (образцы 120(T+UV), 130(T+UV) и 140(T+UV)); расстояние от лампы до поверхности пленки составляло 20 мм.

Фазовый состав образцов был исследован на рентгеновском дифрактометре D8 Discover (Bruker) с источником излучения CuK_α ($\lambda = 0.15406$ нм) в диапазоне 2θ 4°–64°.

Химический состав поверхности полученных образцов анализировали с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). РФЭС-спектры измеряли в условиях сверхвысокого вакуума (10^{-7} Па) с использованием спектрометра Escalab 250Xi (Thermo Fisher Scientific Inc., Уолтем, Массачусетс, США) с энергией фотонов $\text{AlK}_\alpha = 1486$ эВ. Деконволюцию пиков РФЭС проводили с помощью вычитания фона Ширли с последующей подгонкой пиков функцией Войта. Для удаления поверхностного загрязнения, связанного с атмосферными адсорбатами, поверхность пленок мягко протравливали ионами Ag^+ с током 1 мкА в течение 30 с. Энергетическая шкала спектрометра была откалибрована с использованием очищенной распылением поверхности Au в качестве эталона, так что энергия связи пика $\text{Au}4f_{7/2}$ была установлена на уровне 84.0 эВ.

Спектры поглощения всех образцов на кварцевой подложке были сняты в диапазоне 190–1100 нм на спектрофотометре СФ-56 (АО “ЛОМО”, Россия) и перестроены в координатах Тауца [19].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены дифрактограммы всех серий образцов. На дифрактограмме образца 120(T) можно четко идентифицировать три рефлекса 001, 002 и 003 при $2\theta = 6.0^\circ$, 12.2° и 18.2° соответственно. Эти рефлексы соответствуют слоистому основному ацетату цинка (Layered Basic Zinc Acetate – LBZA, $\text{Zn}_5(\text{CH}_3\text{COO})_8(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) [20]. LBZA – промежуточный продукт перехода ацетата цинка в оксид в растворах. В процессе созревания золя происходит замещение ацетатных групп группами OH, а всю схему превращений в ZnO обычно представляют в упрощенном виде [21]:



Кристаллическая структура LBZA представлена на вставке рис. 1. В ней три из пяти катионов цинка окружены шестью гидроксильными группами в конфигурации октаэдра. Два оставшихся катиона цинка располагаются выше и ниже пустого октаэдра в центре тетраэдра, вершинами которого выступают две гидроксильные группы и одна молекула воды. Ацетат-ионы интеркалированы между слоями. Преобразование LBZA в ZnO происходит

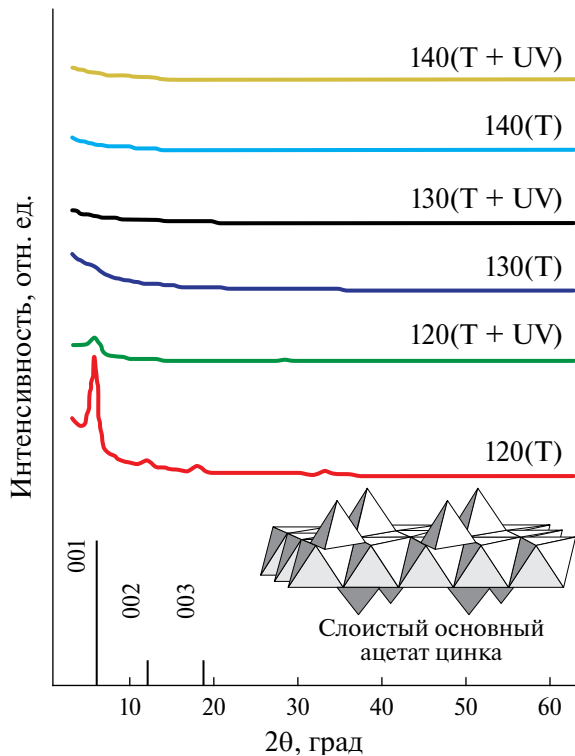


Рис. 1. Дифрактограммы образцов золь-гель-пленок оксида цинка. На вставке – кристаллическая структура LBZA.

путем последовательного удаления молекул воды (~70°C), гидроксильных групп (~120°C) и ацетат-ионов (~130–350°C) [22].

Межслоевое расстояние в LBZA для образца 120(T), рассчитанное по уравнению Вульфа–Брэгга, составляет 1.47 нм. Расчет средних размеров областей когерентного рассеяния (**ОКР**) образца по уравнению Шерера [23] дал значение $D_{LBZA} = 8.5$ нм (табл. 1), что позволяет говорить о среднем числе пять–шесть слоев в одной наночастице.

Комбинированная обработка при 120°C (образец 120(T+UV)) не приводит к появлению новых рефлексов, но к их существенному уширению по сравнению

с образцом 120(T): происходит аморфизация фазы LBZA, а размер ОКР уменьшается до 5.8 нм, что соответствует в среднем четырем слоям в одной наночастице. Дифрактограмма образца 130(T) содержит лишь сильно уширенный (ширина на половине высоты 2.04°) рефлекс 001 LBZA. Рассчитанный средний размер ОКР составил 3.9 нм (соответствует двум–трем слоям). Все остальные образцы (130(T+UV), 140(T), 140(T+UV)) оказались рентгеноаморфными, и дифрактограммы не содержали рефлексов каких-либо фаз, что говорит о трансформации LBZA в другие химические соединения.

На рис. 2 представлены спектры поглощения всех исследованных образцов в УФ- и видимом диапазонах спектра, перестроенные в координатах Тауца ($(\alpha E)^2 = f(E)$, где α – коэффициент поглощения [1/см], E – энергия фотона [эВ]). Пленки 120(T), 120(T+UV) и 130(T) не демонстрируют межзонного поглощения, характерного для полупроводников при энергии фотона, равной и превышающей ширину запрещенной зоны, и практически прозрачны для фотонов с энергией меньше 4 эВ. Образец 130(T+UV) демонстрирует оптическую щель, соответствующую прямозонному полупроводниковому материалу, поскольку в выбранных координатах появляется прямолинейный участок. Его экстраполяция до пересечения с осью абсцисс дает ширину оптической щели, которая для данного образца составляет $\Delta E_g = 3.32$ эВ, что соответствует формированию оксида цинка [24]. Наконец, образцы 140(T) и 140(T+UV) демонстрируют практически идентичные спектры, отвечающие полупроводниковому материалу с $\Delta E_g = 3.27$ эВ.

Важно отметить, что формирование рентгеноаморфных полупроводниковых пленок происходит лишь в том случае, когда на дифрактограммах исчезают рефлексы фазы LBZA. Одна только температурная обработка при 130°C не позволяет инициировать данный процесс, но ее комбинация с УФ-облучением, напротив, формирует ZnO. Для понимания физико-химических процессов, происходящих в пленках, рассмотрим РФЭ-спектры. РФЭС показывает, что в состав образцов входят цинк, кислород и углерод.

Таблица 1. Параметры образцов

Образец	D_{LBZA} , нм	ΔE_g , эВ	$\frac{[C_{C=O}]}{[Zn]}$	$\frac{[O(lat)]}{[O]}$	$\frac{[Zn(lat)]}{[Zn]}$
120(T)	8.5		0.18	0.30	0.29
120(T+UV)	5.8		0.10	0.50	0.39
130(T)	3.9		0.07	0.50	0.41
130(T+UV)		3.32	0.05	0.65	0.44
140(T)		3.27	0.05	0.63	0.45
140(T+UV)		3.27	0.05	0.65	0.45

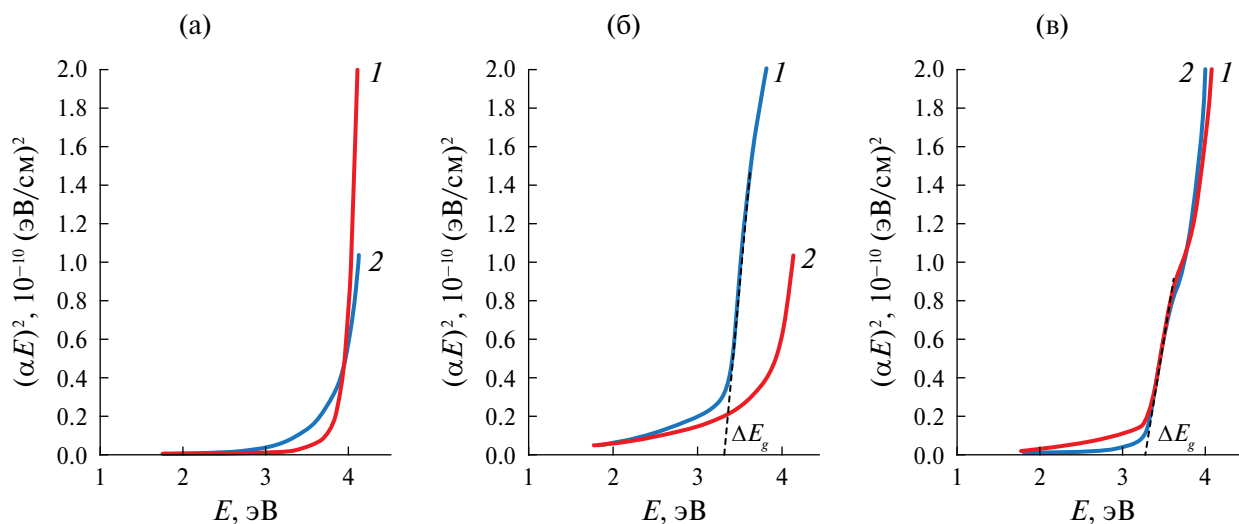


Рис. 2. Спектры поглощения образцов в координатах Тауца после термической (1) и комбинированной (2) обработки при температуре 120 (а), 130 (б) и 140°C (в).

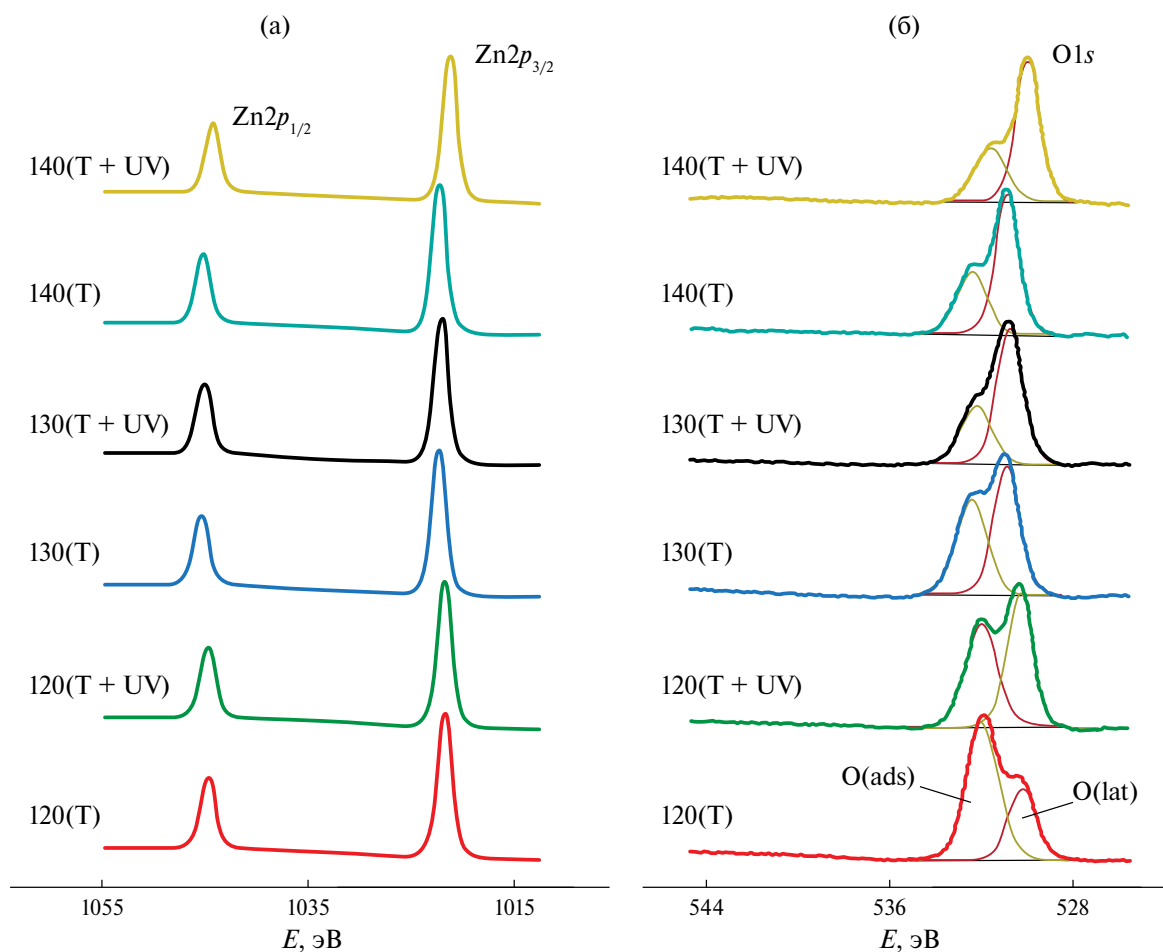


Рис. 3. РФЭ-спектры Zn2p (а) и O1s (б) образцов.

На рис. 3 представлены спектры Zn2p и O1s. Спектр Zn2p представлен дублетом Zn2p_{1/2} и Zn2p_{3/2}. Для дальнейшего анализа достаточно

ограничиться компонентой Zn2p_{3/2}. Ее энергия связи находится в диапазоне 1021.15–1022.1 эВ. Эти значения могут отвечать как катиону цинка

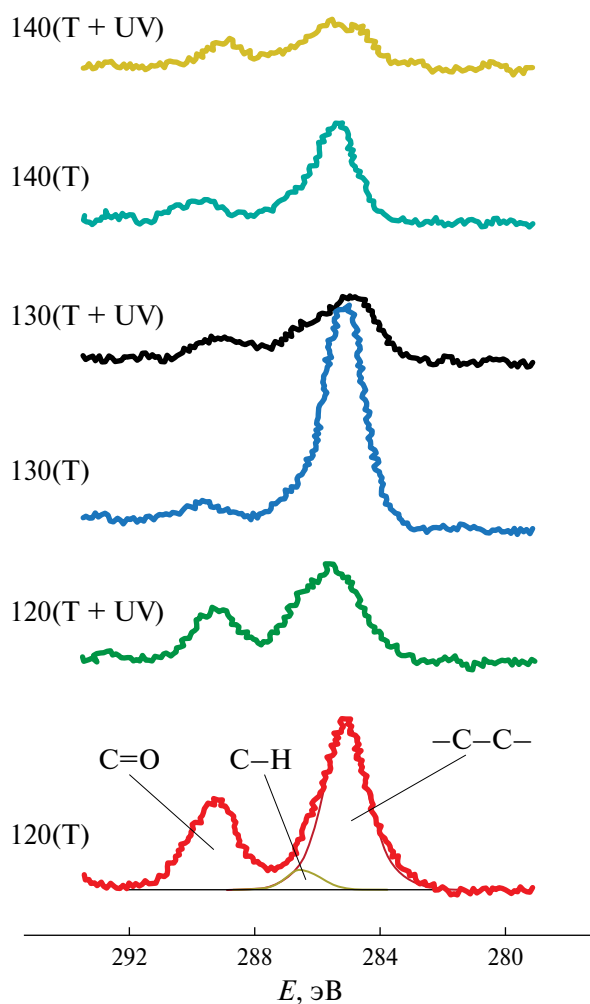


Рис. 4. РФЭ-спектр C1s образцов.

Zn^{2+} в решетке ZnO [25, 26], так и цинку в составе гидроксида $\text{Zn}(\text{OH})_2$ [27] и LBZA [28]. В связи с этим данный спектр затруднительно использовать для дифференциации форм цинка в материале. Деконволюция спектра O1s позволяет выделить две компоненты с энергией связи около 530.3 и 532.0 эВ. Первая – O(lat) – отвечает связи Zn–O в оксиде цинка, вторая – O(ads) – связям Zn–OH в гидроксиде и LBZA [29]. Деконволюция спектра C1s (рис. 4) показывает существование в пленках трех форм углерода: $\text{C}_{\text{C-C}}$, $\text{C}_{\text{C-H}}$ и $\text{C}_{\text{C=O}}$ с энергией связи порядка 285.0, 286.5 и 290.0 эВ соответственно. Первая форма отвечает существованию на поверхности углерода в форме графита. Вторая относится к фрагментам функциональных групп органических соединений $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2$, $-\text{CH}$. Третья соответствует карбонильной группе C=O . Форма $\text{C}_{\text{C=O}}$ из всех прекурсоров и промежуточных соединений содержится только в ацетатных группах, которые интеркалированы между слоями LBZA.

Анализ спектров рис. 4 показывает, что образцы 120(T) и 120(T+UV) содержат значительную долю

атомов углерода, входящих в карбонильную группу (34 и 27% от общего углерода в пленках соответственно). Однако уже в образце 130(T) наблюдается значительное ее сокращение и накопление углерода на поверхности в форме $\text{C}_{\text{C-C}}$. Вероятно, это связано с удалением ацетат-ионов из пленки и их трансформацией в аморфный углерод (сажу).

В табл. 1 также представлен параметр $\frac{[\text{C}_{\text{C=O}}]}{[\text{Zn}]}$. Для

образцов 130(T+UV), 140(T) и 140(T+UV) его значение составляет всего 5%, что говорит о практически полном удалении ацетатных групп из пленки. Этот факт коррелирует с исчезновением на дифрактограммах тех же образцов рефлексов фазы LBZA и появлением межзонного оптического поглощения, характерного для прямозонного полупроводника. Таким образом, можно заключить, что пленки 130(T+UV), 140(T) и 140(T+UV) представляют собой систему аморфных оксида и гидроксида цинка с разным соотношением фаз.

Таким образом, для удаления практически всех ацетатных групп, интеркалированных между слоями LBZA, достаточно нагрева системы до 130°C, а добавка УФ-излучения усиливает этот процесс (при 120°C соотношение $\frac{[\text{C}_{\text{C=O}}]}{[\text{Zn}]}$ уменьшается от 0.18 до 0.10 при переходе от термического к комбинированному отжигу).

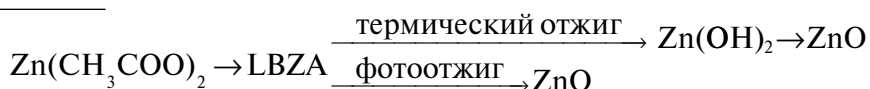
Для оценки соотношения аморфных фаз оксида и гидроксида цинка рассмотрим изменение соотношения форм O(lat) и O(ads) при различных режимах обработок. В табл. 1 приведен параметр $\frac{[\text{O}(\text{lat})]}{[\text{O}]}$, характеризующий долю кислорода в образце, занимающего позицию в решетке ZnO. С ростом температуры отжига от 120 до 140°C она возрастает от 0.3 до 0.63. Комбинированная обработка при тех же условиях демонстрирует вклад, зависящий от температуры: при 120°C она увеличивает долю $\frac{[\text{O}(\text{lat})]}{[\text{O}]}$ от 30 до 50%, при 130°C – от 50 до 65%, при 140°C не показывает практически

никакого отличия от простой термической обработки. Исходя из соотношения $\frac{\text{Zn}}{\text{O}} = 1:1$ в чистом ZnO, зная величину O(lat), можно рассчитать долю катионов цинка, входящих в состав нанокристаллов оксида: в табл. 1 приведено соотношение $\frac{[\text{Zn}(\text{lat})]}{[\text{Zn}]}$. Видно, что при температуре отжига 120°C 29% катионов цинка входит в состав связей Zn–O–Zn в частицах. Тем не менее размер этих частиц мал, в связи с чем на дифрактограмме отсутствуют рефлексы фазы ZnO, а пленки не

демонстрируют полупроводниковых оптических свойств. Комбинированная обработка при той же температуре позволяет увеличить долю $\frac{[Zn(lat)]}{[Zn]}$ до 39%. При температуре 130°C комбинированная обработка повышает долю $\frac{[Zn(lat)]}{[Zn]}$ от 41 до 44% по сравнению с термической обработкой, у образца появляются полупроводниковые свойства и оптическая щель шириной 3.32 эВ. Наконец, при температуре 140°C комбинированная обработка не оказывает никакого влияния на соотношение: $\frac{[Zn(lat)]}{[Zn]} = 0.45$ в обоих случаях, а спектры поглощения носят полупроводниковый характер и практически идентичны.

Совместный анализ данных РФЭС, фазового состава и спектров оптического поглощения

позволяет выявить следующие закономерности. Комбинированная обработка фотоотжигом пленок с фазовым составом LBZA позволяет более интенсивно удалять интеркалированные ацетат-ионы и гидроксильные группы из образца по сравнению с термическим воздействием при той же температуре. Однако после разложения LBZA как термическая, так и комбинированная обработка при той же температуре приводят к одинаковому соотношению аморфных фаз ZnO и Zn(OH)₂, т.е. дополнительное УФ-воздействие в процессе отжига становится неэффективным. В связи с этим финишная операция фотоотжига золь-гель-пленок ZnO наиболее эффективна при удалении гидроксильных групп из LBZA, расположенных в вершинах тетраэдра и октаэдра, центром которых являются катионы цинка в слоистой структуре этого материала. Тогда различия термического отжига и фотоотжига можно представить следующей схемой:



Комбинированная обработка позволяет непосредственно трансформировать LBZA в ZnO (как это наблюдается в образце 130(T+UV)), но малоэффективна при переходе Zn(OH)₂ → ZnO.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы механизмы фотонного отверждения золь-гель-пленок оксида цинка при фотоотжиге. Экспериментально были подобраны условия, позволяющие как с помощью мягкого термического воздействия, так и комбинированного в узком диапазоне температур получить аморфные полупроводниковые пленки ZnO, демонстрирующие оптическую щель в спектре поглощения. Для выбранных условий диапазон составил 120–140°C. При 120°C ни комбинированная, ни термическая обработки не приводили к полупроводниковому типу поглощения излучения. При 130°C только фотоотжиг позволил получить пленку с шириной запрещенной зоны 3.32 эВ. Обработка при 140°C (как комбинированная, так и термическая) дала возможность сформировать полупроводниковые пленки с $\Delta E_g = 3.27$ эВ, спектрофотометрически не отличимые друг от друга. Классический золь-гель-процесс с финишным термическим отжигом предполагает превращение ацетата цинка в слоистый основной ацетат цинка, который трансформируется в гидроксид и, наконец, при высоких температурах в ZnO. Облучение пленок в процессе температурной обработки при невысоких температурах УФ-излучением позволяет эффективно удалять ацетатные и гидроксильные группы и

формировать аморфные пленки оксида цинка. Показано, что данные процессы протекают только в слоистом основном ацетате цинка. После его термического преобразования в Zn(OH)₂ при более высокой температуре эффективность комбинированного отжига для дальнейшего перехода в ZnO пропадает.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-29-00844, <https://rscf.ru/project/23-29-00844/>. В экспериментах использовано оборудование Научного парка Санкт-Петербургского государственного университета “Физические методы исследования поверхности”, “Рентгенодифракционные методы исследования”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Korotcenkov G., Brinzari V., Schwank J. et al. // Sens. Actuators. B. 2001. V. 77. № 1–2. P. 244. [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(01\)00741-9](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(01)00741-9)
2. Waldman L.J., Haunert D.P., Carson J.D. et al. // ACS Omega. 2024. V. 9. № 27. P. 29732. <https://doi.org/10.1021/acsomega.4c03288>
3. Ren X., Yang L., Cheng Q. et al. // J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 2024. V. 35. № 3. P. 217. <https://doi.org/10.1007/s10854-024-11949-2>
4. Kumar B.B., Tiwari P.K., Dubey S. et al. // Micro Nanostructures. 2022. V. 164. P. 107122. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2021.107122>
5. Krishna M.S., Singh S., Batool M. et al. // Mater. Adv. 2023. V. 4. № 2. P. 320. <https://doi.org/10.1039/D2MA00878E>

6. Yakimets I., MacKerron D., Giesen P. et al. // Adv. Mater. Res. 2010. V. 93. P. 5.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.93-94.5>
7. Lamanna L., Rizzi F., Guido F. et al. // Adv. Electron. Mater. 2019. V. 5. № 6. P. 1900095.
<https://doi.org/10.1002/aelm.201900095>
8. Kim Y.-H., Heo J.-S., Kim T.-H. et al. // Nature. 2012. V. 489. P. 128.
<https://doi.org/10.1038/nature11434>
9. Park J.W., Kang B.H., Kim H.J. // Adv. Funct. Mater. 2020. V. 30. № 20. P. 1904632.
<https://doi.org/10.1002/adfm.201904632>
10. Leppaniemi J., Eiroma K., Majumdar H. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2017. V. 9. № 10. P. 8774.
<https://doi.org/10.1021/acsami.6b14654>
11. Pronin I.A., Plugin I.A., Kolosov D.A. et al. // Sens. Actuators. A. 2024. V. 377. P. 115707.
<https://doi.org/10.1016/j.sna.2024.115707>
12. Jaisutti R., Kim J., Park S.K. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2016. V. 8. № 31. P. 20192.
<https://doi.org/10.1021/acsami.6b05724>
13. Dong Z., Wang J., Men J. et al. // Inorg. Chem. 2024. V. 63. № 12. P. 5709.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.4c00178>
14. Subbiah A.S., Mathews N., Mhaisalkar S. et al. // ACS Energy. Lett. 2018. V. 3. № 7. P. 1482.
<https://doi.org/10.1021/acsenergylett.8b00692>
15. Lima A.H., Raeyani D., Sudmand S.A. et al. // Opt. Mater. 2024. V. 149. P. 115041.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2024.115041>
16. Hsu J.W., Piper R.T. // J. Phys. D. 2024. V. 57. № 25. P. 252001.
<https://doi.org/10.1088/1361-6463/ad3560>
17. John R.A., Chien N.A., Shukla S. et al. // Chem. Mater. 2016. V. 28. № 22. P. 8305.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b03499>
18. Piper R.T., Xu W., Hsu J.W. // IEEE J. Photovolt. 2022. V. 12. № 3. P. 722.
<https://doi.org/10.1109/JPHOTOV.2022.3159395>
19. Tauc J. Amorphous and Liquid Semiconductors. Springer Science and Business Media, 2012. 441 p.
<https://doi.org/10.1007/978-1-4615-8705-7>
20. Song R.Q., Xu A.W., Deng B. et al. // Adv. Funct. Mater. 2007. V. 17. № 2. P. 296.
<https://doi.org/10.1002/adfm.200600024>
21. Wang Y., Li Y., Zhou Z. et al. // J. Nanoparticle Res. 2011. V. 13. P. 5193.
<https://doi.org/10.1007/s11051-011-0504-y>
22. Hosono E., Fujihara S., Kimura T. et al. // J. Colloid Interface Sci. 2004. V. 272. № 2. P. 391.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2003.10.005>
23. Holzwarth U., Gibson N. // Nature Nanotechnol. 2011. V. 6. № 9. P. 534.
<https://doi.org/10.1038/nnano.2011.145>
24. Coleman V.A., Jagadish C. // Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures. Elsevier Science Ltd, 2006. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/B978-008044722-3/50001-4>
25. Pronin I.A., Averin I.A., Karmanov A.A. et al. // Nano-materials. 2022. V. 12. № 11. P. 1924.
<https://doi.org/10.3390/nano12111924>
26. Filippov I.A., Karmanov A.A., Yakushova N.D. et al. // Crystallography Reports. 2024. V. 69. № 7. P. 1162.
<https://doi.org/10.1134/S106377452460162X>
27. Duchoslav J., Steinberger R., Arndt M. et al. // Corrosion Sci. 2014. V. 82. P. 356.
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.01.037>
28. Liang M.K., Limo M.J., Sola-Rabada A. et al. // Chem. Mater. 2014. V. 26. № 14. P. 4119.
<https://doi.org/10.1021/cm501096p>
29. Frankcombe T.J., Liu Y. // Chem. Mater. 2023. V. 35. № 14. P. 5468.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.3c00801>

INVESTIGATION OF PHOTONIC CURING MECHANISMS OF SOL-GEL ZINC OXIDE FILMS FOR FLEXIBLE ELECTRONICS

I. A. Pronin^a, A. S. Komolov^b, E. F. Lazneva^b, A. A. Karmanov^{a,*}
V. A. Moshnikov^c, N. D. Yakushova^c

^aPenza State University, Penza, Russia

^bSaint Petersburg State University, St. Petersburg, Russia

^cSaint Petersburg Electrotechnical University, St. Petersburg, Russia

*E-mail: starosta07km1@mail.ru

Abstract. Photoannealing is a technological method that allows replacing the final high-temperature treatment of metal oxide sol-gel films with a combination of soft heating and ultraviolet irradiation. It has been established that an increase in temperature during heat treatment of the sol deposited on the substrate leads to the conversion of zinc acetate into layered basic zinc acetate (LBZA), which is transformed into hydroxide Zn(OH)₂, which passes into amorphous oxide ZnO. It is shown that when heated to 130°C, parallel irradiation of films with UV radiation promotes the direct transition of LBZA into oxide due to the effective removal of hydroxyl and acetate groups. When the temperature is increased to 140°C, UV irradiation of films loses its expediency, since both photoannealing and heat treatment lead to identical properties of the studied materials.

УДК 548.25+539.25:[548.55+548.4]

ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ НАНОГЕТЕРОСТРУКТУР С МНОЖЕСТВЕННЫМИ ПСЕВДОМОРФНЫМИ КВАНТОВЫМИ ЯМАМИ $\{\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}\}$ НА ПОДЛОЖКАХ GaAs (100), (110) И (111)A

© 2025 г. Е. А. Климов^{1,2}, А. Н. Клочков³, С. С. Пушкарёв^{1,*}

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

²АО “НПО Орион”, Москва, Россия

³Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, Москва, Россия

E-mail: s_s_e_r_p@mail.ru

Поступила в редакцию 13.08.2024 г.

После доработки 28.10.2024 г.

Принята к публикации 01.11.2024 г.

Исследована кристаллическая структура эпитаксиальных многослойных пленок $\{\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{As}/\text{GaAs}\} \times 10$ и $\{\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}/\text{GaAs}\} \times 10$ на подложках GaAs с различной ориентацией (100), (110), (111)A с целью выявления особенностей, которые могут быть связаны с обнаруженной ранее повышенной эффективностью генерации терагерцевого излучения в пленках с ориентацией (110) и (111)A. Обнаружены существенные концентрации двойников и дефектов упаковки в пленках на нестандартных подложках GaAs (110) и (111)A. С помощью анализа осцилляций толщины на кривых дифракционного отражения уточнен состав и толщины отдельных слоев гетероструктур на подложках GaAs (100).

DOI: 10.31857/S0023476125010184, EDN: IRMOQG

ВВЕДЕНИЕ

Терагерцевое (ТГц) излучение перспективно для применения в медицине, системах безопасности, мониторинге окружающей среды и широкополосной передаче данных [1–3]. В связи с этим ведется поиск наиболее эффективных методов генерации и детектирования такого излучения [4]. Фотопроводящие антенны — полупроводниковые устройства, обладающие высоким темновым сопротивлением и ультракоротким временем жизни фотоэлектронов [5], работающие на эффекте фотопроводимости под действием лазерной накачки, — зарекомендовали себя как практичные и эффективные генераторы и детекторы ТГц-излучения для использования в системах импульсной ТГц-спектроскопии [6]. Генерация ТГц-излучения в таких источниках происходит за счет возбуждения быстрых переходных фототоков в приповерхностном электрическом поле [7] или во внешнем электрическом поле, создаваемом электродами фотопроводящей антенны [8].

В полупроводниках GaAs и InGaAs из-за нецентросимметричной кристаллической структуры имеет место пьезоэлектрический эффект,

заключающийся в возникновении электрической поляризации деформированных слоев [9]. Сочетание в одной эпитаксиальной гетероструктуре нескольких слоев с различными параметрами кристаллической решетки (например, $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ и GaAs) благодаря деформациям позволяет создать встроенное электрическое поле, амплитуда и направление которого зависят от кристаллографической ориентации слоев и величины рассогласования параметров решетки.

В [10] было показано, что встроенное электрическое поле, возникающее в упруго напряженных множественных квантовых ямах $\{\text{InGaAs}/\text{GaAs}\} \times 10$, оказывает влияние на эффективность генерации ТГц-осцилляций при облучении фемтосекундными оптическими лазерными импульсами поверхности гетероструктур, а также изготовленных на их основе фотопроводящих антенн. Сравнение ТГц-излучения, полученного при одинаковых условиях возбуждения пленок с одинаковым составом, но выращенных на подложках с различной ориентацией, показало, что наиболее интенсивное ТГц-излучение генерируют гетероструктуры на подложках GaAs(110), в меньшей степени эффективны гетероструктуры на подложках

(111)А, наименее эффективны пленки на стандартных подложках (100). Среди фотопроводящих антенн, изготовленных на этих гетероструктурах, наибольшей эффективностью ТГц-генерации обладают антенны на пленках с ориентацией (110) и (100).

В настоящей работе исследована кристаллическая структура этих эпитаксиальных многослойных пленок с целью выявления особенностей, которые в той или иной степени могут быть связаны с повышенной эффективностью ТГц-генерации.

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) синтезированы наногетероструктуры с псевдоморфно напряженными множественными квантовыми ямами {In_xGa_{1-x}As/GaAs}. Исследуемые образцы были выращены на установке МЛЭ ЦНА-24 на полуизолирующих подложках GaAs с кристаллографической ориентацией поверхностей (110), (111)А и (100). Перед каждым процессом в камере роста проводили предростовую подготовку подложек в потоке As₄ при температуре 620°С. После этого выращивали нелегированный буферный слой GaAs толщиной 200 нм и 10-периодную сверхрешетку {In_xGa_{1-x}As/GaAs} общей толщиной 1100 нм с мольной долей индия $x = 0.1$ и 0.2 (здесь термин “сверхрешетка” используется не в узком, а в более широком смысле как периодическая последовательность полупроводниковых слоев, не обязательно тонких, которая не предполагает связанность энергетических уровней соседних квантовых ям в единый зонный спектр [11]; более точным, но и более громоздким описанием было бы “гетероструктуры с множественными квантовыми ямами”). Толщина слоев InGaAs выбрана такой, чтобы она не превосходила критическую толщину рассогласованного по параметрам решетки слоя данного состава, благодаря чему упругие напряжения в слое не релаксируют

и слой остается псевдоморфным. Слои InGaAs выращивали при более низкой температуре, чем слой GaAs. Для того чтобы снизить эффект размытия гетерограницы InGaAs/GaAs из-за сегрегации In, сразу после слоя InGaAs выращивали слой-пристеночный GaAs толщиной 1 нм при пониженной температуре, после чего рост останавливали и температуру подложки поднимали до оптимального значения (для GaAs). Температуру роста T_g измеряли и контролировали с помощью термопары, вмонтированной в держатель образца, а значения парциального давления P_{As_4} , P_{Ga} и P_{In} — с помощью датчика Альперта–Байярда в зоне роста. Сверхрешетки на подложках (111)А были выращены в двух вариантах, при различных условиях роста: с высокотемпературными барьерами и низкотемпературными ямами при отношении $\gamma = P_{As_4}/(P_{Ga} + P_{In}) \sim 38$ (образцы 104, 102) и с одинаковой промежуточной температурой роста всей сверхрешетки при $\gamma \sim 15$ (образцы 107, 108). Дизайн образцов показан на рис. 1, параметры роста образцов указаны в табл. 1.

Известно, что значения γ , оптимальные для гомоэпитаксиального роста на подложках GaAs(100), (110) и (111)А, различаются, причем для роста на GaAs(111)А необходимо меньшее значение γ [12]. Поэтому были выращены гетероструктуры, аналогичные образцам 104 (111)А и 102 (111)А, при пониженном давлении As₄: образцы 107 (111)А и 108 (111)А соответственно.

Кривые дифракционного отражения (КДО) измеряли на дифрактометре Ultima IV (Rigaku), излучение CuK_α (30 кВ, 30 мА, $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$), кристалл-монокроматор Ge(220)×2, параллельный пучок, вертикальная щель DHL 2 мм, горизонтальные щели DS–RS/SS 0.2–0.5/0.5 мм, шаг 0.002°, время счета 5 с.

Морфологию поверхности образцов исследовали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ)

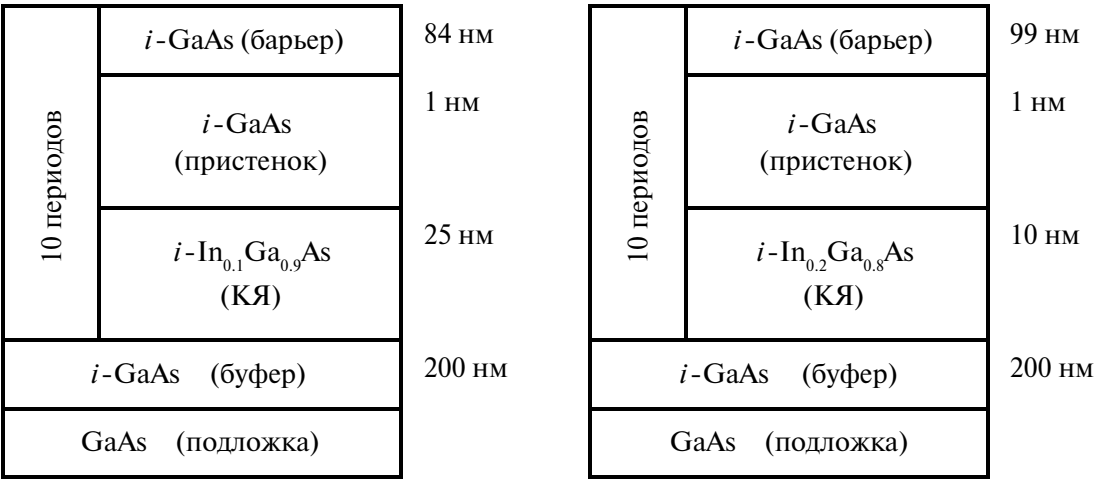


Рис. 1. Дизайн сверхрешеточных наногетероструктур. КЯ — квантовая яма.

Таблица 1. Параметры эпитаксиального роста гетероструктур

Образец	x	Ориентация подложки	$T_g, ^\circ\text{C}$		Скорость роста, $\text{\AA}/\text{мин}$	γ
			Буфер и барьер	КЯ		
105	0.1	(100)	590	480	120	33
103		(110)	480	430	90	38
104		(111)A	480	430	90	39
108			460	460	120	15
106	0.2	(100)	590	480	120	37
102		(110)	480	430	90	38
102		(111)A	480	430	90	38
107			460	460	120	15

Примечание. x — номинальная мольная доля индия в квантовой яме (КЯ), T_g — температура роста, γ — отношение давления As_4 к сумме давлений In , Ga .

с помощью микроскопа NT-MTD Ntegra Maximus в контактном режиме, площадь сканирования 30×30 мкм.

Гетероструктуры исследованы методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Срезы гетероструктур для ПЭМ-исследований толщиной около 100 нм были приготовлены с помощью фокусированного пучка ионов Ga^+ , исследование образцов методами ПЭМ и ЭДРС проводили в просвечивающем растровом электронном микроскопе JEM-2100 при ускоряющем напряжении 200 кВ. РФЭС-исследования выполняли на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре PHI 5000 VersaProbe II с монохроматическим AlK_{α} -излучением при послонном сравнении образца фокусированным пучком ионов Ar^+ с энергией 2 кэВ, атомные концентрации определяли методом факторов относительной элементной чувствительности по измеренным интегральным интенсивностям линий $\text{Ga}3p$, $\text{As}3d$, $\text{In}3d5$.

АТОМНО-СИЛОВАЯ МИКРОСКОПИЯ

Морфология поверхности исследуемых образцов была подробно описана в [13, 14]. Выявленные характеристики рельефа и измеренные значения среднеквадратичной шероховатости, весьма полезные для более полного изучения кристаллической структуры образцов, суммированы в табл. 2, где они дополняют выводы, сделанные на основании ПЭМ-измерений. Шероховатость поверхности — легко измеряемый количественный параметр, позволяющий оценить совершенство кристаллической структуры выращенных пленок без выполнения более ресурсозатратных ПЭМ-измерений. По шероховатости поверхности можно утверждать, что условия роста образцов 107 и 108 неоптимальные: эти пленки оказались менее гладкими, чем все другие (за исключением образца 104).

Среднеквадратичная шероховатость поверхности образца 107 (111)A, измеренная на участке площадью 30×30 мкм, составляет $R_q = 20.8$ нм, образца 108 (111)A — 22.9 нм. Поэтому в ПЭМ эти образцы не исследовали.

ПРОСВЕЧИВАЮЩАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ

Электронная дифракция и контраст ПЭМ-изображений показывают, что исследуемые пленки можно условно рассматривать как монокристаллические, в некоторых случаях с двойниками, дислокациями и клинообразными дефектами. Хорошо видна различная дефектность гетероструктур с одинаковыми номинальными составами, выращенных на подложках различной ориентации.

В первую очередь рассмотрим гетероструктуры с низкой мольной долей индия $x = 0.1$. В гетероструктуре 105 на подложке $\text{GaAs}(100)$ дефекты не обнаружены (рис. 2а). Границы слоев выглядят отчетливыми и планарными, измеренные толщины слоев соответствуют номинальным значениям.

Гетероструктура 103 на подложке $\text{GaAs}(110)$ представляет собой полисинтетический двойник. Отдельные дислокации также присутствуют в образце, но на приведенных изображениях они не видны. На рис. 2б видны двойники, расположенные вдоль плоскости подложки либо под углом 71° к ней, ширина двойников составляет $\sim 10\text{--}30$ нм. Границы слоев плохо различимы. Возможно, релаксация упругих напряжений в образце происходит в основном за счет образования двойников. Гетероструктура 104 на подложке $\text{GaAs}(111)A$ содержит двойники и дефекты упаковки (рис. 2в, 3). Границы слоев также плохо различимы.

Микроанализ состава индийсодержащих слоев $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ образца 105 методом ЭДРС показал, что мольная доля индия x составляет около 17%, а микроанализ методом РФЭС при сравнении

Таблица 2. Морфология поверхности по АСМ-изображениям и особенности кристаллической структуры исследуемых пленок по ПЭМ-изображениям

	$x = 0.10$	$x = 0.20$
Ориентация подложки (100)	Рельеф поверхности: поперечно-полосатый ($R_q = 1.5$ нм) В толще пленки: нет дефектов ($D < 0.6$ мкм ⁻²). Гетерограницы: четкие, плоские <i>образец 105 (100)</i>	Рельеф поверхности: поперечно-полосатый ($R_q = 1.9$ нм) В толще пленки: двойники ($\alpha = 55^\circ\text{--}56^\circ$, $D \approx 2$ мкм ⁻²), дислокации ($D \approx 1$ мкм ⁻²) Гетерограницы: четкие, плоские <i>образец 106 (100)</i>
Ориентация подложки (110)	Рельеф поверхности: хаотичный, однородно распределенные бугорки и углубления 0.4×0.5 мкм ($R_q = 13.7$ нм) В толще пленки: многочисленные двойники ($\alpha = 0^\circ$ или 71° , $D \geq 20$ мкм ⁻²), отдельные дислокации ($D \sim 0.6$ мкм ⁻²). Гетерограницы: нечеткие, изогнутые <i>образец 103 (110)</i>	Рельеф поверхности: параллельные прямолинейные гребни ($R_q = 3.4$ нм) В толще пленки: двойники ($\alpha = 35^\circ$, $D \approx 3$ мкм ⁻²), отдельные дислокации ($D \sim 0.6$ мкм ⁻²). Гетерограницы: четкие, плоские <i>образец 102 (110)</i>
Ориентация подложки (111)A	Рельеф поверхности: хаотичный, отдельные высокие островки 0.5×1.0 мкм ($R_q = 25.8$ нм) В толще пленки: двойники ($\alpha = 0^\circ$ или 64° , $D \geq 9$ мкм ⁻²), отдельные дефекты упаковки ($D \sim 0.6$ мкм ⁻²). Гетерограницы: нечеткие <i>образец 104 (111)A</i>	Рельеф поверхности: анизотропный, ориентированные удлиненные зерна 0.2×0.4 мкм ($R_q = 8.2$ нм) В толще пленки: многочисленные дислокации ($D \geq 9$ мкм ⁻²), отдельные двойники ($D \sim 0.6$ мкм ⁻²) Гетерограницы: нечеткие, изогнутые <i>образец 102 (111)A</i>

Примечание. R_q – среднеквадратичная шероховатость по полю 30×30 мкм, α – угол между двойниками и плоскостью роста, D – плотность дефектов, т.е. число дефектов, пересекающих 1 мкм² площади поперечного среза образца, гетерограницы – границы между слоями GaAs и In_xGa_{1-x}As.

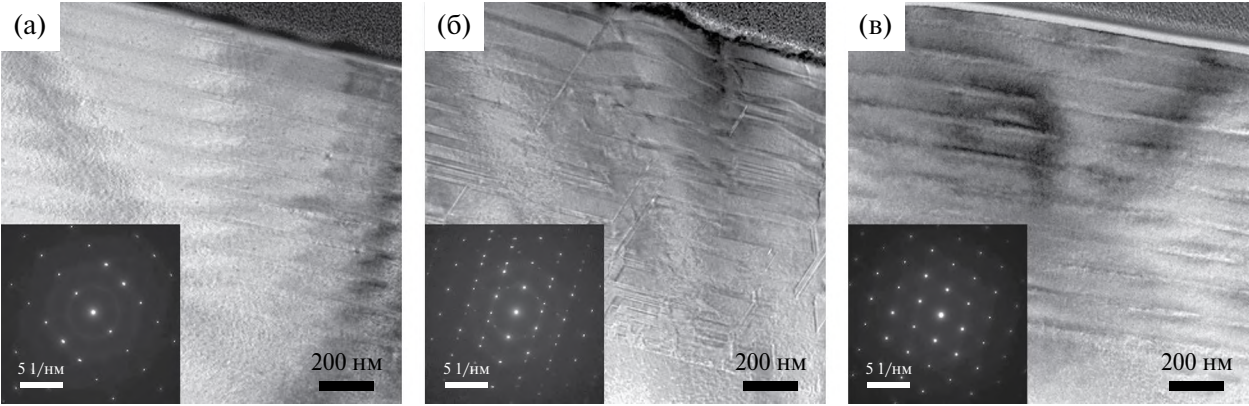


Рис. 2. Светлопольные ПЭМ-изображения образцов: а – 105 (100), б – 103 (110), 104 (111)A. На вставках – соответствующие электронограммы.

образца кластерной пушкой (анализировали только три верхних слоя In_xGa_{1-x}As) – около 7%. Аналогичные измерения других образцов выполнить затруднительно, так как из-за дефектности гетероструктур на подложках (110) и (111) In-содержащие слои плохо различимы.

На рис. 4 приведены ПЭМ-изображения дислокаций в гетероструктурах с высокой мольной долей индия $x = 0.2$. Видно, что гетероструктура 106 на

подложке GaAs(100) содержит двойники и отдельные дислокации (рис. 4а). Гетероструктура 102 на подложке GaAs(110) также содержит двойники и отдельные дислокации (рис. 4б). Границы слоев отчетливые и планарные, измеренные толщины слоев соответствуют номинальным значениям. Гетероструктура 102 на подложке GaAs(111)A содержит многочисленные дислокации (рис. 4в) и отдельные двойники. Границы слоев плохо различимы.

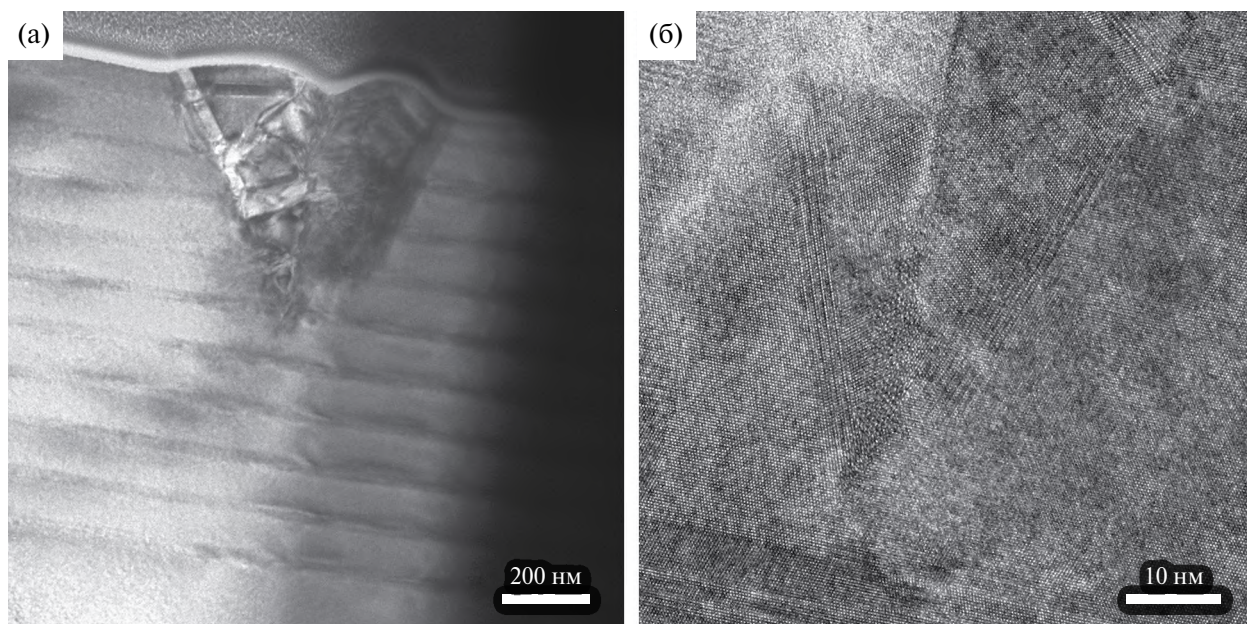


Рис. 3. Дефекты в образце 104 (111)А: а – образовавшийся в середине толщины пленки и прорастающий на поверхность дефект, светлопольное ПЭМ-изображение; б – дефекты двойникования и упаковки, изображение с высоким разрешением.

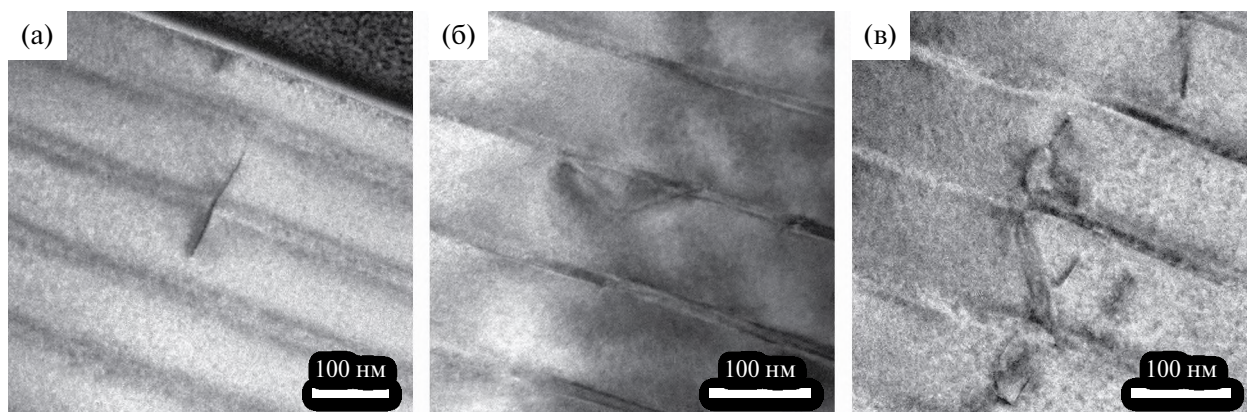


Рис. 4. Светлопольные ПЭМ-изображения дислокаций в образцах: а – 106 (100), б – 102 (110), в – 102 (111)А.

Основные особенности кристаллической структуры образцов, наблюдаемые методом ПЭМ, суммированы в табл. 2. Полученные результаты позволяют предположить, что гетероструктуры с более напряженными слоями InGaAs (с большей мольной долей индия) сформировались более дефектными, чем гетероструктуры с меньшей мольной долей индия. Также пленки на подложках (110) и (111)А более дефектные, чем на подложках (100).

ВЫСОКОРАЗРЕШАЮЩАЯ РЕНТГЕНОВСКАЯ ДИФРАКТОМЕТРИЯ

Рассмотрим в первую очередь сверхрешетки на подложках GaAs(100). На КДО образцов 105 ($x = 0.1$) и 106 ($x = 0.1$) в геометрии $2\theta/\omega$

видны четкие спутные пики, указывающие на сверхрешетку, и широкий пик, соответствующий напряженным слоям $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ (рис. 5). С помощью программного обеспечения Rigaku GlobalFit была рассчитана модельная КДО сверхрешетки $\{\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}\} \times 10$ и затем проведена ее подгонка к экспериментальной КДО посредством изменения модельных толщин слоев $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ и GaAs, а также состава x . Модель рассчитывали в предположении, что частичная релаксация упруго напряженной кристаллической решетки отсутствует. Параметры модели, при которых наблюдалось хорошее совпадение рассчитанной кривой с экспериментом, приведены в табл. 3. Видно, что они с хорошей точностью соответствуют номинальным значениям.

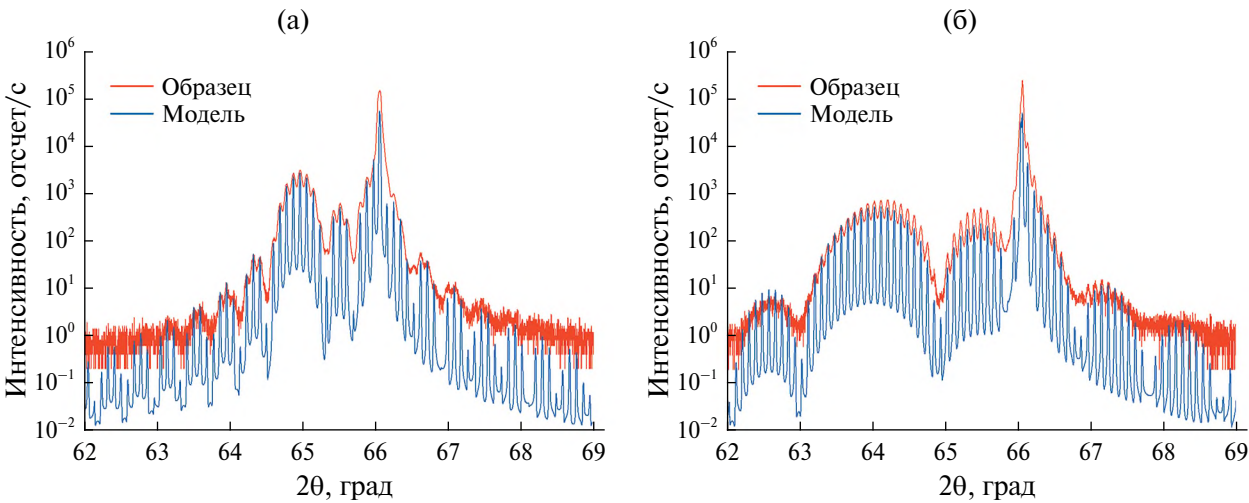


Рис. 5. КДО 004 образцов 105 (а) и 106 (б) на подложках GaAs(100).

Таблица 3. Толщины и состав слоев сверхрешеток на стандартных подложках GaAs(100), определенные с помощью рентгеновской дифрактометрии

Слой	{In _{0.1} Ga _{0.9} As/GaAs} × 10			{In _{0.2} Ga _{0.8} As/GaAs} × 10		
	Толщина, нм	Мольная доля индия <i>x</i>	Деформация ϵ	Толщина, нм	Мольная доля индия <i>x</i>	Деформация ϵ
GaAs	87.6	0	0	103.4	0	0
In _{<i>x</i>} Ga _{1-<i>x</i>} As	26.4	0.114	0.0082	10.9	0.212	0.0152

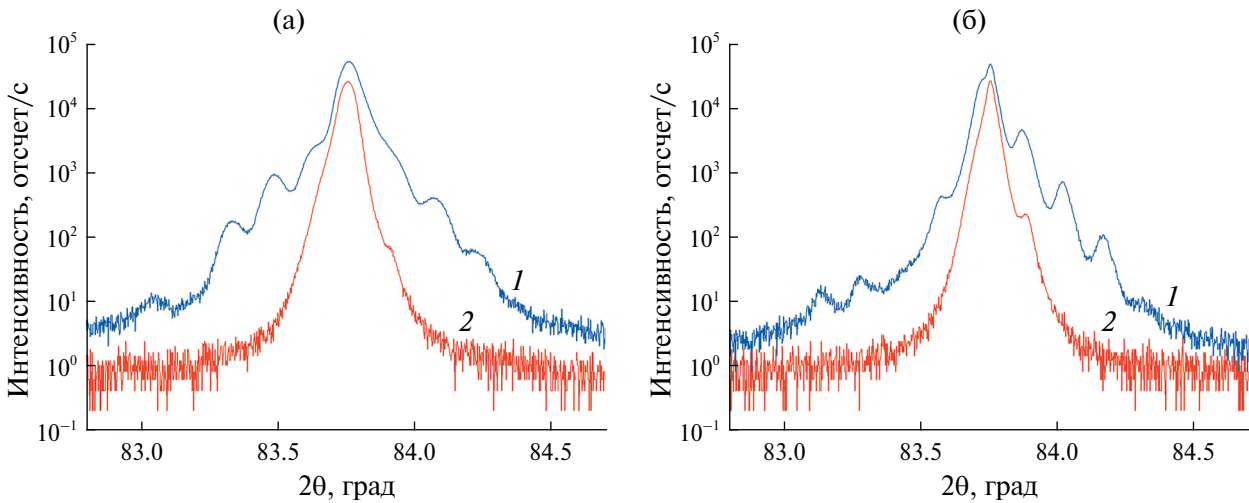


Рис. 6. Асимметричные КДО 422 образцов 105 (а) и 106 (б) на подложках GaAs(100) при малых углах падения (1) и малых углах отражения (2).

Заметим, что таким способом достаточно точно определяют состав *x* слоя In_{*x*}Ga_{1-*x*}As, а также период сверхрешетки *d* = 114.0 нм для {In_{0.1}Ga_{0.9}As/GaAs} × 10 и *d* = 114.3 нм для {In_{0.2}Ga_{0.8}As/GaAs} × 10, толщины слоев GaAs и In_{*x*}Ga_{1-*x*}As по отдельности определяют с меньшей точностью. Дело в том, что именно период сверхрешетки задает угловые положения спутных пиков.

Также были измерены асимметричные КДО 422, когда угол падения рентгеновского пучка не равен углу отражения. Измерения были реализованы в двух типах геометрии: при малом угле падения (6.62°) и большом угле выхода дифрагированного луча (77.15°) либо, наоборот, при большом угле падения и малом угле отражения (рис. 6). Разница КДО в этих двух случаях обусловлена различной

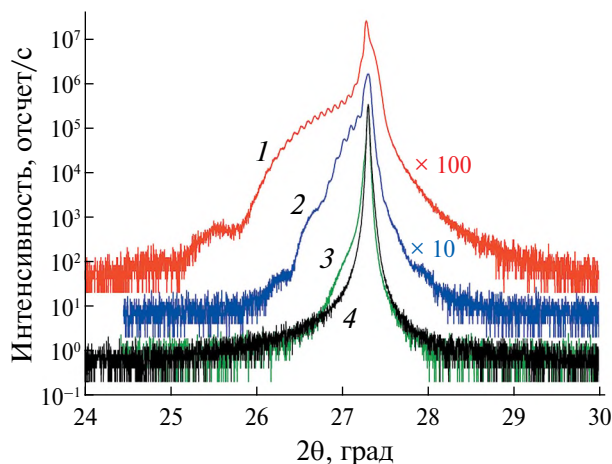


Рис. 7. КДО 111 образцов 102 (1), 104 (2), 107 (3), 108 (4) на подложках GaAs(111)A, для лучшей визуализации КДО разнесены по вертикали.

эффективной толщиной слоя, в котором происходит дифракция: при скольльзящем падении пучок проходит через гораздо большее число отражающих плоскостей, чем при крутом падении, благодаря чему общий сигнал возрастает и на КДО проявляется большее число особенностей.

Относительно сверхрешеток на подложках GaAs(110) можно сказать немного. Сравнение симметричных отражений 220 и 440 от подложки GaAs показало, что использование отражения 220 при измерении КДО дает немного более выраженное слева “плечо” доминирующего пика, общая интенсивность сигнала выше, чем отражения 440. Интерференционные осцилляции обнаружены не были.

Что касается сверхрешеток на подложках GaAs(111)A, то слабые осцилляции видны на КДО образцов 102 (111)A и 104 (111)A (рис. 7), что свидетельствует о более резких и плоских гетерограницах в этих образцах по сравнению с образцами 107 (111)A и 108 (111)A.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что эпитаксиальный рост на нестандартных подложках GaAs(110) и (111)A сопровождается повышенной плотностью двойников и дефектов упаковки; в пленках с мольной долей индия $x = 0.1$ обнаружено гораздо больше двойников, чем с $x = 0.2$ (более 20 и 3 мкм^{-2} соответственно). Рельеф поверхности пленок сохраняет черты анизотропии (вытянутые одинаково ориентированные островки) при умеренной концентрации дефектов и становится изотропным (округлые островки) при их высокой концентрации. Дислокации и двойники возникают с небольшой плотностью (1 и 2 мкм^{-2} соответственно) также при росте на стандартных подложках (100), если в гетероструктуре есть псевдоморфно напряженные слои с достаточно высокой мольной долей индия $x = 0.2$.

По совокупности особенностей на ПЭМ-изображениях можно было бы утверждать, что наиболее совершенные кристаллические пленки растут на подложках GaAs(100), менее совершенные — на подложках (110), самые несовершенные — на подложках (111)A. Однако этому противоречат осцилляции толщины на КДО: они обнаружены на пленках, выращенных на подложках (111)A, но не на (110), что указывает на большую дефектность последних.

С помощью анализа интерференционных осцилляций на КДО 100, снятых в режиме $2\theta/\omega$ для наиболее совершенных кристаллических образцов на подложках GaAs(100), был уточнен дизайн (состав и толщины слоев) образцов, который оказался очень близок к номинальному: толщина барьеров на 3% больше номинальной, толщина квантовых ям — на 6–9% больше, мольная доля индия в квантовой яме — на 6–14% больше (проценты показывают относительное увеличение). По сравнению с анализом КДО методы ЭДРС и РФЭС позволили только приблизительно, по порядку величины, оценить состав слоев нанометровой толщины.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-19-00656 (<https://rscf.ru/project/22-19-00656/>). ПЭМ-измерения выполнены в Центре коллективного пользования “Материаловедение и металлургия” НИТУ МИСИС.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Naftaly M., Vieweg N., Deninger A. // *Sensors*. 2019. V. 19. P. 4203. <https://doi.org/10.3390/s19194203>
2. Consolino L., Bartolini S., De Natale P. // *J. Infrared Millim. Terahertz Waves*. 2017. V. 38. P. 1289.
3. Hafez H.A., Chai X., Ibrahim A. et al. // *J. Opt.* 2016. V. 18. P. 093004. <https://doi.org/10.1088/2040-8978/18/9/093004>
4. Dhillon S.S., Vitiello M.S., Linfield E.H. et al. // *J. Phys. D*. 2017. V. 50. P. 043001. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/50/4/043001>
5. Krotkus A. // *J. Phys. D*. 2010. V. 43. P. 273001. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/43/27/273001>
6. Burford N.M., El-Shenawee M.O. // *Opt. Eng.* 2017. V. 56. P. 010901. <https://doi.org/10.1117/1.OE.56.1.010901>
7. Apostolopoulos V., Barnes M.E. // *J. Phys. D*. 2014. V. 47. P. 374002. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/47/37/374002>
8. Castro-Camus E., Alfaro M. // *Photon. Res.* 2016. V. 4. P. A36. <https://doi.org/10.1364/PRJ.4.000A36>
9. Ilg M., Ploog K.H., Trampert A. // *Phys. Rev. B*. 1994. V. 50. № 23. P. 17111. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.17111>
10. Климов Е.А., Клочков А.Н., Солянкин П.М. и др. // *Квантовая электроника*. 2024. Т. 54. № 1. С. 43.

11. Шук А.Я. Сверхрешетка // Большая российская энциклопедия: научно-образовательный портал. <https://bigenc.ru/c/sverkhreshiotka-a2f3e5/?v=5490666>
12. Yerino Christopher D., Liang Baolai, Huffaker Diana L. et al. // J. Vac. Sci. Technol. B. 2017. V. 35. P. 010801. <https://doi.org/10.1116/1.4972049>
13. Климов Е.А., Пушкарев С.С., Клочков А.Н. и др. // Микроэлектроника. 2023. Т. 52. № 3. С. 167. <https://doi.org/10.31857/S054412692370031X>
14. Климов Е.А., Пушкарев С.С., Клочков А.Н. // Нано-и микросистемная техника. 2022. Т. 24. № 6. С. 283. <https://doi.org/10.17587/nmst.24.283-287>

ANALYSIS OF CRYSTAL STRUCTURE OF EPITAXIAL NANO HETEROSTRUCTURES WITH MULTIPLE PSEUDOMORPHIC QUANTUM WELLS {In_xGa_{1-x}As/GaAs} ON GaAs (100), (110) AND (111)A SUBSTRATES

E. A. Klimov^{a,b}, A. N. Klochkov^c, S. S. Pushkarev^{a,*}

^aNational Research Centre “Kurchatov Institute”, Moscow, Russia

^bOrion R&P Association, JSC, Moscow, Russia

^cNational Research Nuclear University “MEPhI”, Moscow, Russia

E-mail: s_s_e_r_p@mail.ru

Abstract. The crystal structure of {In_{0.1}Ga_{0.9}As/GaAs} × 10 and {In_{0.2}Ga_{0.8}As/GaAs} × 10 epitaxial multilayer films on GaAs substrates with different orientations has been studied (100), (110), (111)A in order to identify features that may be related to the previously discovered increased efficiency of terahertz radiation generation in films with orientations (110) and (111)A. Significant concentrations of twins and package defects were found in films on non-standard GaAs (110) and (111)A substrates. The composition and thicknesses of individual layers of heterostructures on GaAs (100) substrates have been refined by analyzing thickness fluctuations on diffraction reflection curves.

УДК 902/904, 621.315.612.7, 543.423.1, 543.427.34

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПОЛИХРОМНЫХ ЭМАЛЕЙ ТРЕХ ДРЕВНЕРУССКИХ БРОНЗОВЫХ ПРЕДМЕТОВ ИЗ ВЛАДИМИРО-СУЗДАЛЬСКОЙ РУСИ

© 2025 г. Е. К. Столярова^{1,*}, Т. Ф. Мухина², А. М. Исмагулов³, П. А. Волков³,
А. Г. Куликов³, Е. Ю. Терещенко³, Е. Б. Яцишина³

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

²Независимый исследователь, Владимир, Россия

³Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва

*E-mail: kath.stoliarova@gmail.com

Поступила в редакцию 26.09.2024 г.

После доработки 06.11.2024 г.

Принята к публикации 14.11.2024 г.

Методами атомно-эмиссионной спектроскопии и энергодисперсионного рентгеновского микроанализа проведено исследование основного состава полихромных эмалей трех бронзовых изделий, найденных на территории Владимира и Суздальского Ополя, — колта, привески-иконки и креста, датируемых XII–XIII вв. Благодаря богатому колориту изделий изучены технологические особенности широкого спектра цветных эмалей: белой, черной, серой, светло-серой, сине-фиолетовой, красно-коричневой, коричневой, зеленой, сине-зеленой, бирюзовой, желтой. Полученные результаты позволили предположить византийское происхождение эмалей и местное производство самих изделий.

DOI: 10.31857/S0023476125010197, EDN: IRLPOS

ВВЕДЕНИЕ

Химическим составом византийских и древнерусских эмалей исследователи интересовались давно. В отечественной историографии первым автором, сообщившим эти сведения, был Н.П. Кондаков [1]. (В более ранней работе И.Е. Забелин тоже приводит рецепты “финифтяной массы”, но они относятся к западному производству XVII–XVIII вв. [2, С. 21]). Исследователь излагает их в своем труде, посвященном византийским предметам с эмалью из коллекции А.В. Звенигородского. Тогда представление о составе эмалей ограничивалось такими компонентами, как свинец, обеспечивающий “чистоту и сочность эмалевых красок”, и бура (натриевая соль борной кислоты, тетраборат натрия, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$). Исключением считалась эмаль пурпурного цвета, которая изготавливалась без участия свинца. Красителями полагались оксид кобальта для голубой эмали, меди для зеленой, марганца для лиловой, олова для глухой белой, закись меди с оксидом железа для красной. А для пурпурной эмали, по мнению Н.П. Кондакова, применяли кассиев пурпур — золото, осажденное хлористым оловом [1, С. 93, 94]. Однако этот способ окрашивания стекла, называемого сейчас “золотым рубином”, был открыт лишь в XVII в. [3, С. 50], и, очевидно, для эмалей более раннего времени не применялся. В целом представления автора этого

труда о составе и красителях византийских эмалей опирались не на исследования состава конкретных эмалей, а на знания о стекле того времени.

Начало нового этапа в изучении составов эмалей в отечественной науке относится к 1960–1970-м гг., когда византийские и древнерусские предметы с эмалью стали подвергаться изучению с помощью естественно-научных методов. В частности, этим направлением занимались грузинские ученые [4, С. 7]. В Московском университете было проведено исследование эмали на бляшке, найденной в Любече, показавшее натриево-свинцовый состав эмали, окрашенный кобальтом и обесцвеченный марганцем, что, по мнению автора анализа Ю.Л. Шаповой, указывало на византийское происхождение эмали [4, С. 16]. Однако ограничения применяемых в тот период методов исследования не позволили накопить достаточную базу данных по составам эмалей. Поэтому пришлось довольствоваться разрозненной информацией, что привело к использованию сведений из современной технологии эмалей, которые в некоторых случаях не соответствовали древней. Например, соединения хрома, используемые в современном производстве для получения эмалей желтого и зеленого цветов, в древности, как пишет Т.И. Макарова [4, С. 16], не применялись [5, С. 45, 46, 48]).

Цель настоящей работы – изучение химического (элементного) состава эмалей домонгольского времени с помощью современных аналитических методов. Эти сведения помогут решить такие задачи, как происхождение и хронология эмалей. В связи с этим на данном этапе достаточно рассмотрения основных стеклообразующих эмалей (щелочей – Na и K, щелочноземельных компонентов – Ca и Mg, свинца и кремнезема) и вспомогательных материалов (красителей, глушителей, обесцвечивателей).

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследования являются три древнерусских бронзовых предмета с эмалевыми изображениями: привеска-иконка, колт и крест.

Бронзовый колт, с двух сторон украшенный многоцветным эмалевым декором (рис. 1), был обнаружен в 2004 г. при раскопках участка современных Торговых рядов в одной из исторических частей г. Владимира – Новом городе, на территории



Рис. 1. Колт из Владимира: а – лицевая сторона, б – оборотная сторона. Фото Е.С. Коваленко, Е.К. Столяровой. Рисунок А.С. Дементьевой. Цифрами обозначены зоны анализа.

богатой усадьбы середины XII—начала XIII в. в подпечной яме наземного срубного дома. Находка была опубликована автором раскопок Т.Ф. Мухиной [6, С. 147–149]. Впоследствии крест был изучен с помощью комплекса неразрушающих методов [7].

Бронзовый нательный крест с разноцветными эмалями с двух сторон (рис. 2) обнаружен

Т.Ф. Мухиной в 2008 г. во Владимире при проведении раскопок по адресу ул. Девическая, д. 15. Он был найден в переотложенном слое над группой древнерусских ям (находка 181). Крест датирован XII–XIII вв.

Бронзовая привеска-иконка, украшенная с двух сторон эмалевыми изображениями (рис. 3),

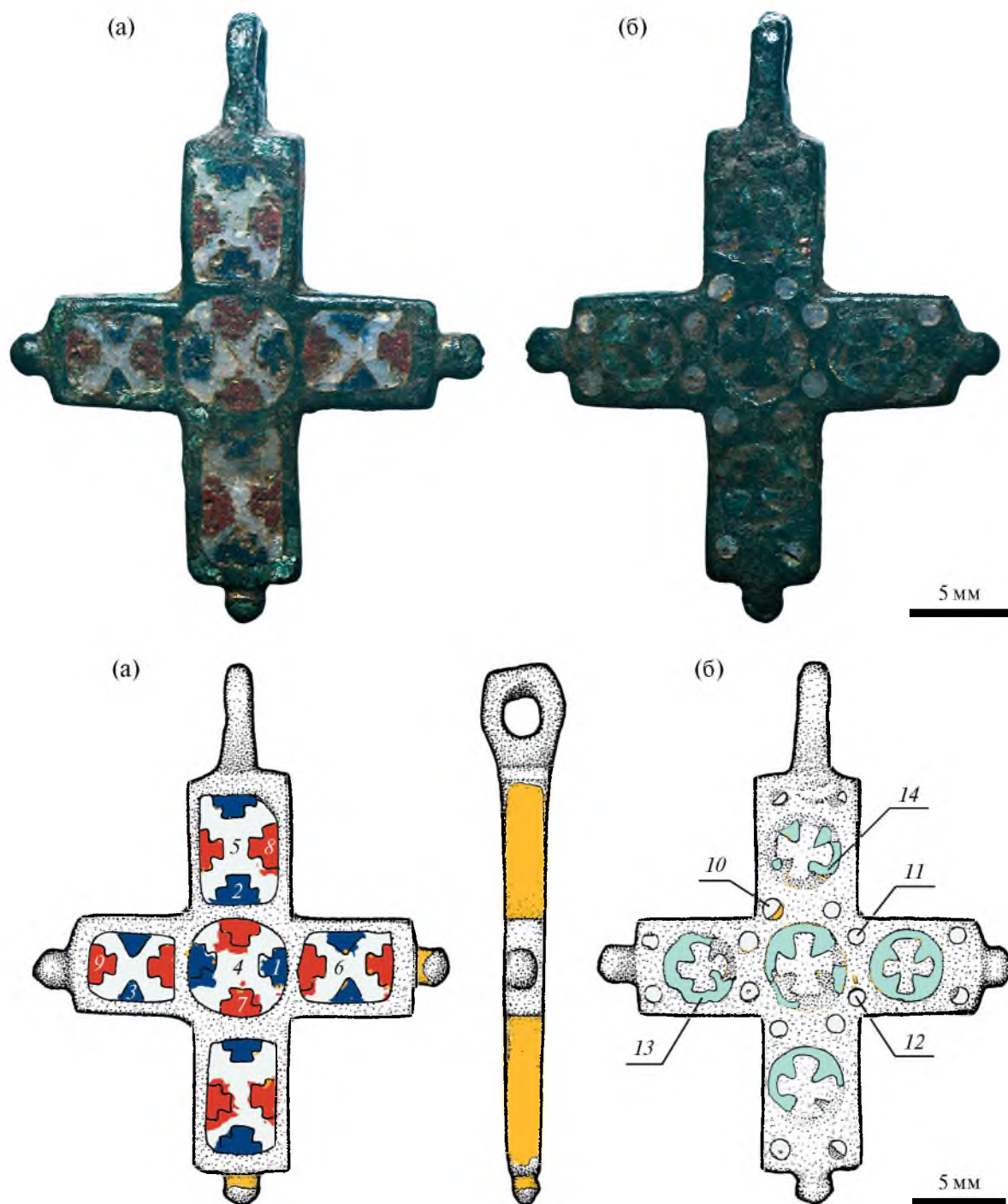


Рис. 2. Крест из Владимира: а – лицевая сторона, б – оборотная сторона. Фото Е.С. Коваленко, Е.К. Столяровой. Рисунки А.С. Дементьевой. Цифрами обозначены зоны анализа.

Для создания изображений привески применены эмали шести цветов: сине-фиолетовый, красно-коричневый, белый, серый, светло-серый, черный, сине-зеленый. Белый и светло-серый есть только на лицевой стороне, сине-зеленый — на оборотной, остальные — на обеих сторонах.

Для креста использовано четыре цвета: сине-фиолетовый, белый, красно-коричневый, зеленый. Белый есть на обеих сторонах, зеленый — только на оборотной, остальные — только на лицевой.

Из всех перечисленных цветов сине-фиолетовая, красно-коричневая и белая отмечены на всех трех предметах. Серая эмаль есть на двух: колте и привеске, зеленая — тоже на двух: колте и кресте. Остальные цвета использованы на каком-либо одном предмете: бирюзовая, желтая и коричневая — на колте, сине-зеленая, светло-серая и черная — на привеске.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследования элементного состава эмалей проводили с использованием научного оборудования ЦКП “Исследовательский химико-аналитический центр НИЦ “Курчатовский институт”.

Анализ эмалей колта и креста выполняли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой с пробоотбором лазерной абляцией (АЭС-ИСП-ЛА). Изучение проводили на атомно-эмиссионном спектрометре iCAP6300 Duo (Thermo Fisher Scientific) с приставкой лазерного пробоотбора NWR 213 (New Wave Research). Состав эмалей определяли по двум—шести измерениям каждого цвета. Результаты представлены в табл. 1—4.

Для исследования состава привески первоначально также была выбрана АЭС-ИСП-ЛА. В процессе анализа выявили несколько сложностей, среди которых сильное выщелачивание поверхности, высокая пористость отдельных поверхностей, наличие большого количества включений пигментов. В результате значения по поверхностям плохо воспроизводились.

Для оценки однородности поверхности и получения дополнительных статистических данных был выполнен полуколичественный электронно-зондовый анализ с энергодисперсионным детектированием участков, предварительно очищенных с помощью лазерной абляции. Результаты анализа данных участков обладают удовлетворительной воспроизводимостью, демонстрируют значительные различия в составе поверхности и в объеме образца. Для работы использовали сканирующий электронный микроскоп Jeol jsm-7100f (Япония) и детектор элементного анализа OXFORD INSTRUMENTS X-Max (Великобритания), обработку выполняли в программе AZtec, версия 3.1.

Поскольку нанесение токопроводящего покрытия для объекта анализа было недопустимо, измерения выполняли в режиме низкого вакуума с остаточным давлением 30 Па. Рабочее расстояние 10 мм, ускоряющее напряжение 20 кВ. Сумма оксидных форм элементов нормирована на 100%. Состав эмалей определяли по двум—восемью измерениям каждой исследуемой зоны. Результаты представлены в табл. 5, 6.

Исследование распределения элементов по поверхности подготовленных образцов крупномасштабным рентгенофлуоресцентным картированием (РФЛА) проводили с использованием оборудования ЦКП “Структурная диагностика материалов” Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ “Курчатовский институт” на установке ORBIS micro-XRF (EDAX) с рентгеновской трубкой с родиевым анодом. Измерения проводили в вакууме. Перед картированием был проведен интегральный анализ элементного состава эмалей широким пучком диаметром 2 мм. Исследование элементного состава в режиме двумерного картирования проводили в плоскости поверхности образца, диаметр засветки образца пучком — 30 мкм, шаг картирования — 50 мкм, время накопления спектра в каждой точке — 3000 мс в режиме “живого” времени (Live time mode). Карты интенсивности выхода флуоресценции основных элементов (SiK, CaK, MnK, FeK, CoK, CuK, PbL, SnL) представлены на рис. 4 и 5.

Для интерпретации результатов использовали методику Ю.Л. Шаповой [11, С. 93—108; 12, Р. 87, 88, 93] и Т. Ставярской [13, Р. 24—27] с уточнениями одного из авторов статьи [14, С. 407]. Для определения в стеклах и эмалях источника щелочей (минеральной соды, растительной золы или поташа) данная методика опирается на отношение Na_2O к K_2O , поскольку в стеклах разных составов они различны. В результате проведенных расчетов Ю.Л. Шапова установила, что для стекол с преобладанием натрия над калием отношение $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} \leq 13$ соответствует стеклам, сваренным на золе растений пустынной зоны (галофитов). Отношение $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} > 13$ характеризует стекла, сваренные на минеральной соде, при условии, что содержание оксида калия менее 1.5%. В случае преобладания калия над натрием стекла варили на золе умеренной зоны или на поташе.

Т. Ставярская для установления источника щелочей предложила рассчитывать относительное содержание оксида калия (С) в общем содержании щелочей: $\text{C} = 100 \times \text{K}_2\text{O}/\text{R}_2\text{O}$. Если $\text{C} < 7.1$, то источником щелочей являлась сода, если больше 7.9, но меньше 50, то им являлась зола растений пустынной зоны. Кроме того, подсчет этого показателя позволяет, по мнению исследовательницы, различать виды использованных растений (например, *Kalidium caspicum* или *Salicornia herbacea*) и их части (наземные или корни).

Таблица 1. Результаты исследования элементного состава эмалей лицевой стороны колта методом АЭС-ИСП-ЛА

Цвет	Сине-фиолетовый						Белый			Бирюзовый		Красно-коричневый				
	1			2	3	4	5			6	7	8	9	10	11	12
Зона анализа*																
SiO ₂	49.4	65.4	59.7	60.0	65.0	57.9	69.6	70.3	70.0	55.1	54.0	66.1	65.3	62.4	66.3	69.9
Al ₂ O ₃	2.89	1.56	1.95	1.70	1.72	2.89	2.49	2.50	2.49	2.49	1.79	2.33	2.29	2.37	2.25	2.53
B ₂ O ₃	0.009	0.022	0.011	0.028	0.021	0.046	0.043	0.047	0.040	0.028	0.038	0.122	0.120	0.110	0.115	0.040
BaO	0.069	0.025	0.031	0.030	0.028	0.022	0.022	0.023	0.021	0.029	0.020	0.027	0.026	0.026	0.026	0.021
CaO	6.71	7.97	7.53	7.80	7.85	4.29	7.70	7.66	7.78	5.74	5.91	7.74	7.77	7.11	7.72	8.00
CoO	0.170	0.479	0.370	0.622	0.376	0.005	<0.001	<0.001	<0.001	0.018	0.017	0.004	0.003	0.004	0.003	0.000
Cr ₂ O ₃	0.003	<0.001	<0.001	0.003	<0.001	0.003	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.002	0.004	0.003	0.004	0.002
CuO	11.180	0.021	1.152	1.705	0.067	1.532	0.582	0.128	0.425	2.766	2.209	1.865	2.998	2.377	1.499	0.118
Fe ₂ O ₃	6.95	1.10	2.65	4.94	1.27	1.01	0.42	0.52	0.42	1.28	1.04	4.34	4.24	5.25	4.34	0.45
K ₂ O	1.68	1.99	1.99	1.87	2.02	0.96	0.95	0.62	0.51	0.17	1.93	1.60	1.53	1.51	1.53	0.50
MgO	1.65	2.66	2.41	2.46	2.63	0.45	0.57	0.71	0.56	2.00	1.83	2.09	2.08	1.93	2.09	0.55
MnO	0.487	0.623	0.582	0.584	0.612	0.139	0.077	0.080	0.078	0.253	0.265	0.687	0.691	0.650	0.690	0.077
MoO	<0.001	<0.001	0.002	<0.001	<0.001	<0.001	0.003	<0.001	<0.001	0.002	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.002	0.002
Na ₂ O	7.5	11.9	9.9	10.3	11.5	12.5	12.7	12.4	13.5	8.6	9.8	12.7	12.6	12.0	12.9	12.8
NiO	0.016	<0.001	0.012	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.002	<0.001	<0.001	<0.001	0.003	<0.001	<0.001
PbO	8.22	4.78	9.38	5.83	5.08	17.20	0.47	0.25	0.03	16.90	18.43	0.29	0.25	3.88	0.24	0.04
Sb ₂ O ₃	0.18	0.10	0.12	0.12	0.10	0.59	4.16	4.51	4.03	0.02	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	4.85
SnO	1.80	1.36	1.73	1.62	1.56	0.13	<0.001	0.02	<0.001	2.89	2.38	0.02	0.03	0.05	0.05	<0.001
SrO	0.081	0.055	0.057	0.056	0.055	0.034	0.047	0.048	0.048	0.043	0.042	0.079	0.080	0.072	0.079	0.050
TiO ₂	0.078	0.068	0.074	0.079	0.074	0.104	0.057	0.059	0.057	0.106	0.078	0.122	0.118	0.122	0.118	0.056
V ₂ O ₅	0.012	0.003	0.007	0.004	0.004	0.003	0.003	0.005	0.002	0.005	0.004	0.005	0.005	0.005	0.005	0.004
ZnO	0.925	0.011	0.259	0.254	0.017	0.044	0.007	0.016	0.006	0.097	0.106	0.032	0.033	0.101	0.026	0.009

Окончание таблицы 1.

Цвет	Серый				Зеленый (?)		Коричневый		
	13				14		15		
Зона анализа*									
SiO ₂	74.1	61.7	59.6	63.8	47.3	38.7	62.3	61.6	63.4
Al ₂ O ₃	2.14	0.99	0.87	1.13	7.08	8.19	0.85	0.79	0.77
B ₂ O ₃	0.066	0.035	0.030	0.038	0.007	0.065	0.025	0.021	0.024
BaO	0.017	0.014	0.014	0.015	0.042	0.066	0.015	0.016	0.015
CaO	6.01	1.70	1.23	2.04	2.51	4.22	0.37	0.45	0.36
CoO	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
Cr ₂ O ₃	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.006	0.026	<0.001	0.002	0.002
CuO	0.052	-0.096	0.015	0.313	3.295	5.496	0.817	3.539	0.382
Fe ₂ O ₃	0.67	0.42	0.42	0.49	6.70	17.13	2.02	1.16	0.85
K ₂ O	0.55	4.21	6.07	1.77	1.74	3.34	0.67	0.23	0.32
MgO	0.68	0.18	0.16	0.40	0.64	1.47	0.09	0.30	0.13
MnO	0.084	0.688	0.874	0.720	0.222	0.386	0.998	1.020	1.032
MoO	<0.001	0.002	0.003	0.004	<0.001	<0.001	0.003	0.003	0.004
Na ₂ O	14.4	9.5	8.0	9.7	0.3	<0.001	0.1	<0.001	<0.001
NiO	<0.001	<0.001	0.003	<0.001	<0.001	0.005	<0.001	0.002	<0.001
PbO	0.31	21.04	22.95	18.98	29.34	20.67	31.48	30.67	32.41
Sb ₂ O ₃	0.78	0.14	0.08	0.36	0.01	0.03	0.01	<0.001	<0.001
SnO	0.02	<0.001	0.01	0.03	<0.001	<0.001	0.01	0.03	0.03
SrO	0.052	0.021	0.018	0.024	0.026	0.041	0.012	0.012	0.012
TiO ₂	0.070	0.097	0.104	0.108	0.241	0.203	0.120	0.125	0.125
V ₂ O ₅	0.003	0.004	0.004	0.005	0.019	0.034	0.007	0.009	0.006
ZnO	0.009	0.005	0.011	0.032	0.314	0.467	0.047	0.062	0.037

Примечание. Курсив обозначает результаты, исключенные из интерпретации.

*Номера зон анализа соответствуют номерам на рис. 1.

Таблица 2. Результаты исследования элементного состава эмалей оборотной стороны колта методом АЭС-ИСП-ЛА

Цвет	Сине-фиолетовый			Белый			Бирюзовый			Желтый	
Зона анализа*	16			17			18			19	20
SiO ₂	64.9	67.9	67.9	68.5	71.1	68.7	<i>72.0</i>	64.7	65.6	65.8	65.5
Al ₂ O ₃	2.50	2.31	2.37	2.03	2.26	2.19	<i>2.63</i>	2.55	2.27	2.05	2.21
B ₂ O ₃	0.053	0.027	0.037	0.056	0.074	0.044	<i>0.054</i>	0.073	0.052	0.058	0.049
BaO	0.027	0.027	0.028	0.022	0.022	0.021	<i>0.017</i>	0.031	0.016	0.020	0.021
CaO	7.90	6.67	6.65	6.15	6.04	6.47	<i>6.16</i>	6.72	6.69	5.30	5.06
CoO	0.248	0.245	0.195	<0.001	<0.001	<0.001	<i><0.001</i>	<0.001	0.002	<0.001	<0.001
Cr ₂ O ₃	<0.001	<0.001	0.003	0.002	0.002	<0.001	<i>0.003</i>	<0.001	<0.001	<0.001	0.006
CuO	0.290	0.402	0.398	0.579	0.211	0.127	<i>2.504</i>	2.261	2.315	1.062	0.133
Fe ₂ O ₃	1.56	1.47	1.24	0.57	0.69	0.51	<i>0.91</i>	0.76	0.67	0.45	1.13
K ₂ O	0.71	0.80	0.68	0.64	0.77	0.77	<i>1.11</i>	1.46	1.17	0.86	0.67
MgO	0.60	0.52	0.54	1.23	0.60	1.06	<i>0.66</i>	0.73	0.65	0.41	0.47
MnO	0.514	0.782	0.837	0.357	0.199	0.245	<i>0.044</i>	0.039	0.049	0.158	0.356
MoO	0.004	0.002	<0.001	0.002	<0.001	<0.001	<i><0.001</i>	<0.001	0.002	<0.001	<0.001
Na ₂ O	15.3	14.5	15.2	16.4	16.0	16.6	<i>11.7</i>	17.6	17.4	16.3	15.6
NiO	0.002	0.006	0.005	<0.001	0.002	<0.001	<i><0.001</i>	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
PbO	0.34	1.17	1.26	1.94	0.09	0.20	<i>0.25</i>	0.55	0.18	6.81	7.72
Sb ₂ O ₃	4.95	2.99	2.56	1.36	1.78	2.90	<i>1.57</i>	2.17	2.06	0.53	0.81
SnO	0.01	0.02	0.01	0.01	0.02	0.01	<i>0.07</i>	0.09	0.58	0.03	0.05
SrO	0.052	0.052	0.051	0.048	0.050	0.049	<i>0.070</i>	0.058	0.080	0.043	0.039
TiO ₂	0.058	0.059	0.061	0.079	0.084	0.072	<i>0.151</i>	0.141	0.121	0.066	0.109
V ₂ O ₅	0.002	0.003	0.002	<0.001	<0.001	0.002	<i><0.001</i>	<0.001	<0.001	0.003	0.002
ZnO	0.016	0.018	0.008	0.010	0.011	0.008	<i>0.114</i>	0.101	0.131	0.006	0.005

Примечание. Курсив обозначает результаты, исключенные из интерпретации.

*Номера зон анализа соответствуют номерам на рис. 1.

Таблица 3. Результаты исследования элементного состава эмалей лицевой стороны креста методом АЭС-ИСП-ЛА

Цвет	Сине-фиолетовый			Белый			Красно-коричневый		
Зона анализа*	1	2	3	4	5	6	7	8	9
SiO ₂	63.3	64.4	61.6	66.8	67.0	67.9	64.7	64.9	64.2
Al ₂ O ₃	1.63	1.70	1.74	2.43	2.24	2.29	2.54	1.87	2.61
B ₂ O ₃	0.042	0.041	0.037	0.051	0.054	0.057	0.178	0.272	0.171
BaO	0.028	0.027	0.030	0.023	0.028	0.024	0.050	0.169	0.060
CaO	7.73	7.47	7.40	6.93	6.71	6.57	7.70	8.90	7.74
CoO	0.282	0.227	0.258	0.003	0.006	0.002	0.004	<0.001	0.002
Cr ₂ O ₃	0.004	0.002	0.005	<0.001	<0.001	<0.001	0.003	0.003	0.003
CuO	0.159	0.151	0.742	0.121	0.404	0.178	1.320	1.550	1.849
Fe ₂ O ₃	1.44	1.24	2.98	0.64	0.58	0.49	4.04	3.23	4.14
K ₂ O	1.85	2.09	2.03	0.89	0.89	0.90	2.14	1.90	2.03
MgO	2.38	2.26	2.42	1.43	1.79	1.05	2.07	2.51	2.05
MnO	0.601	0.566	0.585	0.231	0.133	0.201	0.793	1.214	0.829

Окончание таблицы 3.

Цвет	Сине-фиолетовый			Белый			Красно-коричневый		
Зона анализа*	1	2	3	4	5	6	7	8	9
MoO	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
Na ₂ O	13.4	13.8	12.9	15.5	15.5	16.1	13.3	12.8	12.6
NiO	<0.001	0.002	0.005	<0.001	<0.001	<0.001	0.006	0.004	0.008
PbO	5.62	4.17	5.21	0.60	0.42	0.29	0.80	0.53	1.07
Sb ₂ O ₃	0.58	0.74	0.55	4.09	4.19	3.72	0.26	0.20	0.10
SnO	1.18	0.90	1.17	0.11	0.07	0.04	0.05	0.08	0.16
SrO	0.056	0.056	0.055	0.052	0.052	0.050	0.115	0.150	0.115
TiO ₂	0.075	0.075	0.082	0.072	0.079	0.068	0.141	0.100	0.154
V ₂ O ₅	0.003	<0.001	<0.001	0.002	<0.001	<0.001	0.004	0.002	0.004
ZnO	0.017	0.017	0.032	0.016	0.033	0.014	0.024	0.024	0.047

*Номера зон анализа соответствуют номерам на рис. 2.

Таблица 4. Результаты исследования элементного состава эмалей оборотной стороны креста методом АЭС-ИСП-ЛА

Цвет	Белый			Зеленый	
Зона анализа*	10	11	12	13	14
SiO ₂	66.9	68.2	45.5	54.7	62.8
Al ₂ O ₃	2.32	2.33	1.74	2.77	2.67
B ₂ O ₃	0.051	0.050	0.030	0.029	0.034
BaO	0.024	0.022	0.099	0.060	0.025
CaO	6.85	6.06	7.39	6.87	6.91
CoO	<0.001	0.002	<0.001	<0.001	0.002
Cr ₂ O ₃	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
CuO	0.165	0.152	18.540	6.162	0.984
Fe ₂ O ₃	0.56	0.51	0.49	0.84	0.48
K ₂ O	0.80	0.70	0.89	0.81	0.65
MgO	1.46	1.33	1.04	0.51	0.57
MnO	0.259	0.142	0.128	0.086	0.122
MoO	0.002	<0.001	0.004	<0.001	0.002
Na ₂ O	14.8	16.5	10.6	11.9	14.2
NiO	<0.001	<0.001	0.003	0.009	<0.001
PbO	1.06	0.23	4.82	13.49	9.88
Sb ₂ O ₃	4.47	3.60	3.15	0.07	0.02
SnO	0.10	0.03	5.05	1.26	0.51
SrO	0.052	0.052	0.072	0.056	0.050
TiO ₂	0.074	0.079	0.053	0.074	0.071
V ₂ O ₅	0.003	0.002	0.007	0.002	0.002
ZnO	0.016	0.021	0.268	0.133	0.012

Примечание. Курсив обозначает результаты, исключенные из интерпретации.

*Номера зон анализа соответствуют номерам на рис. 2.

По ее мнению, в случае, когда относительное содержание оксида калия больше 7.1 и меньше 7.9, нельзя точно определить, какое сырье использовалось – сода или зола. В этом случае стекла попадают в зону неопределенности. Используя обе методики (Ю.Л. Шаповой и Т. Ставярской), один из авторов статьи провел обработку выборки более чем из 300 анализов химического состава древних и средневековых стекол. Оказалось, что у стекол с соотношением $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} \leq 13$ относительное содержание оксида калия находится в промежутке от 7.3 до 7.9 ($7.3 \leq C < 7.9$), что означает применение золы. Это позволяет говорить о сокращении зоны неопределенности установления источника щелочей [14, С. 407].

Т. Ставярская разработала правила определения источников щелочноземельного сырья. Для этого нужно провести расчет относительного содержания оксида магния (a) в общем содержании щелочных земель: $a = 100 \times \text{MgO}/\text{RO}$. Если $a \leq 7.5$, то источником кальциево-магниевого сырья являлись известняки, если $7.5 < a \leq 22$, то ими были доломитовые известняки, если $a > 22$, то доломиты.

Понимание стеклоделия как организованного и нормированного производства, которое подчинялось жестким правилам соединения компонентов и было ограничено в выборе сырья, привело к введению Ю.Л. Шаповой понятия рецептурная норма ($N = \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}/\text{CaO} + \text{MgO}$), представляющего собой количественную характеристику древних стекол, касающуюся правил соединения щелочного и щелочноземельного сырья. В случае низкой концентрации щелочных земель и высокого содержания свинца расчет рецептурной нормы выполняется по формуле $1.6 \times (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})/\text{PbO}$. Путем расчетов эти нормы были выявлены. Оказалось, что они группируются вокруг некоторых величин от 0.3 до 5. Отклонения во всех случаях не превышали 10%.

Таблица 5. Результаты исследования элементного состава эмалей лицевой стороны привески-иконки методом РЭМ/ЭРМ (оксиды, мас. %)

Цвет	Зона анализа*		Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Sn	Sb	Pb
Сине-фиолетовый	1	Спектр 253	10.39	2.74	1.74	57.40	0.29	0.00	0.75	1.94	6.73	0.18	0.07	0.59	1.65	0.28	0.08	0.40	0.15	5.17	0.00	9.45
		Спектр 254	10.38	2.76	1.62	57.31	0.30	0.02	0.89	1.96	7.07	0.27	0.09	0.61	1.76	0.38	0.00	0.54	0.07	4.70	0.00	9.26
		Спектр 255	10.13	2.75	1.87	57.15	0.32	0.12	0.83	2.23	7.09	0.22	0.00	0.52	1.81	0.41	0.06	0.33	0.05	4.91	0.00	9.21
	2	Спектр 256	10.43	2.77	1.19	57.76	0.29	0.00	0.68	1.87	7.57	0.11	0.03	0.59	2.19	0.52	0.11	0.17	0.00	4.90	0.00	8.81
		Спектр 257	10.32	2.73	1.17	58.19	0.24	0.00	0.68	1.90	7.29	0.01	0.06	0.67	2.14	0.35	0.00	0.07	0.06	5.03	0.00	9.08
		Спектр 258	9.26	2.7	2.11	56.12	0.49	0.17	1.16	2.53	7.03	0.49	0.05	0.56	2.55	0.39	0.03	0.49	0	5.15	0	8.73
		Спектр 259	10.57	2.92	1.14	57.94	0.12	0.00	0.70	1.97	7.26	0.02	0.00	0.63	2.00	0.45	0.03	0.12	0.09	4.98	0.00	9.07
		Спектр 260	10.57	2.67	1.20	57.52	0.37	0.00	0.65	2.06	7.32	0.07	0.00	0.65	2.00	0.39	0.00	0.16	0.15	5.14	0.00	9.08
Белый	3	Спектр 261	10.06	2.71	1.71	57.42	0.28	0.02	0.80	1.99	7.12	0.23	0.00	0.73	2.03	0.37	0.00	0.13	0.08	5.37	0.00	8.96
		Спектр 245	13.87	1.73	1.68	60.11	0.23	0.09	0.82	1.51	6.36	0.06	0.02	0.51	0.48	0.00	0.00	0.64	0.14	5.97	0.48	5.31
		Спектр 246	14.22	1.39	1.90	63.03	0.19	0.10	0.82	1.67	6.50	0.13	0.05	0.47	0.48	0.00	0.05	1.45	0.00	1.93	0.85	4.78
		Спектр 248	11.15	2.06	3.07	59.62	0.45	0.10	1.24	2.04	6.69	0.38	0.00	0.54	1.21	0.10	0.11	0.46	0.00	3.40	0.48	6.90
		Спектр 250	13.49	0.63	2.07	66.98	0.15	0.47	0.98	2.02	7.27	0.09	0.00	0.33	0.72	0.03	0.08	0.68	0.05	0.39	1.61	1.97
	4	Спектр 251	12.66	1.01	2.56	64.60	0.14	0.35	0.89	2.04	7.09	0.16	0.03	0.38	0.95	0.01	0.06	0.26	0.00	0.78	1.53	4.49
		Спектр 252	6.68	0.89	2.97	70.37	0.35	0.47	1.14	2.4	7.09	0.35	0	0.41	1.11	0	0.03	0.54	0.07	0.73	1.64	2.74
		Спектр 237	12.29	2.26	3.23	63.86	0.36	0.33	0.93	2.29	8.03	0.46	0.02	0.94	3.16	0.00	0.05	1.13	0.06	0.18	0.00	0.42
		Спектр 238	12.27	2.26	3.47	63.38	0.44	0.23	0.90	2.28	7.90	0.45	0.00	0.90	3.46	0.05	0.00	1.34	0.07	0.17	0.00	0.42
		Спектр 239	11.77	2.23	3.35	62.29	0.45	0.40	0.93	2.46	7.98	0.66	0.08	0.89	3.73	0.00	0.07	1.41	0.06	0.30	0.00	0.93
Красно-коричневый	5	Спектр 281	13.76	2.15	2.62	64.06	0.33	0.05	0.83	2.00	7.74	0.23	0.08	1.22	3.32	0.02	0.00	1.07	0.01	0.00	0.00	0.51
		Спектр 282	13.63	2.20	2.39	63.72	0.29	0.20	0.72	1.96	8.24	0.22	0.07	1.08	3.24	0.06	0.00	1.26	0.00	0.00	0.00	0.73
		Спектр 283	12.09	1.90	3.29	63.71	0.55	0.28	0.95	2.39	7.44	0.49	0.00	1.15	3.65	0.01	0.00	1.18	0.13	0.18	0.00	0.63
		Спектр 284	11.90	2.12	3.26	63.46	0.55	0.42	0.91	2.35	8.10	0.48	0.01	1.00	3.11	0.10	0.00	1.44	0.12	0.26	0.00	0.40
		Спектр 286	14.22	2.22	2.72	63.82	0.39	0.11	0.74	1.85	7.74	0.18	0.00	1.10	3.19	0.00	0.00	1.28	0.08	0.00	0.00	0.37
	6	Спектр 287	14.59	1.85	3.39	61.9	0.42	0.16	0.89	1.92	5.85	0.32	0.02	2.15	4.65	0.06	0.08	1.33	0	0	0	0.43
		Спектр 288	10.76	1.50	4.74	62.38	0.60	0.12	0.85	2.68	6.43	0.47	0.09	2.01	4.93	0.01	0.09	1.54	0.08	0.00	0.14	0.57
		Спектр 289	11.88	1.98	4.25	61.93	0.56	0.39	1.09	2.42	7.06	0.96	0.03	1.37	3.99	0.00	0.00	1.14	0.20	0.25	0.04	0.47

Окончание таблицы 5.

Цвет	Зона анализа*		Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Sn	Sb	Pb
Серый	7	Спектр 262	17.00	0.79	2.09	69.11	0.08	0.33	0.98	0.77	6.51	0.19	0.00	0.60	0.87	0.00	0.02	0.02	0.00	0.06	0.56	0.02
		Спектр 263	16.18	0.70	2.09	69.59	0.14	0.32	1.11	0.84	6.29	0.15	0.02	1.02	0.67	0.01	0.04	0.15	0.02	0.00	0.29	0.35
		Спектр 264	1.48	0.81	2.73	82.98	0.13	0.57	1.10	1.55	5.71	0.29	0	0.1	1.02	0	0.06	0.16	0.03	0.02	0.99	0.27
		Спектр 265	1.94	0.9	2.73	81.16	0.15	0.46	1.20	1.38	6.71	0.33	0	0.5	1.25	0	0	0.16	0	0.09	0.54	0.48
		Спектр 266	15.83	0.63	2.14	70.94	0.01	0.31	1.14	0.73	6.72	0.14	0.00	0.11	0.89	0.00	0.00	0.00	0.07	0.00	0.18	0.16
		Спектр 267	16.38	0.60	2.04	69.77	0.08	0.40	1.12	0.84	6.79	0.07	0.00	0.15	0.71	0.00	0.00	0.01	0.00	0.04	0.91	0.09
		Спектр 268	3.17	0.77	2.58	80.02	0.34	0.59	1.25	1.47	6.73	0.36	0.07	0.28	1.15	0	0	0.21	0.08	0.11	0.65	0.19
Черный	8	Спектр 269	3.16	1.16	2.79	79.53	0.21	0.54	1.23	1.48	6.33	0.38	0.13	0.06	1.26	0.14	0	0.22	0.02	0.08	0.97	0.31
		Спектр 274	10.94	2.57	1.92	64.52	0.19	0.24	0.89	6.28	8.50	0.15	0.09	2.26	0.66	0.05	0.01	0.26	0.01	0.00	0.00	0.47
		Спектр 275	11.24	2.48	2.16	64.11	0.32	0.10	0.81	4.96	8.07	0.23	0.00	2.85	1.06	0.00	0.00	0.90	0.03	0.00	0.03	0.62
		Спектр 276	10.72	1.64	3.4	63.73	0.45	0.29	0.95	4.42	7.21	0.46	0.03	4.11	1.43	0	0	0.34	0.17	0.05	0	0.62
		Спектр 277	12.00	1.18	3.76	65.67	0.40	0.11	0.90	3.77	6.01	0.31	0.04	3.83	1.27	0.00	0.09	0.19	0.11	0.00	0.00	0.37
		Спектр 278	12.46	1.53	3.93	63.63	0.37	0.18	0.59	3.73	5.94	0.26	0.01	5.04	1.48	0.00	0.07	0.17	0.00	0.00	0.02	0.58
		Спектр 279	10.78	1.62	4.01	63.75	0.33	0.29	0.90	4.7	6.51	0.51	0.06	4.13	1.51	0.02	0	0.19	0	0	0	0.67
Светло-серый	9	Спектр 280	11.05	1.34	4.14	65.8	0.42	0.22	0.74	4.22	6.23	0.41	0.01	3.31	1.42	0.01	0	0.23	0	0	0	0.47
		Спектр 270	9.79	2.34	1.94	56.35	0.52	0.2	0.95	1.99	7.02	0.64	0.04	0.51	1.01	0.01	0.02	1.85	0.18	5.56	0.13	8.98
		Спектр 271	9.9	2.19	2.12	61.31	0.49	0.37	1.15	2.06	6.97	0.66	0.03	0.46	0.9	0.1	0	0.69	0.1	3.58	0.69	6.24
		Спектр 272	11.04	2.26	1.72	57.67	0.47	0.19	1.03	1.99	6.84	0.53	0.04	0.59	4.77	0.16	0.02	0.96	0.06	3.39	0.02	6.25
		Спектр 273	10.58	1.97	2	59.92	0.36	0.39	1.15	2.7	6.99	0.45	0.09	0.81	0.81	0	0	2.07	0.01	3.35	0.36	5.99
		Спектр 290	5.28	0.89	0.86	20.4	0.37	0	0.28	0.77	2.23	0.23	0.41	0.15	0	0.18	0	1.08	0.43	62.46	0	4
		Спектр 291	11.96	2.45	1.55	58.10	0.43	0.00	0.79	1.33	6.90	0.15	0.05	0.60	0.57	0.09	0.02	1.33	0.22	3.99	0.00	9.48
Светло-серый	11	Спектр 292	12.30	2.40	1.69	59.09	0.39	0.00	0.80	1.31	6.98	0.08	0.00	0.58	0.60	0.00	0.07	1.39	0.01	4.03	0.04	8.23
		Спектр 293	11.56	2.02	2.36	60.58	0.43	0.16	1.01	1.71	6.78	0.38	0.07	0.39	0.98	0.13	0.12	1.06	0.06	3.18	0.14	6.87

Примечание. Курсив обозначает результаты, исключенные из интерпретации.

*Номера зон анализа соответствуют номерам на рис. 3.

Таблица 6. Результаты исследования элементного состава эмалей оборотной стороны привески-иконки методом РЭМ/ЭРМ (оксиды, мас. %)

Цвет	Зона анализа*		Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Sn	Sb	Pb
Сине-фиолетовый	12	Спектр 319	11.00	2.77	1.34	58.16	0.32	0.00	0.73	1.89	6.79	0.11	0.00	0.60	1.81	0.51	0.02	0.00	0.00	4.61	0.00	9.34
		Спектр 320	10.45	2.69	1.34	57.77	0.18	0.00	0.77	2.02	7.22	0.10	0.00	0.61	2.13	0.29	0.10	0.18	0.00	4.51	0.00	9.65
		Спектр 321	8.98	2.68	2.81	55.17	0.48	0.06	0.88	2.2	6.97	0.38	0	0.65	5.04	0.3	0	0.34	0.26	4.61	0	8.19
		Спектр 322	9.13	2.61	2.47	56.55	0.29	0.15	0.87	2.23	6.96	0.21	0.03	0.64	2.9	0.49	0	0.27	0	5.47	0	8.74
	13	Спектр 327	11.08	2.91	1.28	57.46	0.26	0.00	0.63	1.78	7.08	0.11	0.09	0.66	1.82	0.39	0.10	0.13	0.00	4.87	0.00	9.35
		Спектр 328	10.41	2.69	1.37	57.06	0.24	0.00	0.68	1.95	7.16	0.13	0.00	0.71	2.13	0.40	0.11	0.18	0.00	5.28	0.00	9.51
		Спектр 329	8.9	2.51	2.45	56.56	0.5	0.01	0.89	2.35	7.05	0.56	0	0.7	2.51	0.4	0.14	0.33	0	5.08	0	9.04
		Спектр 330	8.7	2.67	2.55	56.25	0.35	0	0.84	2.35	7	0.48	0.11	0.65	2.66	0.32	0.01	0.32	0.09	5.69	0	8.99
Красно-коричневый	14	Спектр 298	13.71	1.92	3.25	63.21	0.37	0.16	0.90	2.03	6.29	0.25	0.07	1.4	3.45	0.07	0.01	2.44	0.02	0.05	0	0.42
		Спектр 299	12.48	1.51	3.34	62.45	0.47	0.17	1.01	2.34	5.89	0.22	0	2.18	4.25	0	0	3.36	0.02	0.1	0	0.22
		Спектр 300	11.71	1.87	3.74	60.08	0.72	0.39	1.13	2.58	5.81	0.51	0.08	1.29	4.64	0	0.04	4.44	0.17	0.31	0	0.5
		Спектр 301	11.31	2.05	3.20	62.51	0.43	0.42	0.89	2.27	7.59	0.39	0.04	1.01	3.51	0.01	0.04	3.93	0.15	0.00	0.00	0.25
	15	Спектр 311	13.74	2.22	2.66	63.37	0.45	0.05	0.74	2.03	8.05	0.25	0.04	0.99	3.38	0.00	0.00	1.44	0.10	0.00	0.00	0.49
		Спектр 312	13.76	2.13	2.81	63.41	0.34	0.23	0.75	2.12	7.98	0.22	0.00	0.96	3.27	0.00	0.00	1.36	0.06	0.19	0.00	0.43
		Спектр 313	11.39	2.09	3.99	62.92	0.54	0.37	0.86	2.31	7.77	0.40	0.03	0.91	3.81	0.06	0.02	1.50	0.22	0.21	0.00	0.61
		Спектр 314	11.69	2.06	4.18	62.77	0.51	0.33	0.90	2.41	7.41	0.29	0.00	0.79	3.63	0.00	0.05	1.54	0.09	0.00	0.00	1.36
Серый	16	Спектр 294	12.80	0.61	2.23	73.12	0.02	0.39	1.14	0.80	6.77	0.10	0.02	0.46	0.72	0.05	0.08	0.06	0.00	0.00	0.50	0.14
		Спектр 295	15.27	0.75	2.14	70.30	0.18	0.31	1.12	0.90	6.94	0.15	0.09	0.43	0.79	0.00	0.00	0.11	0.00	0.02	0.29	0.19
		Спектр 296	2.16	1.08	3.71	79.69	0.26	0.73	1.16	1.65	6.05	0.23	0	0.1	1.41	0.04	0	0.12	0.03	0.12	1.45	0.02
		Спектр 297	1.81	1.11	3.24	79.77	0.38	0.61	1.25	2	6.16	0.38	0.02	0.15	1.26	0	0	0.2	0.08	0.12	1.18	0.27
	17	Спектр 302	16.62	2.17	2.20	62.48	0.70	0.16	0.99	0.81	7.55	0.12	0.02	0.51	2.42	0.01	0.00	0.37	0.00	0.05	0.00	2.82
		Спектр 303	8.53	0.88	2.52	75.38	0.13	0.35	1.21	1.02	7.45	0.15	0	0.11	1.03	0	0.05	0.19	0.1	0	0.7	0.21
		Спектр 304	1.37	0.84	3.33	81.45	0.36	0.57	1.14	1.85	5.07	0.29	0.01	0.18	1.17	0.08	0.06	0.35	0.08	0.11	1.07	0.61
		Спектр 305	1.52	0.96	3.57	80.07	0.52	0.72	1.34	2.38	4.98	0.31	0.05	0.37	1.62	0.02	0	0.26	0.03	0.09	0.86	0.34
Черный	18	Спектр 307	2.16	0.21	1.09	68.23	0.23	0	0.10	3.71	0.96	0.17	0	0.3	0.37	0	0.06	0.22	0	0.08	0	22.12
		Спектр 308	8.18	1.49	3.79	62.56	0.38	0	0.64	8.93	5.51	0.23	0	3.92	1.32	0	0	0.94	0	0.13	0.1	1.88
		Спектр 309	2.22	0.27	1.57	68.41	0.34	0	0.27	2.34	1.23	0.24	0	0.37	0.65	0	0.08	0.23	0	0.29	0.17	21.31
		Спектр 310	7.65	1.12	4.16	63.97	0.54	0.12	0.83	8.51	5.08	0.45	0	3.06	1.46	0	0	0.37	0	0	0.08	2.61
		Спектр 315	11.27	1.71	3.62	63.88	0.38	0.15	0.71	3.95	6.96	0.28	0.02	4.17	1.31	0.00	0.05	0.21	0.19	0.00	0.00	1.14
		Спектр 316	11.86	2.41	2.35	65.23	0.24	0.19	0.86	4.06	8.11	0.19	0.07	2.53	0.9	0	0	0.13	0.06	0	0	0.79
		Спектр 317	9.46	2.2	4.11	64.36	0.61	0.26	1.06	5.03	7.45	0.44	0	2.37	1.69	0	0.06	0.12	0	0	0.03	0.73
		Спектр 318	10.02	1.47	4.03	62.42	0.48	0.24	0.95	4.82	6.31	0.35	0.00	4.60	1.44	0.05	0.00	0.30	0.10	0.00	0.00	2.42

Примечание. Курсив обозначает результаты, исключенные из интерпретации.

*Номера зон анализа соответствуют номерам на рис. 3.

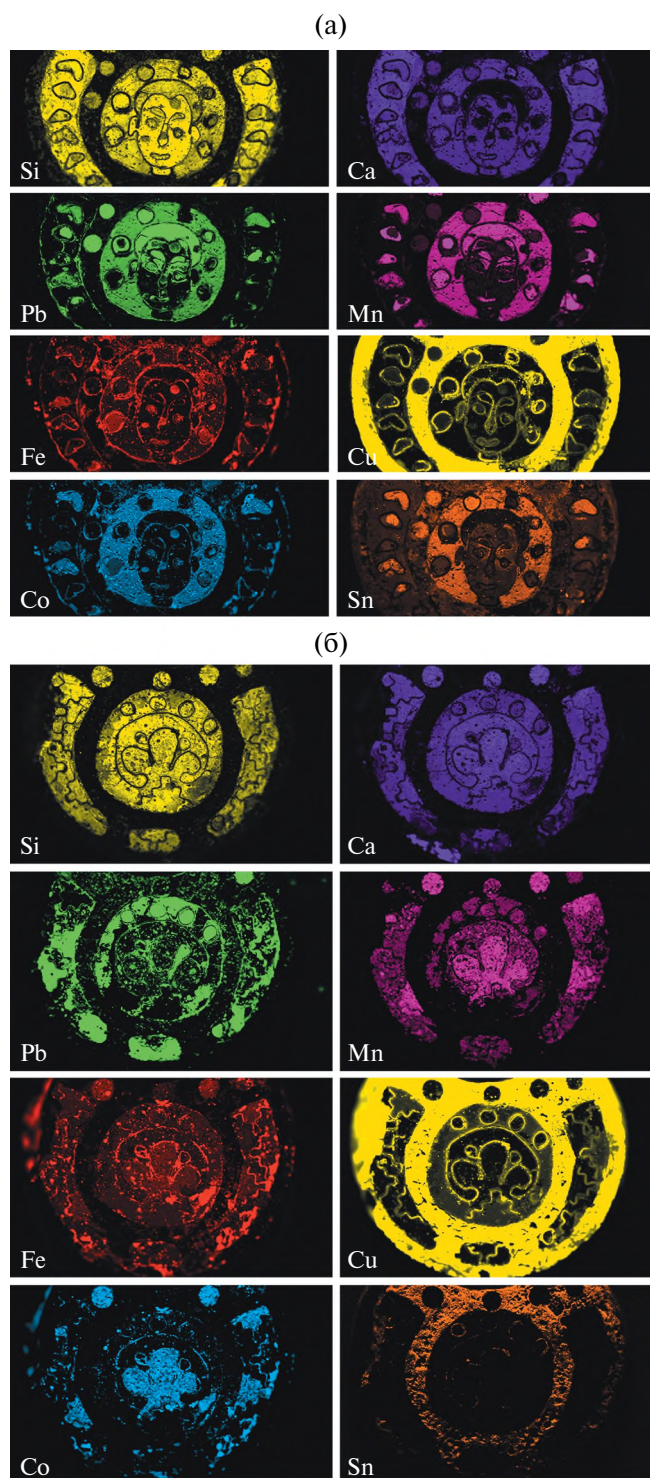


Рис. 4. Карты распределения элементов, полученные РФ-ЛА-картированием по поверхности креста: а — лицевая сторона, б — оборотная сторона.

Набор рецептурных норм, соотнесенных с видами щелочного сырья, был определен для каждой школы стеклоделия. Например, для римской в целом характерно применение соды, при этом мастера столичной школы предпочитали варить стекло

по норме 3, а в римских провинциях — по нормам 2 и 2.5. Зола растений использовали на территории внутренних регионов Переднего Востока, в частности в Месопотамии применяли нормы 1.25 и 1.5, а сирийская школа придерживалась норм 1.5, 2 и 2.5 [15, С. 87, 106, 122, 127, 128]. Византийскую школу характеризует использование как соды, так и золы и главным образом норм 1, 1.25, 1.5 и 2 [16, С. 94, 95].

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Рассмотрим результаты исследования химического состава эмалей (табл. 7–12). Исходим из того, что эмаль в одной зоне должна была быть одного состава. Поэтому результаты, показавшие значительную неоднородность состава, были исключены из интерпретации (в табл. 1–6 они выделены курсивом). В некоторых случаях интерпретацию проводили исходя из средних значений основных стеклообразующих и вспомогательных материалов. Они обозначены в табл. 7–12 курсивом.

Сине-фиолетовая эмаль использована на обеих сторонах креста, привески и на лицевой стороне креста.

Эмали обеих сторон привески (табл. 7: 1, 2; табл. 8: 12, 13; рис. 3: 1, 2, 12, 13) и некоторых зон лицевой стороны креста (табл. 9: 1–3; рис. 1: 1–3; 4а) оказались идентичными. Использовано стекло класса Na–Ca–Si с повышенным содержанием оксида свинца (5.08–9.5%). В качестве источника щелочей использована зола растений засушливой зоны — галофитов (наземные части однолетнего растения *Kalidium caspicum*), в качестве источника щелочных земель — доломиты. Соединены компоненты по норме 1.25. В качестве красителя применен оксид кобальта, глушителя — оксид олова, обесцвечивателя — оксид марганца. По мнению А.Н. Галибина, стекла, окрашенные кобальтом, как и другие цветные, не нуждались в применении обесцвечивателя, так как это не имело смысла, поскольку красящее действие кобальта сильнее, чем железа [5, С. 30]. Однако в рассматриваемом случае содержание железа довольно высоко (1.7–2.7%), что могло помешать получению необходимого тона, для чего и был, по нашему мнению, применен обесцвечиватель. Следует отметить высокую концентрацию кобальта в эмалях обеих сторон привески — 0.36–0.44%, а также в эмали лицевой стороны креста — от 0.38 до 0.62%, что, вероятно, объясняет более темный цвет эмали на ней по сравнению с аналогичной эмалью оборотной стороны.

Эмаль, близкая названному выше составу, обнаружена на лицевой стороне креста (табл. 11: 1–3; рис. 2: 1–3). Отличиями являются другая рецептурная норма — 1.5, более низкое содержание кобальта — 0.26%, а также наличие помимо оксида марганца (0.58%) оксида сурьмы (0.63%), попавшего в стекло, видимо, вместе со свинцом (рис. 5а), что указывает на его геохимическую характеристику, отличную от

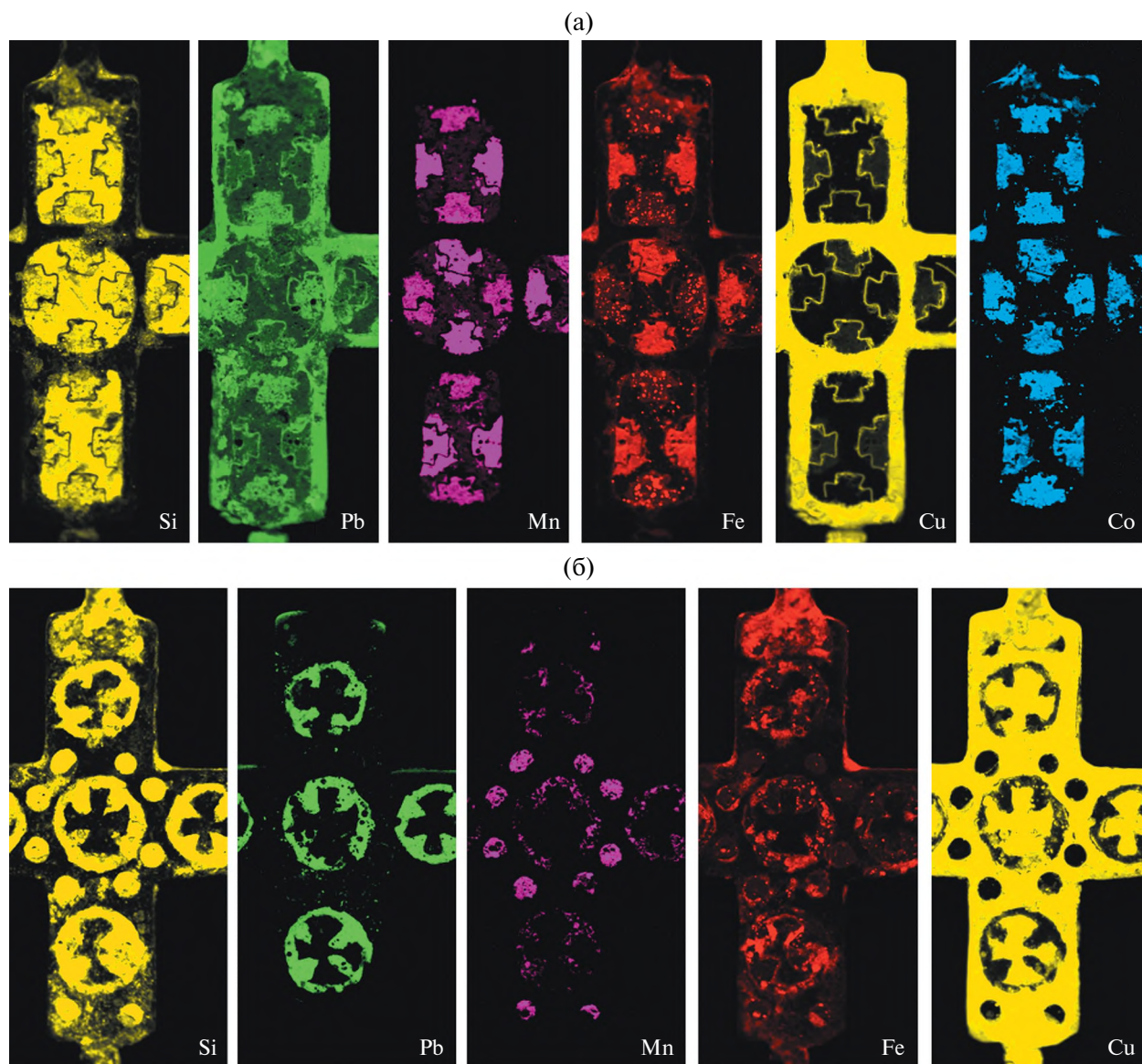


Рис. 5. Карты распределения элементов, полученные РФЛА-картированием по поверхности креста: а — лицевая сторона, б — оборотная сторона.

предыдущей [5, С. 50]. О примеси сурьмы к свинцу также сообщают Я.С. Фристоун и К.П. Степлтон, ссылаясь на месторождения свинцовых руд (галени-тов) около Камсара (Иран, к югу от Кашана), содержащих небольшие количества сурьмы и описанных Дж.Е. Дэйтоном и Дж. Боулсом [17, Р. 126].

Совсем другой состав сине-фиолетовой эмали обнаружен на обороте колта (табл. 10: 16; рис. 1: 16). Была использована содовая эмаль химического класса Na–Ca–Si, а в качестве щелочноземельной составляющей — известняки. Компоненты соединены по рецептурной норме 2. В качестве красителя использован оксид кобальта (0.23%), глушителя — оксид сурьмы (3.5%). Содержания оксида марганца (0.7%) достаточно для

того, чтобы признать специальное использование его как обесцвечивателя (рис. 46). Однако В.А. Галибин особенно настаивал на отсутствии обесцвечивателя марганца у содовых стекол, окрашенных кобальтом. Присутствие в таких стеклах марганца в концентрациях выше 0.5% и достигающих 2% указывает, по его мнению, на применение кобальтовых руд с примесью марганца (типа асболана) или марганцевых руд с высоким содержанием кобальта (вады). Такие характеристики свойственны стеклам “европейского восточно-средиземноморского происхождения” в отличие от стекол восточного типа, для которых использовался кобальт иранского происхождения без заметных примесей марганца (больше 0.3%) [5, С. 37, 38].

Таблица 7. Химический состав эмалей лицевой стороны привески-иконки

Цвет	Сине-фиолетовый		Белый	Красно-коричневый			Серый	Черный	Светло-серый	
Зона анализа*	1	2	3	4	5	6	7	8	10	11
Класс	Na–Ca–Si		Na–Ca–Si	Na–Ca–Si			Na–Ca–Si	Na–Ca–Si	Na–Ca–Si	
Источник щелочей	зола <i>Kalidium caspicum</i> однолетники наземные части	зола <i>Kalidium caspicum</i> однолетники наземные части	зола <i>Kalidium caspicum</i> однолетники наземные части	зола <i>Kalidium caspicum</i> однолетники наземные части	зола <i>Kalidium caspicum</i> однолетники наземные части		сода	зола <i>Salicornia herbacea</i> однолетники наземные части	зола <i>Kalidium caspicum</i> однолетники наземные части	
Норма	1.25		2	1.5	1.5		2.5	2	1.5	
Свинец	3 < Pb < 10		3 < Pb < 10						3 < Pb < 10	
Краситель	Co 0.36–0.42			Cu 1.24–1.32			Mn 0.47	Mn 3.5		
Обесцвечиватель	Mn 0.57–0.62		Mn 0.45	Mn 0.91–1.49					Mn 0.52–0.59	
Глушитель	Sn 4.93–5.08		Sn 2.49	Cu 1.24–1.32			Sb 0.49 (?)		Sn 3.39–3.73	

Примечание. Курсивом обозначены результаты, полученные по средним значениям.

*Номера зон анализа соответствуют номерам на рис. 3.

Таблица 8. Химический состав эмалей оборотной стороны привески-иконки

Цвет	Сине-фиолетовый		Красно-коричневый			Серый		Черный
Зона анализа*	12	13	14	15		16	17	18
Класс	Na–Ca–Si		Na–Ca–Si			Na–Ca–Si		Na–Ca–Si
Источник щелочей	зола <i>Kalidium caspicum</i> однолетники наземные части		зола <i>Kalidium caspicum</i> однолетники наземные части	зола <i>Kalidium caspicum</i> однолетники наземные части		сода		зола <i>Salicornia herbacea</i> однолетники наземные части
Норма	1.25		1.5			2		2
Свинец	3 < Pb < 10							
Краситель	Co 0.36–0.44		Cu 1.46–3.93			Mn 0.45–0.51		Mn 4.39
Обесцвечиватель	Mn 0.61–0.69		Mn 0.91–1.01					
Глушитель	Sn 4.56–5.08		Cu 1.46–3.93			Sb 0.39 (?)		

Примечание. Курсивом обозначены результаты, полученные по средним значениям.

*Номера зон анализа соответствуют номерам на рис. 3.

Таблица 9. Химический состав эмалей лицевой стороны колта

Цвет	Сине-фиолетовый				Белый	Бирюзовый		Красно-коричневый					Серый
Зона анализа*	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Класс	Na—Ca—Si			Na—Pb—Si	Na—Ca—Si	Na—Ca—Pb—Si		Na—Ca—Si			Na—Ca—Si	Na—Ca—Si	
Источник щелочей	зола Kalidium caspicum однолетники наземные части			сода	сода	зола Kalidium caspicum однолетники наземные части		зола Kalidium caspicum однолетники наземные части			сода	сода	
Норма	1.25			1.25	1.75	1.25		1.5			1.5	2	
Свинец	3 < Pb < 10			Pb > 10		Pb > 10							
Краситель	Co 0.38—0.62			Co 0.005		Cu 2.2—2.8		Cu 1.49—2.99			Cu 0.12 (?)	Mn 0.08 (?)	
Обесцвечиватель	Mn 0.58—0.61					Mn 0.26 (?)		Mn 0.65—0.69					
Глушитель	Sn 1.55—1.62			Sb 0.59 (?)	Sb 4.23	Sn 2.4—2.9		Cu 1.49—2.99			Cu 0.12 (?)	Sb 0.78 (?)	

Примечание. Курсивом обозначены результаты, полученные по средним значениям.

*Номера зон анализа соответствуют номерам на рис. 1.

Таблица 10. Химический состав эмалей оборотной стороны колта

Цвет	Сине-фиолетовый	Белый	Бирюзовый	Желтый	
Зона анализа*	16	17	18	19	20
Класс	Na–Ca–Si	Na–Ca–Si	Na–Ca–Si	Na–Ca–Si	
Источник щелочей	сода	сода	<i>сода</i>	сода	
Норма	2	2.5	2.5	3	
Свинец				3 < Pb < 10	
Краситель	Co 0.23		Cu 2.36	Fe 0.45–1.13	
Обесцвечиватель					
Глушитель	Sb 3.5	Sb 2.02	Sb 1.93	Sb 0.53–0.81	

Примечание. Курсивом обозначены результаты, полученные по средним значениям.

*Номера зон анализа соответствуют номерам на рис. 1.

Таблица 11. Химический состав эмалей лицевой стороны креста

Цвет	Сине-фиолетовый			Белый			Красно-коричневый		
Зона анализа*	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Класс	Na ₂ O–CaO–SiO ₂			Na ₂ O–CaO–SiO ₂			Na ₂ O–CaO–SiO ₂		
Источник щелочей	зола Kalidium caspicum однолетники наземные части			сода			зола Kalidium caspicum однолетники наземные части		
Норма	1.5			2			1.5		
Свинец	3 < Pb < 10								
Краситель	Co 0.26						Cu 1.57		
Обесцвечиватель	Mn 0.58						Mn 0.95		
Глушитель	Sn 1.08			Sb 4.04			Cu 1.57		

Примечание. Курсивом обозначены результаты, полученные по средним значениям.

*Номера зон анализа соответствуют номерам на рис. 2.

Таблица 12. Химический состав эмалей оборотной стороны креста

Цвет	Белый		Зеленый	
Зона анализа*	10	11	13	14
Класс	Na ₂ O–CaO–SiO ₂		Na ₂ O–CaO–PbO–SiO ₂	
Источник щелочей	сода		сода	
Норма	2		2	
Свинец			Pb > 10	
Краситель			Cu 3.57	
Обесцвечиватель				
Глушитель	Sb 3.74			

Примечание. Курсивом обозначены результаты, полученные по средним значениям.

*Номера зон анализа соответствуют номерам на рис. 2.

Согласимся с его мнением, поскольку ни одна из остальных содовых эмалей других цветов не имеет в своем составе марганца.

Также содовая эмаль использована для одной зоны лицевой стороны колта (табл. 9: 4; рис. 1: 4). Высокое содержание свинца (17.2%) и низкое кальция (4.29%) позволило определить химический класс как Na–Pb–Si. В качестве источника щелочных земель использованы доломитовые известняки. Рецептурная норма с учетом концентрации свинца составила 1.25. Содержание оксида кобальта – традиционного красителя сине-фиолетового цвета – составляет всего 0.005%, тогда как в предыдущих случаях его концентрация равнялась десятым долям процента. Однако кобальт обладает сильным красящим действием, что позволяет ему окрашивать стекло уже при концентрации 0.001% [5, С. 37]. Оксид сурьмы, концентрация которого 0.59%, вероятно, следует признать обесцвечивателем [18, Р. 1226]. Тогда получается, что в отличие от всех предыдущих эмалей сине-фиолетового цвета данный состав не имеет глушителя. Но следует обратить внимание на необычный внешний вид обсуждаемой эмали, заполнившей кружок, образованный позолоченной проволокой (рис. 1: 4). Центр его занимает квадрат сине-фиолетового

цвета, остальные участки имеют серый цвет. Возможно, анализ был выполнен на границе двух цветов, что и показало заниженное содержание указанных элементов и завышенное — свинца (рис. 4а).

Красно-коричневая эмаль использована на обеих сторонах привески и на лицевых сторонах колта и креста.

Эмали обеих сторон привески (табл. 7: 4–6; 8: 14, 15; рис. 3: 4–6, 14, 15) и некоторых зон лицевой стороны колта (табл. 9: 8–11; рис. 1: 8–11; 4а) оказались идентичными. Это стекло класса Na–Ca–Si, сваренное на золе растений засушливой зоны (наземные части однолетнего растения *Kalidium caspicum*) и доломитовых известняках. Эти два компонента соединены по норме 1.5. Красителем и одновременно глушителем является металлическая медь или закись меди, а обесцвечивателем — оксид марганца. Во всех случаях отмечено высокое содержание оксида железа (от 3.33 до 5.25%), добавленного для восстановления меди [19, Р. 56].

Такой же состав эмали, за исключением примеси сурьмы (0.19%), обнаружен на лицевой стороне креста (табл. 11: 7–9; рис. 2: 7–9; 5а). Здесь это, вероятно, также связано со свинцом, хоть и в небольшой концентрации (0.8%), попавшим в шихту с медным сплавом.

Совсем другой состав красно-коричневой эмали присутствует на одной из зон лицевой стороны колта (табл. 9: 12; рис. 1: 12; 4а). Здесь использована эмаль класса Na–Ca–Si, сваренная на соде и известняках по норме 1.5. Содержание меди чрезвычайно низкое (0.12%), что недостаточно для окрашивания и глушения. В отличие от предыдущих красно-коричневых эмалей содержание оксида железа низкое (0.45%), что также вряд ли может считаться красителем. Зато, очевидно, использован оксид сурьмы, концентрация которого (4.85%) указывает на его применение в качестве глушителя, что при производстве непрозрачных красно-коричневых стекол, глушенных металлической медью или закисью меди, обычно бывает излишним. В данном случае сурьма была добавлена, вероятно, для усиления роста частиц меди [20, Р. 117].

Важно отметить, что во всех случаях анализ красно-коричневых эмалей показал невысокую концентрацию свинца (0.04–3.88%). Аналогичное низкое содержание свинца характеризует лиможские эмали [19, Р. 58]. Это отличается от высокой концентрации свинца, обычно содержащегося в так называемых сургучных стеклах и эмалях римского времени в количестве 15–30%.

Белая эмаль использована на обеих сторонах колта и креста, а также на лицевой стороне привески.

Эмали на обеих сторонах колта (табл. 9: 5; 10: 17; рис. 1: 5, 17; 4) и креста (табл. 11: 4–6; 12: 10, 11; рис. 2: 4–6, 10–12; 5) оказались содовыми (класс

Na–Ca–Si), заглушенными оксидом сурьмы. У креста в качестве источника щелочных земель использованы доломиты, а компоненты соединены по норме 2. Такой же щелочноземельный источник применен для эмали на оборотной стороне колта (рис. 1: 17), а компоненты соединены по норме 2.5. На лицевой стороне (рис. 1: 5) использованы известняки, а рецептурная норма равна 1.75.

Иным оказался состав белой эмали на лицевой стороне привески (табл. 7: 3; рис. 3: 3). Здесь использовано стекло класса Na–Ca–Si, сваренное на золе растений засушливой зоны (наземные части однолетнего растения *Kalidium caspicum*) и доломитовых известняках. Эти два компонента соединены по норме 2. В составе присутствует добавка свинца (4.69%). При отсутствии красителя применен глушитель олово. Содержание марганца (0.45%) указывает на его использование в качестве обесцвечивателя. Наличие сурьмы (0.99%), так же как и в случае с сине-фиолетовой и красно-коричневой эмалями креста, является геохимической характеристикой свинца.

Серая эмаль отмечена на обеих сторонах привески (табл. 7: 7; 8: 16, 17; рис. 3: 7, 16, 17) и на лицевой стороне колта (табл. 9: 13; рис. 1: 13; 4а). Во всех случаях применена эмаль класса Na–Ca–Si, сваренная на соде и доломитовых известняках. Но были использованы разные рецептурные нормы: для лицевой стороны колта (табл. 9: 13; рис. 1: 13) и оборотной стороны привески норма 2 (табл. 8: 16, 17; рис. 3: 16, 17), для лицевой стороны привески (табл. 7: 7; рис. 3: 7) — 2.5. Содержание оксида сурьмы (0.39–0.78%) должно указывать на его применение в качестве обесцвечивателя. Тем более, что эмаль здесь не глухая. Но она и не прозрачная, а скорее замутненная, просвечивающая, напоминающая камень, например мрамор. Возможно, сурьма в такой небольшой концентрации выполняет роль замутнителя, что было необходимо при изготовлении эмали для изображения личного. Такой же способ получения стекла телесного оттенка — введение уменьшенного содержания сурьмы по сравнению с концентрацией, необходимой для варки белых глухих стекол, — отмечен в тессерах из мозаик римских церквей [21, Р. 18]. Небольшую добавку оксида марганца (0.45–0.51%), обнаруженную в составе эмали привески, по-видимому, можно считать красителем, позволявшим получать стекло слегка розоватого оттенка, использовавшегося для изображения ликов [21, Р. 13]. В эмали колта содержание марганца низкое — 0.08%, однако достаточно высокое (0.76%) в тех точках, которые были признаны неудовлетворительными по содержанию основных компонентов (натрия, калия, кальция, магния, свинца и алюминия) и не учитывались при интерпретации результатов.

Зеленая эмаль отмечена на лицевой стороне колта и оборотной стороне креста. Эмаль на оборотной стороне креста (табл. 12: 13, 14; рис. 2: 13,

14; 56) содержит высокую концентрацию свинца (11.69%), поэтому отнесена к химическому классу Na—Ca—Pb—Si, сваренному на соде и известняках, соединенных по норме 2. Красителем послужил оксид меди (3.57%) в присутствии свинца. В составе есть примесь олова (0.9%), однако эмаль прозрачная. Вероятно, здесь олово является спутником меди, которая вводилась в стекло в виде оловянной бронзы. В этом случае важно соотношение олова и меди, которое не должно превышать 0.3 [5, С. 33]. В данном случае оно равно 0.25.

Зеленая эмаль на лицевой стороне колта, возможно, использовалась для обозначения глаз (табл. 1: 14; рис. 1: 14; 4а). Она подверглась сильному разрушению, в результате чего нельзя установить класс стекла, сырьевые материалы, рецептурную норму. Можно лишь говорить о значительном присутствии в составе оксида свинца (25%), а также оксида меди (4.4%), который, вероятно, играл роль красителя, указывающего на то, что глаза изображенного имели бирюзовый или зеленый цвет. Кроме того, в эмали отмечено высокое содержание оксида железа (11.9%).

Бирюзовая эмаль отмечена только на колте как на лицевой, так и на оборотной стороне. Состав их оказался разным. На лицевой стороне колта (табл. 9: 6, 7; рис. 1: 6, 7; 4а) эмаль содержит высокую концентрацию свинца (16.9–18.43%) и потому отнесена к классу Na—Ca—Pb—Si, сваренному на золе растений засушливой зоны (наземные части однолетнего растения *Kalidium caspicum*) и доломитов. Эти компоненты соединены по норме 1.25. Эмаль окрашена оксидом меди и заглушена оксидом олова. Содержания марганца 0.26% недостаточно для действия обесцвечивателя. Интересно, что стекло такого состава, цвета и прозрачности вновь появляется на территории Руси в золотоордынский период в виде перстней и бус [22, Р. 245, 246; 23, С. 372].

Для бирюзовой эмали оборотной стороны (табл. 10: 18; рис. 1: 18; 4б) использовано стекло класса Na—Ca—Si, сваренное на соде и доломитовых известняках по норме 2.5. Красителем служил оксид меди, глушителем — оксид сурьмы.

Эмаль *желтого цвета* использована только на оборотной стороне колта (табл. 10: 19, 20; рис. 1: 19, 20; 4б). Стекло отнесено к классу Na—Ca—Si, сваренному на соде и доломитовых известняках по норме 3. Красителем, по-видимому, следует считать оксид железа (0.45–1.13%) в присутствии свинца (6.81–7.72%) [24, С. 228]. Концентрации оксида сурьмы (0.58–0.81%) не достаточно для глушителя [11, С. 108], но поскольку традиционно считается, что для получения глухого желтого стекла применялся сурьмянокислый свинец [19, Р. 54, 55], вероятно, при использовании этого соединения такого содержания было достаточно.

Коричневая эмаль, использованная только для лицевой стороны колта (табл. 1: 15; рис. 1: 15; 4а), находится в плохом состоянии сохранности.

Содержания щелочных и щелочноземельных компонентов здесь чрезвычайно низкие. Обнаружена высокая концентрация оксида свинца (31.5%), а также медь (1.6%), марганец (1%) и железо (1.3%).

Эмаль *черного цвета* присутствует только на привеске как на лицевой (табл. 7: 8; рис. 3: 8), так и на оборотной стороне (табл. 8: 18; рис. 3: 18). В обоих случаях стекло отнесено к классу Na—Ca—Si, сварено на золе наземных частей однолетнего растения *Salicornia herbacea*, в качестве источника щелочных земель использованы доломитовые известняки, компоненты соединены по норме 2. В качестве красителя использован оксид марганца в высокой концентрации (3.5–4.39%).

Светло-серая эмаль отмечена только на лицевой стороне привески (рис. 3: 9–11). Стекло можно отнести к классу Na—Ca—Si с повышенным содержанием свинца (6.25–8.19%). В качестве источника щелочей использована зола растений засушливой зоны — галофитов (наземные части однолетнего растения *Kalidium caspicum*), в качестве источника щелочных земель — доломиты. Соединены компоненты по норме 1.5. Для глушения стекла использован оксид олова (3.39–3.73%), для обесцвечивания — оксид марганца (0.52–0.59%) (табл. 7: 10, 11).

Таким образом, ряд эмалей одинаковых цветов имеют разный состав. Например, сине-фиолетовая эмаль зафиксирована нескольких типов:

- на золе с повышенным содержанием свинца, оловом в качестве глушителя, марганцем в качестве обесцвечивателя и рецептурными нормами 1.25 и 1.5;
- на соде без свинца с глушителем сурьмой;
- на соде с высоким содержанием свинца и сурьмой в качестве глушителя (?).

Первый тип с нормой 1.25 зафиксирован на обеих сторонах привески и на лицевой стороне колта, с нормой 1.5 — на кресте; второй тип — на оборотной стороне колта; третий — в одной зоне его лицевой стороны.

Красно-коричневая эмаль выявлена двух типов:

- на золе с глушителем медью и обесцвечивателем марганцем;
- на соде с сурьмой.

Первый тип зафиксирован на обеих сторонах привески, на лицевых сторонах колта и креста, второй — в одной зоне лицевой стороны колта.

Белая эмаль использована двух типов:

- на соде с глушителем сурьмой;
- на золе с повышенным содержанием свинца, глушителем оловом и обесцвечивателем марганцем.

Первый тип отмечен на обеих сторонах колта и креста, но при соединении компонентов использованы разные нормы: для креста 2, для лицевой стороны колта 1.75, для оборотной — 2.5. Второй тип присутствует на привеске.

Бирюзовая эмаль есть только на колте, но и здесь использованы разные типы:

- на лицевой стороне — на золе с высоким содержанием свинца, заглушенный оксидом олова;
- на оборотной — на соде без свинца с сурьмой в качестве глушителя.

Остальные цвета эмалей одного типа. Серая эмаль содовая с глушителем (?) сурьмой. Она есть на колте и привеске, но на них использованы разные рецептурные нормы. Черная эмаль золистая с красителем марганцем. Она использована только на привеске, на обеих сторонах. Эмаль желтого цвета содовая с повышенным содержанием свинца и глушителем сурьмой. Она отмечена только на обороте колта. Светло-серая эмаль золистая с повышенным содержанием свинца, глушителем оловом и обесцвечивателем марганцем. Она использована только на лицевой стороне привески. Зеленая эмаль содовая с высоким содержанием свинца. Она отмечена на обороте креста. Возможно, такая же эмаль была использована для лицевой стороны колта, но она имеет очень плохую сохранность.

Итак, для украшения всех трех предметов использованы как содовые, так и золистые эмали. Содовые эмали сопровождают сурьма в качестве глушителя (исключением служит прозрачная зеленая эмаль) и в некоторых случаях свинец: для окрашивания желтой и зеленой эмалей; также в одном случае высокая концентрация свинца (более 10%) содержится в эмали сине-фиолетового цвета.

Золистые эмали (за исключением красно-коричневой и черной) имеют в составе глушитель олово и свинец в концентрации менее 10%, за исключением бирюзовой эмали, где его содержание превышает 10%. Для обесцвечивания золистых эмалей (за исключением черной) добавляли марганец.

Всего отмечено шесть рецептурных норм соединения легкоплавких фракций: 1.25, 1.5, 1.75, 2, 2.5, 3. Нормы 1.75, 2.5 и 3 реализованы только на соде. Остальные использованы как для содовых, так и для золистых стекол.

Самое большое разнообразие типов эмалей отмечено у колта, их 11 (хотя цветов в палитре всего восемь), среди них три золистых и восемь (?) содовых. У привески шесть типов, среди которых только один содовый, остальные золистые. У креста четыре типа эмалей, из них два золистых и два содовых.

У привески как на лицевой, так и на оборотной сторонах есть и золистые, и содовые эмали. У колта и креста все эмали оборота содовые, на лицевой стороне этих предметов зафиксированы как золистые, так и содовые эмали. Причем на лицевой стороне колта использованы разные типы эмалей: сине-фиолетового и красно-коричневого цветов: эмали на золе выявлены в нескольких зонах, а содовые — только в одной соответствующих цветов.

Наибольшие совпадения типов эмалей одинаковых цветов, находящихся на лицевой и оборотной

сторонах, зафиксированы у привески. Это эмали сине-фиолетового, красно-коричневого, черного и серого цветов, хотя у серой есть различия по рецептурной норме. На лицевой и оборотной сторонах колта один и тот же тип выявлен только для белой эмали, хотя использованы разные рецептурные нормы. У креста на лицевой и оборотной сторонах полное совпадение есть только у типа белой эмали.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Интересно, что для украшения рассматриваемых объектов были использованы эмали таких же составов, которые ранее были отмечены для лиможских эмалей X–XIV вв. [19]. При их изучении было установлено использование двух групп эмалей: сваренных на соде с участием сурьмы, а также с использованием свинца не более 10%, в том числе для желтых и зеленых эмалей; и золистые эмали, в составе которых вместо сурьмы используется олово и отмечены более высокие содержания свинца. Важно отметить, что эти две группы различаются хронологией, границей между ними является вторая четверть XIII в. Содовые эмали относятся к ранней группе, золистые — к поздней. При этом в течение короткого периода конца XII—начала XIII в. зафиксировано использование обоих типов эмалей на одном предмете [19, Р. 55].

Аналогичную картину наблюдаем в рассматриваемых случаях. На оборотных сторонах колта и креста использованы эмали только ранней группы, на лицевых сторонах этих предметов — эмали как первой, так и второй группы. У привески на обеих сторонах отмечены эмали обеих групп.

Такое сочетание двух хронологических групп эмалей, возможно, позволяет датировать исследуемые объекты концом XII—началом XIII в. Кроме того, разный состав эмалей одинаковых цветов на одном предмете говорит о том, что эмальерные работы выполнялись мастером-ювелиром, не знакомым со стеклоделательным производством, и получавшим эмали в виде кусков или готового порошка. В своей работе мастер ориентировался только на цвета эмалей.

Эмали ранней группы, выполненные на соде, близки римской стекловаренной традиции, которая, по мнению исследователей лиможских эмалей, могла сохраниться до второй четверти XIII в. [19, Р. 59]. Это предположение представляется вполне реальным, хотя не указано, где это могло иметь место. Здесь следует вспомнить, что римское стеклоделие послужило одной из основ формирования византийской стеклоделательной школы, в результате чего римское и византийское стекловарения связаны в единое целое по линии предок—потомок [15, С. 167; 16, С. 98]. На это указывают примененные рецептурные нормы. В частности, нормы 1.5, 1.75, 2, 2.5 и 3 известны с древности, в том числе они использовались в римской стекловаренной школе, где составляли ~90%. Продолжая римские традиции, их использовали в византийской школе,

но там они уже не имели такого преобладающего значения и составляли немногим более половины. Норма 1.25 характерна только для византийской школы, где составляла чуть более 15%, а вместе с другими чисто византийскими нормами 0.75 и 1 — около 40% [16, С. 94, 95]. Важно то, что византийская норма 1.25 реализована не только на золе, но и на соде (в случае сине-фиолетовой эмали на лицевой стороне колта).

В связи с идеей сохранения римской стекловаренной традиции, предполагающей использование в качестве щелочной компоненты соды, исследователи указывают только одну проблему: считается, что с конца IX в. стеклоделы Ближнего Востока из-за значительного увеличения объемов производства стекла и дефицита египетской соды прекратили использование этого источника щелочей и перешли на применение золы галофитов. Основными причинами нехватки соды называются политические причины, в том числе внутренняя политическая нестабильность в регионе дельты Нила и Вади Натрун в VII, VIII и IX вв., в результате чего добыча соды и ее поставки за пределы Египта были затруднены [25, Р. 194; 26, Р. 528, 529]. В результате к XI в. на территории Ближнего Востока производство содового стекла постепенно прекратилось, и стеклоделы перешли на изготовление стекла на основе золы галофитов — традиционного для регионов Месопотамии и Сирии сырья, используемого ими еще с эпохи бронзы.

Кроме того, считается, что использование соединений сурьмы относится к периоду не позднее середины IV в. [18, Р. 1234]. Однако это утверждение опровергается исследованием, установившим использование этого материала в белой эмали алтаря святого Амвросия IX в. в Милане, изготовленной на растительной золе. Кроме того, в содовых стеклах мозаик римских церквей установлено непрерывное применение сурьмы с IV по XII в. И только в XIII в. при производстве тессер для мозаичных произведений в Риме перешли на использование глушителя олова [21, Р. 18]. Однако есть основания полагать, что использование сурьмы в качестве глушителя продолжалось и в более позднее время. Например, исследование глазурей итальянского (Кастелли, Абруццо) майоликового сосуда XVI в. из Нижегородского государственного художественного музея показало наличие сурьмы (3%) в белой непрозрачной свинцовой (бесщелочной) глазури [27, С. 117. Табл. 1]. Близкий состав (свинцово-кремнеземное стекло с сурьмой в количестве 1.8%) был обнаружен при исследовании бусины из черного стекла, найденной на подмосковном поселении Настасьино XIII—XV вв. [28, С. 69, 70].

Помимо содовых эмалей рассматриваемых объектов и упомянутых выше эмалей Лиможа, а также эмалей византийского золотого энколпиона середины X в. [19, Р. 59] и некоторых эмалей золотой квадрифолийной подвески из Новгорода начала XIII в. [29, С. 113, 114], также сваренных на соде,

известно некоторое количество изделий из содового стекла, относимых ко времени начала—первой трети II тыс. н. э. Среди них браслеты из синего, пурпурного и зеленого стекла X—XII вв. из византийской крепости Исакча (Вичина) в Румынии [30, Р. 1026, 1029], браслеты из белого, пурпурного и зеленого стекла XI—XII вв. из византийского городского центра на территории современной деревни Нуфэру (Преславица) в Румынии [31, Р. 2882, 2887]. Помимо упомянутых выше мозаичных стекол из церквей IV—XII в. Рима есть сведения о содовых стеклах IX—XIII вв. из других мест Италии [32, Р. 83]. Есть некоторое количество подобных находок и на территории Руси: сине-фиолетовый бисер из погребения конца XII в. на территории кремля Дмитрова Московской области [33, С. 126, 132. Табл.]; черный перстень, украшенный разноцветной крошкой, из Дмитровского кремля [22, Р. 248. Tab. 2. An. No 754—48; 23, С. 369. Табл. 2. № ан. 754—48]; перстни из глухого бирюзового стекла из Московского Кремля, один из которых датирован второй половиной—концом XIII в. [34, С. 222, 305, 310. Табл. II, III; 22, Р. 247. Tab. 2. An. No 725—24, 32; 23, С. 367. Табл. 2. № ан. 725—24, 32]; сине-фиолетовый сосуд X—XIII вв. из Новгорода и смальта такого же цвета XI—XIII вв. из Софийского собора Киева [5, С. 37. Табл. 15, 1850, 1912]; фрагмент сосуда из бесцветного стекла с росписью эмалью и золотом первой половины XIV в. из Переяславля Рязанского [35, С. 333]; фрагмент сосуда из Твери конца XIV в. [36, С. 143].

Исследователи предлагают два варианта решения проблемы существования содовых стекол позднее XI в. Согласно первому предполагается, основываясь на сообщении Теофила, что для эмальерных работ использовались стекла, находимые в римских мозаиках, в частности в Италии. Именно такое решение было предложено для содовых эмалей золотой квадрифолийной подвески из Новгорода начала XIII в. [29, С. 116]. При этом исследователи лиможских эмалей отмечают, что трудно поверить в достаточное количество римских мозаик для обеспечения эмальерного производства в Лиможе и долине Мааса, которое продолжалось в течение нескольких столетий. Кроме того, постоянство составов эмалей разных цветов у тех же лиможских эмалей плохо согласуется с разными нестабильными поставками римских тессер в течение нескольких столетий [19, Р. 58].

Второй вариант, сторонниками которого мы являемся, предполагает существование других источников соды или других природных источников натрия, помимо Вади Натрун в Египте [19, Р. 59]. Сегодня известно несколько соленых озер, которые могли являться такими источниками [37, Р. 126]. Например, озеро Пикролимни в греческой Македонии, описанное Плинием. Проведенный анализ воды из озера, считавшегося источником натрия в римское и ранневизантийское время, подтвердил

повышенное содержание в ней бикарбоната натрия [38]. Начиная с римского периода важным источником соды было озеро Ван на востоке Анатолии. О нем есть упоминания у Страбона и у митрополита Фессалоникийского Евстафия, жившего в XII в. Подтверждением этих исторических документов стал анализ воды, взятой из озера, который показал, что содержание карбонатов в ней примерно в 100 раз превышает содержание карбонатов в морской воде. Предположительно возможным источником соды было озеро Аль-Джаббул на севере Сирии, юго-восточнее Алеппо. Есть документальные сведения об источнике соды на озере Тарабия в Верхнем Египте, который впервые начал разрабатываться в IX в. [26, Р. 523, 524; 39, Р. 66, 67]. Кроме того, письменные источники содержат сведения о возобновлении добычи залежей соды около 1190 г. в египетской Вади Натрун [26, Р. 528]. Несмотря на то что в источнике нет указаний, для каких целей использовалась добытая сода, можно предполагать, что она могла применяться в стеклоделении.

Почти абсолютное сходство химического состава эмалей рассматриваемых объектов и Лиможа говорит не о местном изготовлении стекол для эмалей, а об их происхождении из одного производственного центра, предположительно, из Византии. Например, по мнению Т.И. Макаровой, византийцы были изобретателями зеленой прозрачной эмали, похожей на изумруд [4, С. 4]. Возможно, такая эмаль присутствует на обороте рассматриваемого креста. Вероятно, в Византии существовало специализированное производство стекол для эмалей (о чем говорят особенности некоторых эмалей, в частности глушение эмалей сине-фиолетового цвета, чего никогда не отмечалось для других изделий из стекла этого цвета), которое до начала XIII в. продолжало римские стекловаренные традиции, основанные на изготовлении содового стекла. После этого рубежа произошли изменения, в результате которых зафиксирована смена традиции — для производства эмалей стали использовать золистые стекла. Возможно, этот рубеж связан с изменениями, произошедшими в истории Византии в это время — речь идет о взятии Константинополя крестоносцами в 1204 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Относительно места изготовления рассматриваемых изделий можно предполагать их киевское производство. На это косвенно указывает почти абсолютное сходство изучаемых эмалей и Лиможа. Очевидно, что Киев, как и Лимож, получал эмали напрямую из Византии. Дальнейшее их распространение по территории Руси привело бы, скорее всего, к смешению составов (добавлению эмалей местных рецептур). Другое решение вопроса о происхождении связано с мнением Т.И. Макаровой о том, что из Киева во Владимир Андреем Боголюбским были вывезены мастера-эмальеры.

Этот вывод Т.И. Макарова сделала, основываясь на связи золотых колтов из владимирских кладов с киевскими традициями [4, С. 34, 35, 99]. Это предположение косвенно подтверждается местами находок рассматриваемых объектов. Отметим, что Т.Ф. Мухина при первой публикации колта также склонялась к его владимирскому происхождению [6, С. 154]. В любом случае мастера, русские или иностранные (последнее, в частности, предполагалось для иконки-привески [9, С. 211]), должны были иметь тесные связи с Киевом.

Работа проведена в рамках выполнения государственного задания НИЦ “Курчатовский институт”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кондаков Н.П. История и памятники византийской эмали. СПб.: типография М.М. Стасюлевича, 1892. 394 с.
2. Забелин И.Е. Историческое обозрение финифтяного и ценинного дела в России. СПб.: тип. Экспедиции заготовления гос. бумаг, 1853. 101 с.
3. Дроздов А.А., Андреев М.Н. // История и педагогика естествознания. 2018. № 4. С. 49.
4. Макарова Т.И. Перегородчатые эмали Древней Руси. М.: Наука, 1975. 133 с.
5. Галибин В.А. Состав стекла как археологический источник. *Ars vitraria experimentalis*. (Труды ИИМК РАН. Т. 4). СПб.: Петербургское востоковедение, 2001. 216 с.
6. Мухина Т.Ф. // Археология Владимиро-Суздальской земли. Материалы научного семинара. Вып. 2. М.: ИА РАН, 2008. С. 147.
7. Столярова Е.К., Зайцева И.Е., Мухина Т.Ф. и др. // Междисциплинарные исследования объектов культурного наследия естественно-научными методами: материалы Всероссийской научной конференции (г. Симферополь, 5–7 октября 2022 г.) / Отв. ред. Хайрединова Э.А., Ячишина Е.Б. Симферополь: Антиква, 2022. С. 143.
8. Макаров Н.А., Зайцева И.Е. // Российская археология. 2019. № 4. С. 182.
9. Столярова Е.К., Коваленко Е.С., Мурашев М.М. и др. // Средневековые искусства и ремесла. К 90-летию со дня рождения Татьяны Ивановны Макаровой. М.: ИА РАН, 2021. С. 185.
10. Kovalenko E.S., Murashev M.M., Stolyarova E.K. et al. // *Crystallography Reports*. 2020. V. 65. № 6. P. 1073.
11. Щанова Ю.Л. Древнее стекло. Морфология, технология, химический состав. М.: МГУ, 1989. 120 с.
12. Ščapova J. // Research on Glass of the Lusatian and Pomeranian Cultures in Poland / Ed. Malinowski T. (*Archaeologia interregionalis*. V. 12). Słupsk: Academia Paedagogica, 1990. P. 87.
13. Stawiarska T. Szkła z okresu wpływów rzymskich z Północnej Polski. Studium technologiczne. Wrocław; Warszawa; Kraków; Gdańsk; Łódź: Ossolineum, 1984. 156 s.
14. Столярова Е.К. // Труды II (XVIII) Всероссийского археологического съезда в Суздале. Т. 3. М.: ИА РАН, 2008. С. 405.

15. *Щанова Ю.Л.* Очерки истории древнего стеклodelия (по материалам долины Нила, Ближнего Востока и Европы). М.: МГУ, 1983. 200 с.
16. *Щанова Ю.Л.* Византийское стекло. Очерки истории. М.: Эдиториал УРСС, 1998. 288 с.
17. *Freestone I.C., Stapleton C.P.* // Gilded and enamel glass from the Middle East / Ed. Ward R. London: British Museum, 1998. P. 122.
18. *Schibille N., Sterrett-Krause A., Freestone I.C.* // Archaeol. Anthropol. Sci. 2017. V. 9. № 6. P. 1223.
19. *Biron I., Dandridge P., Wypyski M.T. et al.* // Enamels of Limoges 1100–1350. New York: The Metropolitan Museum of Art, 1996. P. 48.
20. *Barber D.J., Freestone I.C., Moulding K.M.* // From Mine to Microscope. Advances in the Study of Ancient Technology / Eds. Shortland A.J. et al. Oxford: Oxbow Books, 2009. P. 115.
21. *Verità M., Santopadre P.* // J. Glass Studies. 2010. V. 52. P. 11.
22. *Stolyarova E.K.* // Krajinou archeologie, krajinou skla. Studie věnované PhDr. Evě Černé (Through the Landscape of Archaeology, Landscape of Glass. Studies dedicated to PhDr. Eva Černá) / Eds. Tomková K., Venclová N. Praha: Archeologický ústav AV ČR, Praha; Most: Ústav archeologické památkové péče severozápadních Čech, 2020. P. 241.
23. *Столярова Е.К.* // Эпоха всадников на Северном Кавказе: к 90-летию Веры Борисовны Ковалевской. Под ред. Албеговой З.Х. и др. М.: ИА РАН, 2021. С. 362.
24. *Дроздов А.А., Андреев М.Н.* // Поиск длиною в жизнь: К 90-летию Юлии Леонидовны Шаповой. М.: ИНФРА-М, 2022. С. 226.
25. *Whitehouse D.* // J. Glass Studies. 2002. V. 44. P. 193.
26. *Shortland A., Schachner L., Freestone I. et al.* // J. Archaeol. Sci. 2006. V. 33. P. 521.
27. *Медведева С.В.* Исследование и реставрация итальянского майоликового сосуда XVI века из Нижегородского государственного художественного музея. Дипломная работа. 2009. М. 137 с.
28. *Столярова Е.К.* // Средневековое поселение Настасьино. (Труды Подмосковной экспедиции ИА РАН. Т. 2). М.: ИА РАН, 2004. С. 69.
29. *Валиулина С.И., Румянцев О.С., Ващенко Е.С. и др.* // Российская археология. 2022. № 3. С. 107.
30. *Bugoi R., Poll I., Mănușu-Adameșteanu Gh. et al.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2016. V. 307. № 2. P. 1021.
31. *Bugoi R., Poll I., Mănușu-Adameșteanu Gh. et al.* // J. Archaeol. Sci. 2013. V. 40. P. 2881.
32. *Verità M., Zecchin S.* // Produzione e distribuzione del vetro nella storia: un fenomeno di globalizzazione. Atti delle XI Giornate Nazionali di Studio sul vetro in memoria di Gioia Meconcelli (Bologna, 16–18 dicembre 2005). Trieste: Editreg, 2011. P. 81.
33. *Столярова Е.К.* // Древности Поочья. Сборник научных работ к 60-летию В.В. Судакова. Сост. Гомзин А.А., Завьялов В.И., Кусова И.Г.; отв. ред. Никитин А.О. Рязань: РИКО, 2016. С. 124.
34. *Столярова Е.К.* Стекло средневековой Москвы: XII–XIV вв. М.: РГГУ, 2016. 692 с.
35. *Столярова Е.К.* // Комплексные археологические исследования Переяславля Рязанского. Отв. ред. и сост. Завьялов В.И. (Материалы по археологии Переяславля Рязанского. Вып. 3). М.: Таус, 2019. С. 319.
36. *Егорьков А.Н.* // Тверской кремль. Комплексное археологическое источниковедение (по материалам раскопа Тверской кремль-11, 1993–1997 гг.). СПб.: Европейский Дом, 2001. С. 138.
37. *Nenna M.-D.* // Facta. 2007. V. 1. P. 125.
38. *Ignatiadou D., Dotsika E., Kouras A. et al.* // Annales du 16e Congrès de AIHV. Nottingham: AIHV, 2005. P. 64.
39. *Phelps M., Freestone I.C., Gorin-Rosen Y. et al.* // J. Archaeological Science. 2016. V. 75. P. 57.

CHEMICAL COMPOSITION OF POLYCHROME ENAMELS OF THREE ANCIENT RUSSIAN BRONZE ITEMS FROM VLADIMIR-SUZDAL RUS'

E. K. Stolyarova^{a,*}, T. F. Mukhina^b, A. M. Ismagulov^c, P. A. Volkov^c,
A. G. Kulikov^c, E. Yu. Tereschenko^c, E. B. Yatsishina^c

^aLomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

^bIndependent researcher, Vladimir, Russia

^cNational Research Center "Kurchatov Institute", Moscow, Russia

*E-mail: kath.stoliarova@gmail.com

Abstract. The basic composition of polychrome enamels of three bronze items found on the territory of Vladimir and Suzdal Opolje dating from the 12th and 13th centuries (a temporal pendant, a pendant icon and a cross) was studied by atomic emission spectroscopy and energy dispersive X-ray microanalysis. The items have rich coloration, which allowed us to study the technological features of a wide range of colored enamels: white, black, gray, light gray, deep-blue, red-brown, brown, green, blue-green, turquoise, yellow. The obtained results suggested the Byzantine origin of the enamels and the local production of the items themselves. The work was carried out within the state assignment of the National Research Centre "Kurchatov Institute" using the equipment of the Shared Research Center "Structure diagnostics of materials" in the part of XRF studies.

УДК 548.1

КОМБИНАТОРНАЯ СЛОЖНОСТЬ СИГНАТУРЫ НАТУРАЛЬНОГО ТАЙЛИНГА

© 2025 г. Д. А. Банару^{1,*}¹Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия

*E-mail: banaru@geokhi.ru

Поступила в редакцию 16.11.2024 г.

После доработки 26.11.2024 г.

Принята к публикации 26.11.2024 г.

Разработана аддитивная модель расчета комбинаторной (шэнноновской) сложности сигнатуры натурального тайлинга, который используют для описания топологических свойств микро- и мезопористых материалов, в частности цеолитов. Для расчета сложности данного вида составлен программный код на языке Python. Код протестирован для тайлингов цеолитного типа, обнаружены корреляции рассчитанной сложности сигнатуры тайлинга и комбинаторной сложности производящей тайлинг структуры.

DOI: 10.31857/S0023476125010206, EDN: IRLJHV

ВВЕДЕНИЕ

Информационная энтропия H по Шэннону [1], она же шэнноновская, или комбинаторная, сложность, обычно выражается в битах и в таком случае имеет вид

$$H = -\sum_{i=1}^s p_i \log_2 p_i, \quad (1)$$

где $p_i = m_i/m$ — доля m_i элементов i -го вида в дискретном множестве из m элементов, каждый элемент которого отнесен к одному из s видов, $\sum_{i=1}^s p_i = 1$.

Комбинаторная сложность используется в химии как мера сложности молекулярных ансамблей [2], в том числе дендримеров [3], и ее изменения при химических превращениях [4–7], а в кристаллографии как мера сложности кристаллических структур [8–17] и химических составов [18], а также систем порождающих операций кристаллографических групп [19] и систем опорных контактов в кристаллической структуре [20]. В минералогии информационную энтропию использовал академик Н.П. Юшкин для оценки сложности распределения минералов по сингониям [21]. Применению информационной энтропии в минералогии и кристаллографии также посвящен миниобзор Ю.Л. Войтеховского [22].

Комбинаторная сложность относится к более широкому классу индексов видового разнообразия, называемому числами Хилла, поскольку является числом Хилла первого порядка [23].

В кристаллографии числа Хилла можно использовать для оценки неравномерности распределений записей в структурных банках данных по кристаллографическим таксонам, таким как сингонии, кристаллические классы, пространственные группы [24]. Видовое разнообразие объектов неживой природы имеет некоторые сходства с разнообразием биологических видов [25].

В настоящей работе исследована комбинаторная сложность сигнатуры натурального тайлинга [26]. Под тайлингом понимается нормальное (грань к грани) разбиение пространства на тайлы — обобщенные, не обязательно выпуклые полиэдры, в которых каждая вершина инцидентна двум или более вершинам, а грани могут быть криволинейными [27]. Всякому тайлингу соответствует некоторая сетка, образованная вершинами и ребрами. Натуральным называют тайлинг, отвечающий следующим условиям: симметрия тайлинга совпадает с симметрией соответствующей ему сетки; гранями тайла являются сильные кольца (циклы, не являющиеся суммой нескольких циклов меньшего размера); все сильные кольца сетки, кроме принадлежащих граням, имеют пересечения, т.е. общие внутренние точки; если в соответствии с предыдущими пунктами возможны разные тайлинги, то путем объединения тайлов друг с другом строят один тайлинг. Таким образом, если для данной сетки натуральный тайлинг вообще существует, то только один. Поиск натурального тайлинга в общем случае нетривиален, но достаточно давно реализован в программном комплексе TorosPro [28]. Для тайлов принято использовать гранный символ вида $[A^a.B^b\dots]$, который

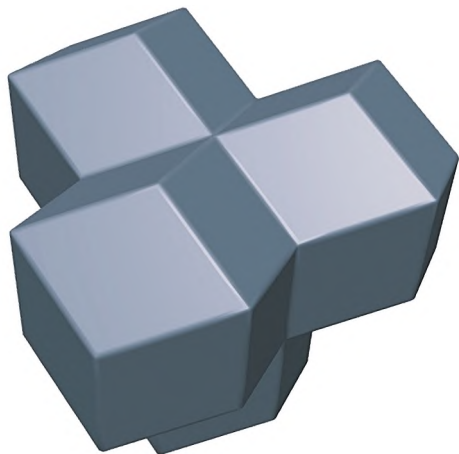


Рис. 1. Тайл $[4^{36}]$ одноименного натурального тайлинга структуры пироклора $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{F}$.

означает наличие у тайла a A -угольных, b B -угольных граней, $A < B < \dots$. На рис. 1 изображен натуральный тайл $[4^{36}]$ структуры пироклора. Тайлинг принято обозначать сигнатурой, показывающей соотношение тайлов, например, запись $2[3^4] + [3^8]$ означает тетраэдрические $[3^4]$ и октаэдрические $[3^8]$ тайлы в соотношении 2 : 1.

МЕТОД

Для сложения комбинаторной сложности от нескольких источников информации простая аддитивность подходит только в том случае, если источники информации независимы [29]. Например, если две подсистемы одной системы изолированы друг от друга, т.е. разделены в пространстве и не обмениваются массой и энергией. Но если подсистемы взаимозависимы, как это всегда бывает с подструктурами одной кристаллической структуры [17], то должна выполняться сильная аддитивность: помимо слагаемых, отвечающих отдельным подсистемам, в сумму включается дополнительное слагаемое, которое учитывает прирост информации за счет смешивания подсистем. В работах Сабирова (например, [30]) такое дополнительное слагаемое называется эмерджентным параметром. Принципы разложения комбинаторной сложности дискретных мультимножеств на вклады отдельных множеств с эмерджентным параметром были подробно рассмотрены в [13].

Применим этот подход к сигнатуре натурального тайлинга, записанной в стандартном виде

$$k_1[A_1^{a_1} \cdot B_1^{b_1} \dots] + k_2[A_2^{a_2} \cdot B_2^{b_2} \dots] + \dots + k_n[A_n^{a_n} \cdot B_n^{b_n} \dots], \quad (2)$$

где $k_1:k_2:\dots:k_n$ — простейшее целочисленное соотношение n тайлов разного сорта. Совокупность граней тайла i -го сорта ($i = 1, \dots, n$) представляет собой

мультимножество $\Phi_i = \{(A_i, a_i), (B_i, b_i), \dots\}$. Комбинаторная сложность такого мультимножества по определению (1) равна

$$H_{\text{tile},i} = -\frac{a_i}{a_i + b_i + \dots} \log_2 \frac{a_i}{a_i + b_i + \dots} - \frac{b_i}{a_i + b_i + \dots} \log_2 \frac{b_i}{a_i + b_i + \dots} - \dots \quad (3)$$

Совокупность k_i граней тайлов i -го сорта представляет собой мультимножество $\{(A_i, k_i a_i), (B_i, k_i b_i), \dots\}$, имеющее такую же комбинаторную сложность $H_{\text{tile},i}$. Складывая значения $H_{\text{tile},i}$ с учетом соотношения между тайлами по правилу сильной аддитивности [13], получаем

$$H_{\text{tiling}} = \sum_{i=1}^n w_i H_{\text{tile},i} + H(w_1, w_2, \dots, w_n), \quad (4)$$

$$w_i = \frac{k_i \phi_i}{\sum k_i \phi_i}, \quad (5)$$

$$H(w_1, w_2, \dots, w_n) = -\sum_{i=1}^n w_i \log_2 w_i, \quad (6)$$

где $\phi_i = (a_i + b_i + \dots)$ — число граней в i -м тайле, w_i — весовые множители, определяющие вклад $H_{\text{tile},i}$ в общую сложность тайлинга H_{tiling} . Сложность, рассчитываемая по формуле (6), является эмерджентным параметром [30]. Как следует из свойств сильной аддитивности [13], H_{tiling} является комбинаторной сложностью мультимножества

$$\Phi = \left\{ \bigcup_{i=1}^n \{(A_i, a_i), (B_i, b_i), \dots\} \right\}. \quad (7)$$

Поскольку каждая грань тайлинга принадлежит ровно двум тайлам, в мультимножество Φ она включена дважды, однако это никак не влияет на распределение граней по размерам и не искажает стехиометрию тайлинга. Единицей измерения $H_{\text{tile},i}$ и H_{tiling} является бит/грань. При умножении H_{tiling} на общее число граней в сигнатуре тайлинга получается общая комбинаторная сложность сигнатуры (бит/сигнатура):

$$H_{\text{tiling,tot}} = H_{\text{tiling}} \sum k_i \phi_i. \quad (8)$$

В табл. 1 представлен код на языке Python, позволяющий рассчитать значения H_{tiling} и $H_{\text{tiling,tot}}$ для сколь угодно большого списка сигнатур, записанных в столбце файла с таблицей формата MS Excel. Столбец таблицы не должен иметь заголовка, формат сигнатуры (2) точно такой же, как в выдаче программы ToposPro [28] при построении тайлинга, например, “ $2[3^4] + [3^8]$ ”. По умолчанию программа обращается к исходным данным по адресу $C:\text{tilings}\backslash\text{input.xlsx}$ и создает в той же папке файл с именем $\text{input_with_entropies.xlsx}$, в котором рядом со столбцом сигнатур записаны два столбца (тоже без заголовков) с рассчитанными значениями H_{tiling} и $H_{\text{tiling,tot}}$ соответственно.

Таблица 1. Код для расчета значений H_{tiling} и $H_{\text{tiling,tot}}$

<pre> import pandas as pd from collections import Counter import numpy as np # Load the Excel file without headers file_path = 'C:/tilings/input.xlsx' df = pd.read_excel(file_path, header=None) # Function to transform the expression def transform_expression(expression): def expand_term(term): term = term.strip() if term[0].isdigit(): coefficient, inner = term.split('[', 1) inner = '[' + inner expanded_inner = expand_single_term(inner) expanded_inner_list = expanded_inner.strip('[]').split(',') return f'[{','.join(expanded_inner_list * int(coefficient))}]' else: return expand_single_term(term) def expand_single_term(term): term = term.strip('[]') if '.' in term: factors = term.split('.') expanded_factors = [] for factor in factors: if '^' in factor: base, exp = factor.split('^') base = base.strip() exp = int(exp.strip()) expanded_factors.extend([base] * exp) else: expanded_factors.append(factor.strip()) return f'[{','.join(expanded_factors)}]' elif '^' in term: base, exp = term.split('^') base = base.strip() exp = int(exp.strip()) return f'[{','.join([base] * exp)}]' else: return f'[{term.strip()}]' def modify_output(output): parts = output.split('+') all_values = [] for i, part in enumerate(parts): if part.startswith('(') and part.endswith(')'): inner_content = part[1:-1].split(',') </pre>	<pre> indexed_content = [f'{value.strip()}{i + 1}' for value in inner_content] all_values.extend(indexed_content) return f'[{','.join(all_values)}]' parts = expression.split('+') expanded_parts = [expand_term(part.strip()) for part in parts] final_output = '+'.join(expanded_parts) return modify_output(final_output) # Function to calculate Shannon entropy def calculate_shannon_entropy(numbers): counts = Counter(numbers) total_count = sum(counts.values()) probabilities = [count / total_count for count in counts. values()] entropy = -sum(p * np.log2(p) for p in probabilities if p > 0) return entropy # Processing each expression and calculating entropy def process_expression(expression): output = transform_expression(expression) output_numbers = list(map(int, output.strip('[]').split(','))) entropy = calculate_shannon_entropy(output_numbers) total_numbers = len(output_numbers) weighted_entropy = entropy * total_numbers return entropy, weighted_entropy # Clean and sanitize the expression input if necessary def clean_expression(expression): expression = expression.replace(']', ']').replace('(', ')').strip() return expression # Apply cleaning and process the expressions in the first column df[0] = df[0].apply(clean_expression) df[['Entropy', 'Weighted Entropy']] = df[0].apply(lambda x: pd.Series(process_expression(x))) # Save the updated DataFrame to the same file, adding the Entropy and Weighted Entropy columns output_file_path = 'C:/tilings/input_with_entropies.xlsx' df.to_excel(output_file_path, index=False, header=False) print(f'Processed entropies saved to {output_file_path}') </pre>
--	--

Метод опробован на массиве сигнатур натуральных тайлингов цеолитного типа, представленного в сопроводительных материалах к пионерской работе [31] и насчитывавшего на тот момент 194 сигнатуры. Также был проведен поиск ранговой (по Спирмену) и линейной (по Пирсону) корреляций H_{tiling} и $H_{\text{tiling,tot}}$ с уже известными индексами сложности цеолитных каркасов, в частности с

комбинаторной сложностью по С.В. Кривовичеву I_G (бит на вершину каркаса) и $I_{G,\text{tot}}$ (бит на приведенную ячейку) (по известным данным для 201 каркаса [32]), с конфигурационной сложностью H_{conf} (бит на степень свободы) и $H_{\text{conf,tot}}$ (бит на приведенную ячейку) (по ранее полученным данным для 242 каркасов [33]), а также с числом классов симметрично-эквивалентных ребер в каркасе e'' .

Таблица 2. Корреляции индексов сложности цеолитных каркасов и тайлингов

Индекс	Тип корреляции	I_G , бит/вершина	H_{conf} , бит/с.с.	e''
H_{tiling} , бит/грань	Линейная	0.690	0.670	0.601
	Ранговая	0.653	0.633	0.640
Индекс	Тип корреляции	$I_{G,\text{tot}}$, бит/яч.	$H_{\text{conf,tot}}$, бит/яч.	e''
$H_{\text{tiling,tot}}$, бит/сигнатура	Линейная	0.886	0.827	0.426
	Ранговая	0.779	0.774	0.615

Примечание. с.с. — степень свободы.

Для поиска корреляций использовали только те каркасы, которые входили в каждый из трех массивов структур [31–33], за исключением разупорядоченных каркасов (рефкоды *BEA, *MRE и *STO в банке данных цеолитных структур [34]). Таким образом, анализировали данные по 191 каркасу.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 2 представлены коэффициенты корреляции индексов сложности для каркасов цеолитного типа и соответствующих им натуральных тайлингов. Из этих данных видно, что все тестируемые пары индексов положительно коррелированы. Для случайной выборки объемом $N = 191$ p -уровню значимости $p < 0.05$ отвечает коэффициент корреляции больше 0.142; таким образом, все обнаруженные корреляции статистически значимы. Слабее всего коррелированы $H_{\text{tiling,tot}}$ и e'' ; H_{tiling} средне коррелирует с другими индексами, в том числе I_G (рис. 2а); корреляцию $H_{\text{tiling,tot}}$ с $I_{G,\text{tot}}$ (рис. 2б) и $H_{\text{conf,tot}}$ можно считать сильной. Коэффициент ранговой корреляции во всех случаях, кроме тех, в которых один из индексов e'' , оказался меньше коэффициента линейной корреляции, что нетрудно объяснить одинаковой логарифмической зависимостью соответствующих индексов от некоторых, пусть и разных, структурных параметров. Как показало сравнительное исследование серии структур Hg-содержащих минералов и их синтетических аналогов, все использующиеся сегодня в кристаллографии индексы сложности в той или иной мере коррелированы друг с другом [35].

Самым сложным в исследованной выборке оказался тайлинг каркаса PAU ($H_{\text{tiling,tot}} = 2928.3$ бит/сигнатура), обладающего и наибольшим значением $I_{G,\text{tot}} = 4763.5$ бит/яч. В то же время еще более сложный каркас SFV ($I_{G,\text{tot}} = 19557.6$ бит/яч.) [32] в исследованную выборку не попал. Самым простым оказался тайлинг каркаса ABW ($H_{\text{tiling,tot}} = 9.5$ бит/сигнатура), в то время как самый простой каркас — содалитовый (SOD, $I_{G,\text{tot}} = 16.5$ бит/яч. [32]). Тайлинги, как и каркасы, можно классифицировать по классу сложности [36]: очень простые (0–20 бит/сигнатура), простые (20–100), средней сложности (100–500), сложные (500–1000) и очень

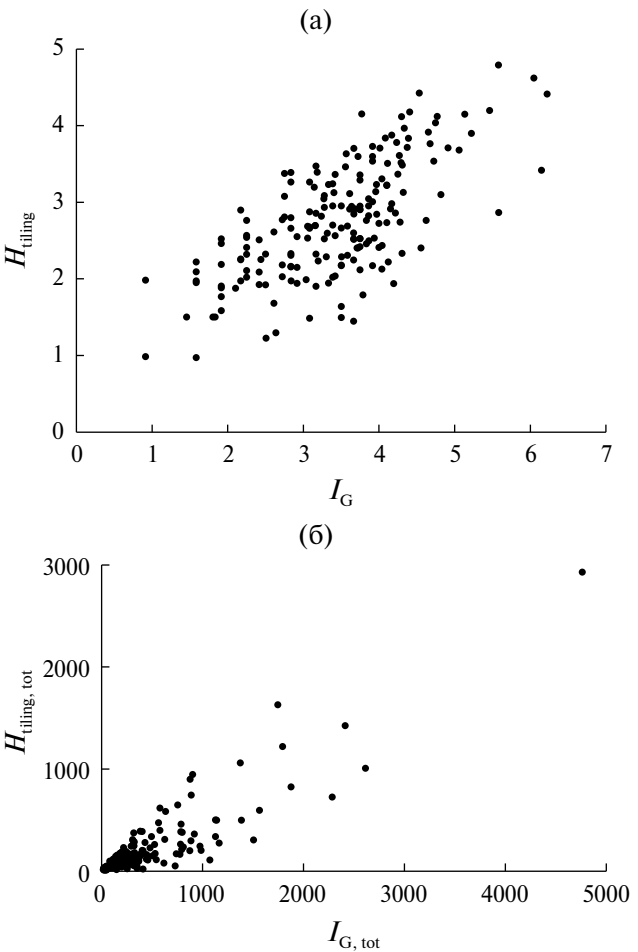


Рис. 2. Диаграмма рассеяния H_{tiling} и I_G (а), $H_{\text{tiling,tot}}$ и $I_{G,\text{tot}}$ (б) для каркасов цеолитного типа.

сложные (более 1000). Больше 80% тайлингов простые или средней сложности (рис. 3).

Натуральные тайлинги позволяют строить маршруты миграции катионов по пустотам каркаса и прогнозировать ионную проводимость, поэтому они имеют важное значение не только для каркасов цеолитного типа, но и для “антицеолитных” [37] катионных каркасов [38], а также для смешанных тетраэдрических (ТТ) каркасов,

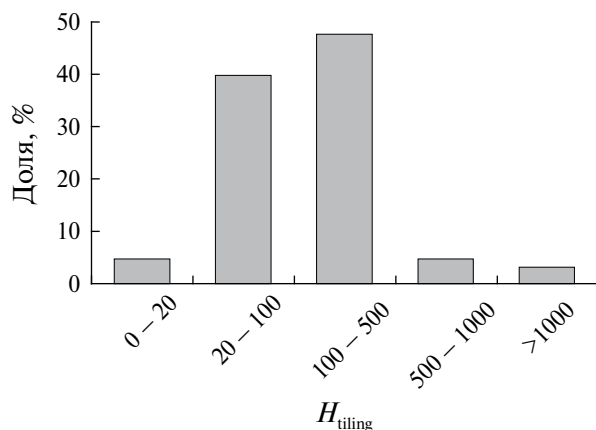


Рис. 3. Доля натуральных тайлингов разного класса сложности для каркасов цеолитного типа.

например, в структурах боро- [39] и бериллофосфатов [40], и даже для гетерополиэдрических МТ-каркасов, например, в структурах эвдиалита [41], алюодита [42], келдышита [43], минералов группы колумбита [44], лабунцовита [45], в структурах синтетических германатов [46], ванадатов [47], молибдатов [48]. Расчет комбинаторной сложности по С.В. Кривовичеву для любого каркаса легко провести в пакете программ TorosPro [28], расчет дополнительных индексов, таких как конфигурационная сложность по Хорнфеку, возможен с помощью Rython-приложения *crystIT* [15]. Однако, не имея cif-файла со структурными данными, провести такие расчеты невозможно. Для расчета комбинаторной сложности сигнатуры натурального тайлинга, наоборот, требуются не структурные данные, а только сигнатура тайлинга. Поэтому этот индекс сложности легко использовать в экспертных системах, не привязанных непосредственно к структурным данным. Исследователь, не являющийся специалистом в кристаллографии, может рассчитать этот индекс для серии соединений просто по списку сигнатур в литературном источнике.

Автор выражает благодарность за помощь С.М. Аксенову (КНЦ РАН), а также коллективу Международного научного-исследовательского центра по теоретическому материаловедению (г. Самара, Россия) за научный семинар, в результате которого родилась идея настоящей работы.

Работа выполнена по госзаданию Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Shannon C.E. // Bell Syst. Tech. J. 1948. V. 27. P. 379. <https://doi.org/10.1002/j.1538-7305.1948.tb01338.x>
- Sabirov D.S., Shepelevich I.S. // Entropy. 2021. V. 23. <https://doi.org/10.3390/e23101240>
- Sabirov D., Tukhbatullina A., Shepelevich I. // Liquids. 2021. V. 1. P. 25. <https://doi.org/10.3390/liquids1010002>
- Sabirov D., Tukhbatullina A.A., Shepelevich I.S. // J. Mol. Graph. Model. 2022. V. 110. P. 108052. <https://doi.org/10.1016/j.jmkgm.2021.108052>
- Zimina A.D., Shepelevich I.S., Sabirov D.S. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2023. V. 97. P. 2099. <https://doi.org/10.1134/S0036024423100291>
- Zimina A.D., Tukhbatullina A.A., Sabirov D.S. // Dokl. Phys. Chem. 2023. V. 513. P. 181. <https://doi.org/10.1134/S0012501623600365>
- Sabirov D.S., Zimina A.D., Tukhbatullina A.A. // J. Math. Chem. 2024. V. 62. P. 819. <https://doi.org/10.1007/s10910-023-01566-5>
- Krivovichev S. // Acta Cryst. A. 2012. V. 68. P. 393. <https://doi.org/10.1107/S0108767312012044>
- Krivovichev S.V. // Angew. Chemie. 2014. V. 53. P. 654. <https://doi.org/10.1002/anie.201304374>
- Krivovichev S.V. // Acta Cryst. B. 2016. V. 72. P. 274. <https://doi.org/10.1107/S205252061501906X>
- Krivovichev S.V. // Z. Krist. 2018. V. 233. P. 155. <https://doi.org/10.1515/zkri-2017-2117>
- Krivovichev S.V., Krivovichev V.G. // Acta Cryst. A. 2020. V. 76. P. 429. <https://doi.org/10.1107/S2053273320004209>
- Hornfeck W. // Acta Cryst. A. 2020. V. 76. P. 534. <https://doi.org/10.1107/S2053273320006634>
- Hornfeck W. // Z. Krist. 2022. V. 237. P. 127. <https://doi.org/doi:10.1515/zkri-2021-2062>
- Kaußler C., Kieslich G. // J. Appl. Cryst. 2021. V. 54. P. 306. <https://doi.org/10.1107/s1600576720016386>
- Hallweger S.A., Kaußler C., Kieslich G. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2022. V. 24. P. 9196. <https://doi.org/10.1039/D2CP01123A>
- Banaru D., Hornfeck W., Aksenov S., Banaru A. // CrystEngComm. 2023. V. 25. P. 2144. <https://doi.org/10.1039/D2CE01542K>
- Siidra O.I., Zenko D.S., Krivovichev S.V. // Am. Mineral. 2014. V. 99. P. 817.
- Banaru A.M., Banaru D.A., Aksenov S.M. // Crystallography Reports. 2022. V. 67. P. 521. <https://doi.org/10.1134/S106377452203004X>
- Banaru A.M., Banaru D.A., Aksenov S.M. // Crystallography Reports. 2022. V. 67. P. 1133. <https://doi.org/10.1134/S1063774522070410>
- Юшкин Н.П., Шафрановский И.И., Янулов К.П. Законы симметрии в минералогии. Л.: Наука, 1987. 335 с.
- Voytekhovsky Y.L. // Vestn. Geosci. 2022. V. 325. P. 44. <https://doi.org/10.19110/geov.2022.1.4>
- Tuomisto H. // Oecologia. 2010. V. 164. P. 853. <https://doi.org/10.1007/s00442-010-1812-0>
- Banaru D.A., Banaru A.M., Aksenov S.M. // Crystallography Reports. 2024. V. 69. № 7. P. 1019. <https://doi.org/10.1134/S1063774524601503>

25. Krivovichev S.V., Borovichev E.A. // Biogenic–Abiogenic Interactions in Natural Anthropogenic Systems 2022 / Ed. Frank-Kamenetskaya O.V. et al. Cham: Springer International Publishing, 2023. P. 651.
26. Blatov V.A., Delgado-Friedrichs O., O’Keeffe M., Proserpio D.M. // Acta Cryst. A. 2007. V. 63. P. 418. [https://doi.org/ 10.1107/S0108767307038287](https://doi.org/10.1107/S0108767307038287)
27. Blatov V.A. // J. Struct. Chem. 2009. V. 50. P. 160. [https://doi.org/ 10.1007/s10947-009-0204-y](https://doi.org/10.1007/s10947-009-0204-y)
28. Blatov V.A., Shevchenko A.P., Proserpio D.M. // Cryst. Growth Des. 2014. V. 14. P. 3576. [https://doi.org/ 10.1021/cg500498k](https://doi.org/10.1021/cg500498k)
29. Csiszár I. // Entropy. 2008. V. 10. P. 261. [https://doi.org/ 10.3390/e10030261](https://doi.org/10.3390/e10030261)
30. Sabinov D.S. // Comput. Theor. Chem. 2020. V. 1187. P. 112933. [https://doi.org/ 10.1016/j.comptc.2020.112933](https://doi.org/10.1016/j.comptc.2020.112933)
31. Anurova N.A., Blatov V.A., Ilyushin G.D., Proserpio D.M. // J. Phys. Chem. C. 2010. V. 114. P. 10160. [https://doi.org/ 10.1021/jp1030027](https://doi.org/10.1021/jp1030027)
32. Krivovichev S.V. // Micropor. Mesopor. Mater. 2013. V. 171. P. 223. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.12.030>
33. Банару Д.А. // Матер. Междунар. молодежного науч. форума “ЛОМОНОСОВ-2021”. Секция “Геология”, подсекция “Кристаллография и Кристаллохимия”. М.: МАКС Пресс, 2021. https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2021/data/section_6_22056.htm
34. Database of Zeolite Structures. <https://www.iza-structure.org/databases/>
35. Banaru D.A., Aksenov S.M., Banaru A.M., Oganov A.R. // Z. Krist. 2024. V. 239. P. 207. [https://doi.org/ doi:10.1515/zkri-2024-0062](https://doi.org/doi:10.1515/zkri-2024-0062)
36. Krivovichev S.V. // Angew. Chemie. 2014. V. 53. P. 654. [https://doi.org/ 10.1002/anie.201304374](https://doi.org/10.1002/anie.201304374)
37. Rashchenko S.V., Bekker T.B. // J. Struct. Chem. 2021. V. 62. P. 1935. [https://doi.org/ 10.1134/S002247662112012X](https://doi.org/10.1134/S002247662112012X)
38. Topnikova A.P., Eremina T.A., Belokoneva E.L. et al. // Micropor. Mesopor. Mater. 2020. V. 300. P. 110147. [https://doi.org/ 10.1016/j.micromeso.2020.110147](https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110147)
39. Aksenov S.M., Yamnova N.A., Borovikova E.Y. et al. // J. Struct. Chem. 2020. V. 61. P. 1760. [https://doi.org/ 10.1134/S0022476620110104](https://doi.org/10.1134/S0022476620110104)
40. Кобелева Е.А., Аксенов С.М., Банару А.М. и др. // Матер. XII Всерос. молодежной науч. конф. “Минералы: строение, свойства, методы исследования”. Институт геологии и геохимии УрО РАН, Екатеринбург, 2021. С. 74.
41. Aksenov S.M., Kabanova N.A., Chukanov N.V. et al. // Acta Cryst. B. 2022. V. 78. P. 80. [https://doi.org/ 10.1107/S2052520621010015](https://doi.org/10.1107/S2052520621010015)
42. Aksenov S.M., Yamnova N.A., Kabanova N.A. et al. // Crystals. 2021. V. 11. P. 237. [https://doi.org/ 10.3390/cryst11030237](https://doi.org/10.3390/cryst11030237)
43. Kabanova N.A., Panikarovskii T.L., Shilovskikh V.V. et al. // Crystals. 2020. V. 10. P. 1016. [https://doi.org/ 10.3390/cryst10111016](https://doi.org/10.3390/cryst10111016)
44. Chukanov N.V., Pasero M., Aksenov S.M. et al. // Mineral. Mag. 2023. V. 87. P. 18. [https://doi.org/ 10.1180/mgm.2022.105](https://doi.org/10.1180/mgm.2022.105)
45. Vaitieva Y.A., Chukanov N.V., Vigasina M.F. et al. // J. Struct. Chem. 2024. V. 65. P. 1357. [https://doi.org/ 10.1134/S0022476624070072](https://doi.org/10.1134/S0022476624070072)
46. Dal F., Aksenov S.M., Burns P.C. // J. Solid State Chem. 2019. V. 271. P. 126. [https://doi.org/ 10.1016/j.jssc.2018.12.044](https://doi.org/10.1016/j.jssc.2018.12.044)
47. Chong S., Aksenov S.M., Dal Bo F. et al. // Z. Anorg. Allg. Chemie. 2019. V. 645. P. 981. <https://doi.org/10.1002/zaac.201900092>
48. Aksenov S.M., Pavlova E.T., Popova N.N. et al. // Solid State Sci. 2024. V. 151. P. 107525. [https://doi.org/ 10.1016/j.solidstatesciences.2024.107525](https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2024.107525)

COMBINATORIAL COMPLEXITY OF THE SIGNATURE OF A NATURAL TILING

D. A. Banaru*

Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of RAS, Moscow, Russia

*E-mail: banaru@geokhi.ru

Abstract. An additive model has been developed for calculating the combinatorial (Shannon-like) complexity of a signature of the natural tiling, which is used to describe the topological properties of micro- and mesoporous materials, in particular, zeolites. To calculate the complexity of this type, a Python program code has been compiled. The code was tested for tilings of a zeolite type. Correlations of the calculated complexity of a signature of the tiling and the combinatorial complexity of the tiling-generating structure were found.