



# ВЕСТНИК РФФИ

№ 2 (82) апрель–июнь 2014 года

**Основан в 1994 году**

Зарегистрирован Комитетом РФ по печати,  
рег. № 012620 от 03.06.1994 г.

**Учредитель**

Федеральное государственное бюджетное учреждение  
«Российский фонд фундаментальных исследований»

**Главная редакция:**

главный редактор В.Я. Панченко,  
заместитель главного редактора В.В. Квардаков,  
приглашенный редактор М.В. Ковальчук

**Редакционная коллегия:**

В.А. Геловани, Ю.Н. Кульчин, В.П. Матвеевко, Е.И. Моисеев,  
А.М. Музафаров, А.С. Сигов, Р.В. Петров, И.Б. Федоров, В.В. Ярмолук,  
П.П. Пашинин, Е.Н. Черных, В.А. Шахнов

**Редакция:**

В.С. Бараева

**Адрес редакции:**

119991, Москва, Ленинский проспект, 32а

Тел.: (495) 952 6053, факс: (495) 952 5541

e-mail: [pressa@rfbr.ru](mailto:pressa@rfbr.ru)



# JOURNAL RFBR

---

Number 2 (82) April-June 2014

**Founded in 1994**

Registered by the Committee of the Russian Federation for Printed Media,  
reg. Number 012620 of 03.06.1994

**The Founder**

**Federal State Institution  
«Russian Foundation for Basic Research»**

Editor-in-Chief V. Panchenko,  
Deputy Chief Editor V. Kvardakov,  
Guest Editor M. Kovalchuk

**Editorial Board:**

V. Gelovani, J. Kulchin, V. Matveenko, E. Moiseev,  
A. Muzafarov, A. Sigov, R. Petrov, I. Fedorov, V. Yarmolyuk,  
P. Pashinin, E. Chernykh, V. Shakhnov

**Editorial:**

V. Baraeva

**Editorial address:**

32a, Leninsky Prospect, Moscow, 119991, Russia  
Tel.: (495) 952 6053, fax: (495) 952 5541  
e-mail: [pressa@rfbr.ru](mailto:pressa@rfbr.ru)

«Вестник РФФИ»

№2 (82) апрель-июнь 2014 г. (Приложение к «Информационному бюллетеню» № 21)

КОЛОНКА ПРИГЛАШЕННОГО РЕДАКТОРА

О редакторе тематического блока члене-корреспонденте РАН М.В. Ковальчуке.....6  
*Ковальчук М.В.*  
 Аннотация к тематическому блоку.....8  
 Выступление М.В. Ковальчука в штаб-квартире ЮНЕСКО на церемонии открытия  
 Международного года кристаллографии .....10

ТЕМАТИЧЕСКИЙ БЛОК, ПОСВЯЩЁННЫЙ  
 МЕЖДУНАРОДНОМУ ГОДУ КРИСТАЛЛОГРАФИИ

*Благов А.Е., Писаревский Ю.В., Просеков П.А., Таргонский А.В., Элиович Я.А., Ковальчук М.В.*  
 Новые возможности рентгеновской акустооптики.....18  
*Букреева Т.В., Марченко И.В., Фейгин Л.А.*  
 Модификация полиэлектролитных капсул для их управляемого перемещения  
 и дистанционного вскрытия оболочек.....23  
*Волошин А.Э., Руднева Е.Б., Маноменова В.Л.*  
 Особенности образования неоднородностей состава в кристаллах, выращенных  
 из водных растворов.....29  
*Клечковская В.В., Фейгин Л.А.*  
 Пленки Ленгмюра-Блоджетт – материалы нанотехнологий настоящего и будущего.....35  
*Куранова И.П.*  
 Фосфопантетеинаденилтрансфераза *Mycobacterium tuberculosis* и тимидинфосфоорилаза  
*e.Coli*-белки-мишени для действия лекарств: пространственная структура и механизм действия.....45  
*Терещенко Е.Ю., Серегин А. Ю., Якунин С. Н., Михеева М. Н., Цетлин М.Б.*  
 Рентгеновская флуоресценция в области полного внешнего отражения для исследования  
 процессов образования квазикристаллической фазы при отжиге планарных наноструктур.....56  
*Квардаков В.В., Пашаев Э.М., Чуев М.А.*  
 Специфические фазовые соотношения в кривых рентгеновской дифракции  
 от наноразмерных гетероструктур.....61  
*Пуцаровский Д.Ю., Пуцаровский Ю.М.*  
 Минералогическая кристаллография и строение глубинных геосфер.....68  
*Рябочкина П.А., Чупрунов Е.В.*  
 Сверхчувствительные переходы редкоземельных ионов Nd<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup> в кристаллах  
 со структурой граната.....74

ВЫБОР МОЛОДЫХ

*Просеков П.А., Дьякова Ю.А., Марченкова М.А., Серегин А.Ю., Марченков Н.В., Терещенко Е.Ю.,  
 Благов А.Е., Писаревский Ю.В.*  
 Получение упорядоченных органических наноразмерных систем на основе стеаратов металлов  
 и их структурная диагностика.....85  
*Орехов А.С., Архарова Н.А., Орехов А.С.*  
 Выявление особенностей структуры легированных монокристаллов высшего силицида марганца  
 методами дифракции обратно рассеянных электронов и просвечивающей электронной микроскопии.....90  
*Бородин Т. Н.*  
 Использование процессов прямого и обратного эмульгирования с применением низкочастотного  
 ультразвука для создания нано- и микроконтейнеров.....93  
*Иванова А.Г., Пресняков М.Ю., Старчиков С.С.*  
 Спиновый переход Fe<sup>2+</sup> в рингвудите (Mg,Fe)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> при высоких давлениях.....95

## «RFBR Journal»

No 2 (82) April –June 2014 (Supplement to RFBR «Information Bulletin» No 21)

## GUEST EDITOR'S COLUMN

About the Editor of the Thematic Section RAS Corresponding Member M. Kovalchuk.....	6
<i>Kovalchuk M.V.</i>	
Abstract of the Thematic Section.....	8
Speech of M.V. Kovalchuk in UNESCO Headquarters at the Opening Ceremony of the International Year of Crystallography.....	10

THEMATIC SECTION, DEDICATED TO THE INTERNATIONAL  
YEAR OF CRYSTALLOGRAPHY

<i>Blagov A.E., Pisarevsky Y.V., Prosekov P.A., Targonskiy A.V., Eliovich E.A., Kovalchuk M.V.</i>	
New Possibilities of X-Ray Acoustooptics.....	18
<i>Bukreeva T.V., Marchenko I.V., Feigin L.A.</i>	
Modification of Polyelectrolyte Capsules for their Controlled Movement and Remote Opening of the Shells.....	23
<i>Voloshin A.E., Rudneva E.B., Manomenova V.L.</i>	
Forming Features of Inhomogeneity of the Crystals Grown From Solutions.....	29
<i>Klechkovskaya V.V., Feigin L.A.</i>	
Langmuir-Blodgett Films – Nanotechnology Materials Present and Future.....	35
<i>Kuranova I.P.</i>	
Drug Targets Proteins Phosphopantetheine Adenyltransferase from Mycobacterium Tuberculosis and Thymidine Phosphorylase from <i>E.Coli</i> : Three-Dimensional Structure and Mechanism of Action.....	45
<i>Tereschenko E.Y., Seregin A.Y., Yakunin S.N., Mikheeva M.N., Tsetlin M.B.</i>	
X-Ray Fluorescence in the Area of Total External Reflection for Research into Processes of Formation of the Quasicrystalline Phase in Annealing Planar Nanostructures.....	56
<i>Kvardakov V.V., Pashaev E.M., Chuev M.A.</i>	
Specific Phase Relations in the Shape of the X-ray Rocking Curves from Nanosized Heterostructures .....	61
<i>Pushcharovsky D.Y., Pushcharovsky Y.M.</i>	
Mineralogical Crystallography and the Structure of Deep Geospheres.....	68
<i>Ryabochkina P.A., Chuprunov E.V.</i>	
Hypersensitive Transitions of Rare-Earth Ions $Nd^{3+}$ , $Tm^{3+}$ , $Ho^{3+}$ , $Dy^{3+}$ in Crystals With Garnet Structure.....	74

## YOUNG CHOOSE

<i>Prosekov P.A., Dyakova Y.A., Marchenkova M.A., Seregin A.Y., Marchenkov N.V., Tereschenko E.Y., Blagov A.E., Pisarevsky Y.V.</i>	
Formation of Ordered Nanosystems Based on Stearates of Metals and their Structural Investigation.....	85
<i>Orekhov A.S., Arharova N.A., Orekhov A.S.</i>	
Structural Features Identification of Doped by Back-Scattered Electron Diffraction and Transmission Electron Microscopy Techniques.....	90
<i>Borodina T. N.</i>	
Formation of Nano- and Microcontainers Employing a Low-Frequency Ultrasound.....	93
<i>Ivanova A.G., Presnyakov M.Y., Presnyakov S.S.</i>	
Spin Transition of $Fe^{2+}$ in Ringwoodite $(Mg,Fe)_2SiO_4$ at High Pressures.....	95

## О редакторе тематического блока члене-корреспонденте РАН профессоре М.В. Ковальчуке



Михаил  
Валентинович  
КОВАЛЬЧУК

- *Директор Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»*
- *Член Президиума Совета при Президенте РФ по науке и образованию*
- *Член бюро Совета Российского фонда фундаментальных исследований*
- *Председатель Национального комитета кристаллографов России*
- *Главный редактор журнала "Кристаллография" РАН*
- *Член Управляющего Комитета Европейского Рентгеновского Лазера на Свободных Электронах (XFEL)*
- *Декан физического факультета СПбГУ*
- *Автор и ведущий научно-популярной телепрограммы «Истории из будущего с Михаилом Ковальчуком»*

### Государственные награды, звания и премии:

- *Кавалер орденов "За заслуги перед Отечеством" IV степени (2006) и III степени (2011)*
- *Лауреат премии Правительства РФ в области науки и техники (2006)*
- *Лауреат премии Правительства РФ в области образования (2012)*
- *Лауреат премии имени Е.С. Федорова Президиума РАН (2009)*

Михаил Валентинович Ковальчук родился 21 сентября 1946 года в Ленинграде. Выпускник физического факультета Ленинградского государственного университета (1970), доктор физико-математических наук (1988), профессор (1998), член-корреспондент РАН (2000). С 1998 по 2013 год – директор Института кристаллографии имени А.В. Шубникова РАН.

М.В. Ковальчук – ведущий ученый в области кристаллофизики, рентгеновской физики и нанодиагностики, один из идеологов и организаторов развития нанотехнологий в России. Им внесен определяющий вклад в изучение когерентного взаимодействия рентгеновского излучения с веществом. Особое внимание в его работах уделено проблемам, связанным с возникновением и поведением стоячих рентгеновских волн в различных системах и при различных условиях рассеяния излучений в веществе. Эти пионерские исследования, проведенные с использованием синхротронного излучения, получили мировое признание. Они заложили основу принципиально нового метода изучения структуры вещества, основанного на сочетании возможностей рентгеновской дифракции и спектроскопии – метода стоячих рентгеновских волн (*x-ray standing waves*), имеющего важное практическое значение для исследования наносистем.

В 1999 г. М.В. Ковальчук назначен директором «Курчатовского центра синхротронных исследований». Под его руководством введен в эксплуатацию первый и единственный в России специализированный Курчатовский источник синхротронного излучения и создано новое поколение прецизионного рентгеновского оборудования мирового класса. Работы М.В. Ковальчука с использованием синхротронного излучения послужили фундаментом для превращения рентгеновских методов в инструмент для изучения структуры поверхности, тонких слоев и определения положения отдельных атомов.

Междисциплинарные исследования, начатые М.В. Ковальчуком в Институте кристаллографии РАН и продолженные в Курчатовском институте, вышли на новый уровень с развитием принципиально нового научного направления – конвергенции нано-, био-, инфо-, когнитивных и социогуманитарных (НБИКС) наук и технологий. М.В. Ковальчук сформировал стратегию развития в России этого нового прорывного направления и создал в 2009 году не имеющий мировых аналогов Курчатовский НБИКС-центр, где под его научным руководством развиваются исследования, направленные на конвергенцию современных технологий с «конструкциями» живой природы.

По инициативе и при непосредственном участии М.В. Ковальчука в Курчатовском институте была сформирована научная программа, ориентированная, прежде всего, на проведение междисциплинарных научных исследований на крупных исследовательских комплексах (мегаустановках). Реализация этой программы позволила развернуть на качественно новом уровне работы практически по всем направлениям современной науки: от энергетики, конвергентных технологий и физики элементарных частиц до высокотехнологичной медицины, биологии и информационных технологий.

## Аннотация к тематическому блоку

*Ковальчук М.В.*

Кристаллография как наука занимает особое положение, и не случайно 2014 г. объявлен ЮНЕСКО годом кристаллографии.

В современной науке наиболее значимые открытия, технологические прорывы совершаются на стыке наук, а значит, на смену узкоспециализированной системе наук приходят междисциплинарные исследования. Исторически кристаллография в своем развитии прошла путь от описательной минералогии через химический анализ (изучение механизмов образования и роста кристаллов) к физике (рентгеноструктурный анализ, физическое материаловедение), а затем и к биологии (атомная и молекулярная структура биологических объектов). Сегодня мы переходим уже от кристаллов к малоупорядоченным средам и биоорганическим системам, можем работать на микро- и наноуровне, от трехмерных структур переходить к двумерным и одномерным, от подражания природе к искусственному конструированию объектов, не имеющих в ней аналогов. Это стало возможным потому, что кристаллография представляет собой гораздо больше, чем просто сумма своих частей, она по своей сути конвергентна, сочетает в себе разнообразные методы исследований, достижения геологии, химии, физики и биологии. Столь широкий спектр направлений исследований, их взаимодополнение и переплетение нашли свое отражение в материалах этого тематического блока, который дает возможность широкой аудитории познакомиться с возможностями и некоторыми направлениями в области современной кристаллографии.

Метод измерения двухкристалльных кривых дифракционного отражения (КДО) на основе акустического управления рентгеновским пучком предложен и реализован в работе А.Е. Благова, Ю.В. Писаревского, П.А. Просекова, А.В. Таргонского, Я.А. Элиовича и М.В. Ковальчука «Новые возможности рентгеновской акустооптики». Он позволяет проводить прецизионные структурные измерения с высоким разрешением по времени, механический поворот кристалла при этом не используется. Перестройка условий дифракции осуществляется созданием однородной ультразвуковой деформации параметра кристаллической решетки в области дифракции рентгеновского пучка. Представлены результаты апробации новой схемы и проведены оценки ее возможностей.

Работа Т.В. Букреевой, И.В. Марченко и Л.А. Фейгина «Модификация полиэлектrolитных капсул для

их управляемого перемещения и дистанционного вскрытия оболочек» посвящена решению важной научной задачи обеспечения чувствительности нанокomпозитных капсул к внешним воздействиям, например, электромагнитному излучению, градиенту магнитного поля. В статье описаны способы получения нанокomпозитных оболочек микрокапсул и механизмы синтеза неорганических наночастиц в полиэлектrolитных оболочках микрокапсул.

В статье А.Э. Волошина, Е.Б. Рудневой и В.Л. Маноменовой «Особенности образования неоднородностей состава в кристаллах, выращенных из водных растворов» проанализированы причины появления различных типов неоднородностей, вызванных вхождением примесей в структуру кристаллов, выращиваемых из растворов. Используя методы *in situ* лазерной интерферометрии и последующего исследования образцов кристаллов с помощью рентгеновской топографии, авторы выявили связь морфологии растущей поверхности и ее изменения с вариациями параметров решетки и появлением характерной полосчатости кристаллов – зонарных и секториальных границ.

Статья В.В. Ключковской и Л.А. Фейгина «Пленки Ленгмюра-Блоджетт – материалы нанотехнологий настоящего и будущего» представляет собой обзор современных знаний в области исследования структуры ленгмюровских пленок. Были выявлены и обобщены особенности и закономерности формирования структуры ленгмюровских монослоев и мультислойных пленок жесткоцепных, гибкоцепных и жидкокристаллических полимеров с различными заместителями.

Публикация И.П. Курановой «Фосфофантетеинаденилилтрансфераза



*Mycobacterium tuberculosis* и тимидинфосфоорилаза *e.Coli* – белки-мишени для действия лекарств: пространственная структура и механизм действия» посвящена получению и анализу кристаллических структур двух ферментов бактериального метаболизма, являющихся перспективными мишенями для разработки антитуберкулезных и антираковых препаратов. Для решения проблемы получения структурных данных с высоким разрешением в работе использован оригинальный подход – кристаллизация методом встречной диффузии в капиллярах, проводимая в условиях микрогравитации.

В работе Е.Ю. Терещенко, А.Ю. Серегина, С.Н. Якунина, М.Н. Михеевой и М.Б. Цетлина «Рентгеновская флуоресценция в области полного внешнего отражения для исследования процессов образования квазикристаллической фазы при отжиге планарных наноструктур» методами дифракции рентгеновских волн и стоячих рентгеновских волн в области полного внешнего отражения установлены закономерности эволюции структуры и фазового состава тонкопленочных слоистых структур AlPdRe. Особо следует отметить, что проведенные рентгеновские исследования показали широкие возможности комбинированного подхода, основанного на использовании взаимодополняющих методов (стоячих рентгеновских волн и рентгенофазового анализа), для изучения динамики эволюции структуры и фазовых превращений под влиянием различных внешних воздействий.

Сложные гетероструктуры, содержащие квантовые наноточки, исследованы методом рентгеновской дифрактометрии в работе В.В. Квардакова, Э.М. Пашаева и М.А. Чуева «Специфические фазовые соотношения в кривых рентгеновской дифракции от наноразмерных гетероструктур». Получены новые теоретические выражения, позволяющие на качественном и количественном уровне описать экспериментальные резуль-

таты и предложить обоснованную модель строения данных систем.

Публикация Д.Ю. Пуцаровского и Ю.М. Пуцаровского «Минералогическая кристаллография и строение глубинных геосфер» посвящена наиболее острой проблеме в геологии, связанной с составом и строением глубинных оболочек Земли. Исследование структурных превращений минералов при воздействии высоких давлений и температур позволяет моделировать многие особенности строения и состава глубинных оболочек Земли и других планет. Кроме фундаментальных знаний, данные о геодинамических режимах земной коры и мантии позволяют оценить риски захоронения опасных отходов на больших глубинах, энергетические ресурсы Земли и решать ряд других актуальных задач прикладного характера.

Результаты исследований спектроскопических характеристик (сил осцилляторов, параметров интенсивности) внутрицентровых межмультиплетных f-f переходов редкоземельных ионов в кристаллах со структурой граната представлены в работе П.А. Рябочкиной и Е.В. Чупрунова «Сверхчувствительные переходы редкоземельных ионов  $Nd^{3+}$ ,  $Tm^{3+}$ ,  $Ho^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$  в кристаллах со структурой граната». Показано, что величина интенсивности сверхчувствительных межмультиплетных f-f переходов редкоземельных ионов определяется особенностями локального окружения этих ионов.

Как любая динамично развивающаяся область науки, кристаллография вызывает живой интерес молодых ученых, появляется все больше возможностей для активного участия молодежи в научной жизни. Одной из таких возможностей стал новый конкурс РФФИ «Мой первый грант». В число задач этого конкурса входит создание условий талантливым молодым ученым для проведения самостоятельных исследований по важнейшим проблемам естественных наук и выработке у них навыков руководства научными коллективами. В настоящем тематическом блоке публикуются лишь некоторые материалы исследований в области кристаллографии, проведенные при поддержке РФФИ в рамках данной программы. Отрадно видеть, что область интересов молодых кристаллографов охватывает самые разные сферы: от геологии до нанодиагностики, от материаловедения до биологии, что еще раз демонстрирует широту возможностей кристаллографической науки, ее междисциплинарную сущность.





## SOVIET AND RUSSIAN REPRESENTATIVES IN IUCr

<b>A.V. Shubnikov (USSR)</b>	<b>Member of the Provisional International Crystallographic Committee, 1946 – 1948</b>
<b>N.V. Belov (USSR)</b>	<b>President, 1966 – 1969, Vice-President, 1957 – 1963</b>
<b>G.S. Zhdanov (USSR)</b>	<b>Member of the Executive Committee, 1954-1957</b>
<b>B.K. Vainshtein (USSR)</b>	<b>Member of the Executive Committee, 1960-1966</b>
<b>V.I. Simonov (USSR)</b>	<b>Vice-President, 1975 – 1978</b>
<b>S.A. Semiletov (USSR)</b>	<b>Member of the Executive Committee, 1969-1975</b>
<b>Yu.T. Struchkov (Russia)</b>	<b>Vice-President, 1984 – 1987</b>
<b>L.A. Aslanov (Russia)</b>	<b>Member of the Executive Committee, 1978-1984, 1989-1990</b>
<b>E.V. Boldyreva (Russia)</b>	<b>Member of the Executive Committee, 1987-1989</b>
	<b>Vice-President, 1993 – 1995</b>
	<b>Member of the Executive Committee, 1990-1993</b>
	<b>Vice-President, 2002 – 2005</b>
	<b>Member of the Executive Committee, 1996-2002</b>
	<b>Member of the Executive Committee, 2008 - till p.t.</b>

Начиная с момента создания в 1946-1948 гг. «Международного союза кристаллографов» советские, а затем российские ученые играли в нём важную роль.

### 70 years of the Institute of Crystallography in 2013



### Crystallography Reports was founded in 1956

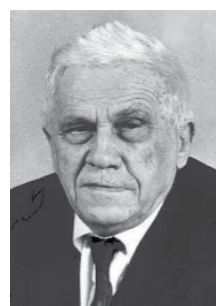


В 2013 г. Институту кристаллографии, основанному А.В. Шубниковым, исполнилось 70 лет. Журнал «Кристаллография», образованный в 1956-ом году, издаётся и на английском языке под названием «Crystallography Reports».

### Chief-redactors:



1956-1968  
A. Shubnikov



1968-1982  
N. Belov



1982-1996  
B. Vainshtein



1996-2004  
L. Shuvalov



2004 till p.t.  
M. Kovalchuk

## RUSSIAN CRYSTALLOGRAPHIC ASSOCIATION -

### Chairmen of Russian Crystallographic Association (RCA):



**N. Belov**  
1954-1982



**B. Vainshtein**  
1982-1996



**Yu. Osipyan**  
1996-2008

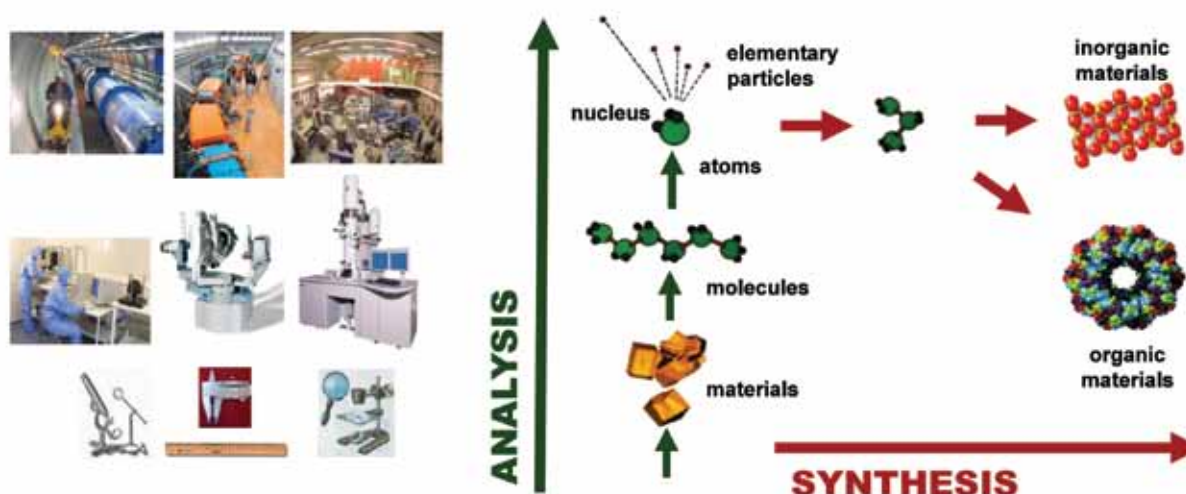


**M. Kovalchuk**  
2008 till p.t.

**National Committee for Crystallography in Russia (representative body in IUCr) founded in 1954 under Academy of Sciences of USSR**

*Национальный комитет советских, а теперь российских кристаллографов существует с 1954 года. Он всегда был авторитетной национальной научной организацией, представляющей членство России в «Международном союзе кристаллографов», её возглавляли в разные годы всемирно известные ученые - Н.В. Белов, Б.К. Вайнштейн, Ю.А. Осипьян.*

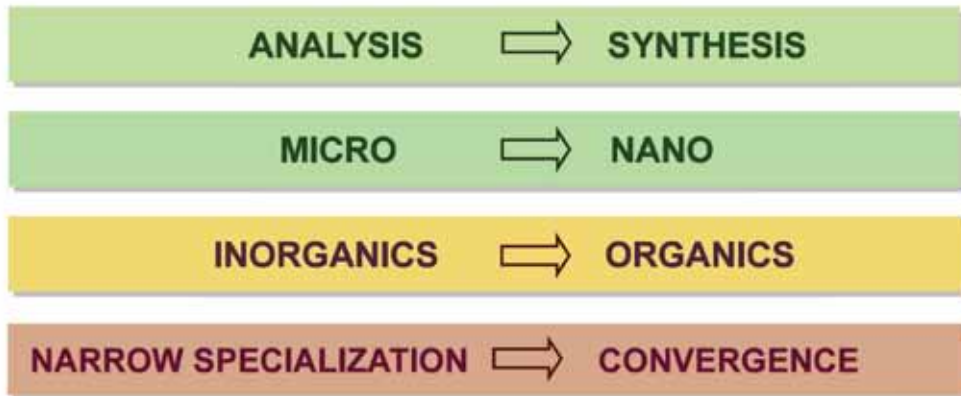
## TRENDS IN SCIENCE DEVELOPMENT



Основная парадигма развития науки в XXI веке – это переход от анализа к синтезу новых материалов различной природы.



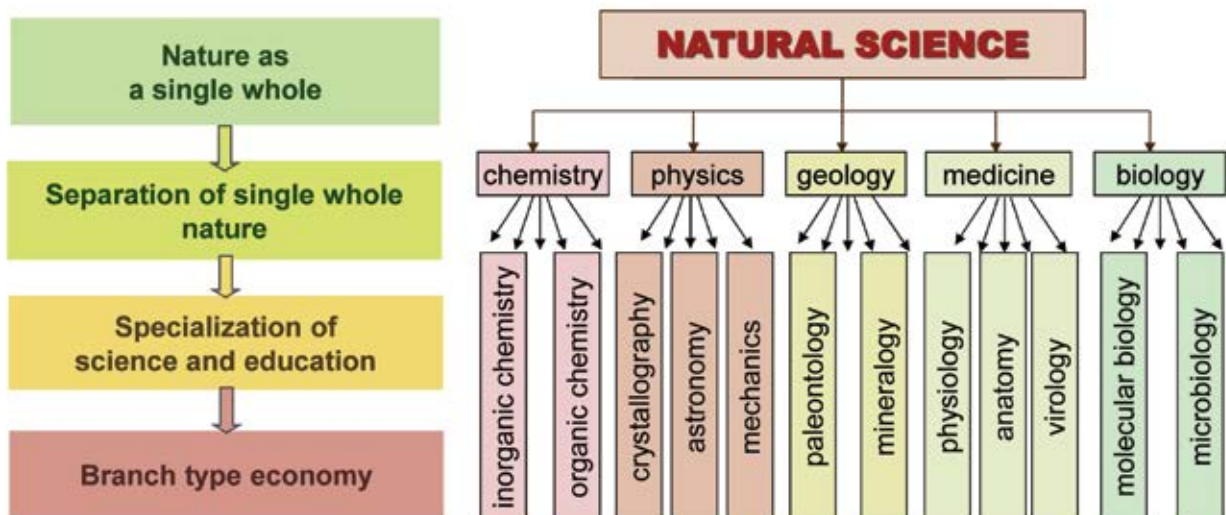
## SCIENCE TODAY: NEW TRENDS



Return to united vision of nature

В настоящее время мы переживаем качественный переход от анализа к синтезу, от исследования микрообъектов к нанообъектам, от изучения неорганических кристаллов к биоорганическим материалам, от узкой научной специализации к конвергенции наук и технологий.

## UNDERSTANDING OF THE WORLD



Этапы познания окружающего мира. По мере движения по пути анализа человек искусственно разделил единое естествознание на различные научные дисциплины, специальности.

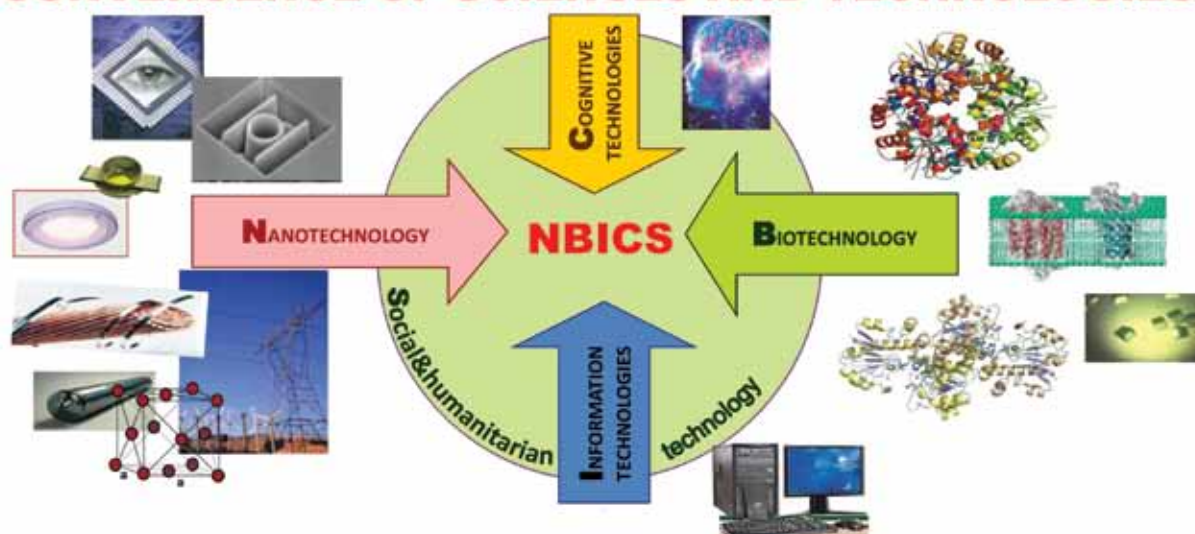
## Nanotechnology



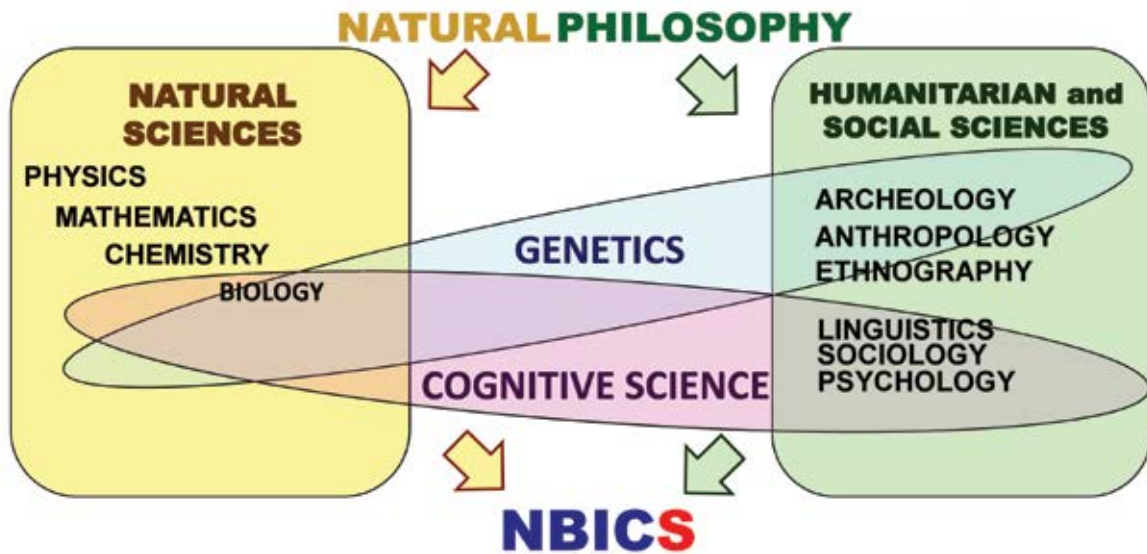
## Information Technology

Надотраслевые нано- и информационные технологии интегрируют специальные естественнонаучные дисциплины в новое естествознание XXI века. Нанотехнологии – универсальный фундамент для развития всех отраслей новой наукоемкой экономики постиндустриального общества.

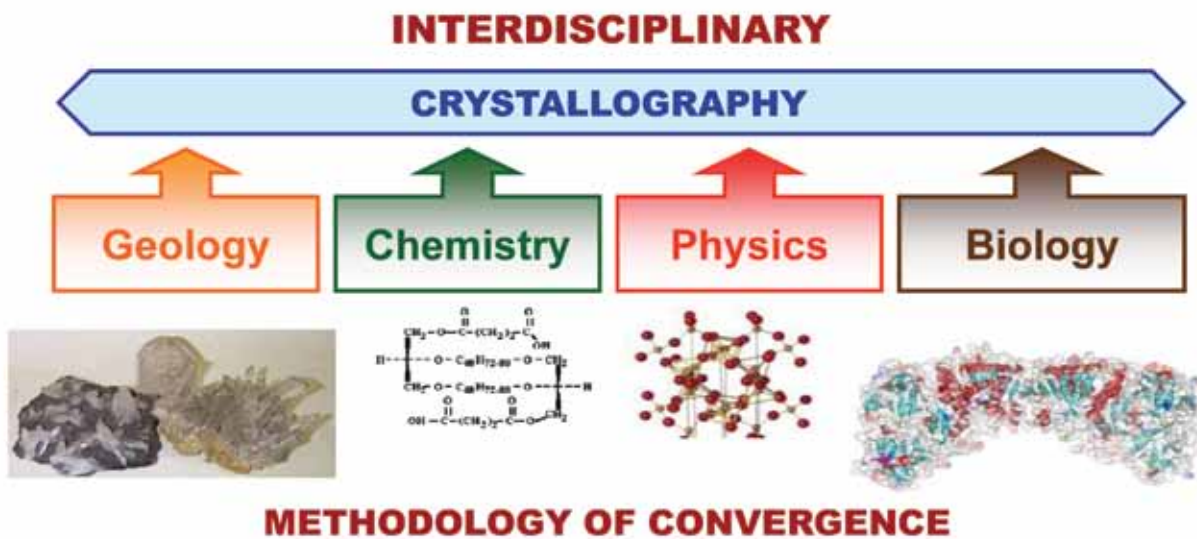
## CONVERGENCE OF SCIENCES AND TECHNOLOGIES



Необходимость перехода «от неживого к живому», от неорганических материалов к природным, биоорганическим дала толчок развитию нанобиотехнологий, которые стали основой для возникновения НБИК- конвергенции (Нано-Био-Инфо-Когно) наук и технологий. Дополненная социогуманитарными науками, эта аббревиатура превратилась в НБИКС- конвергенцию.

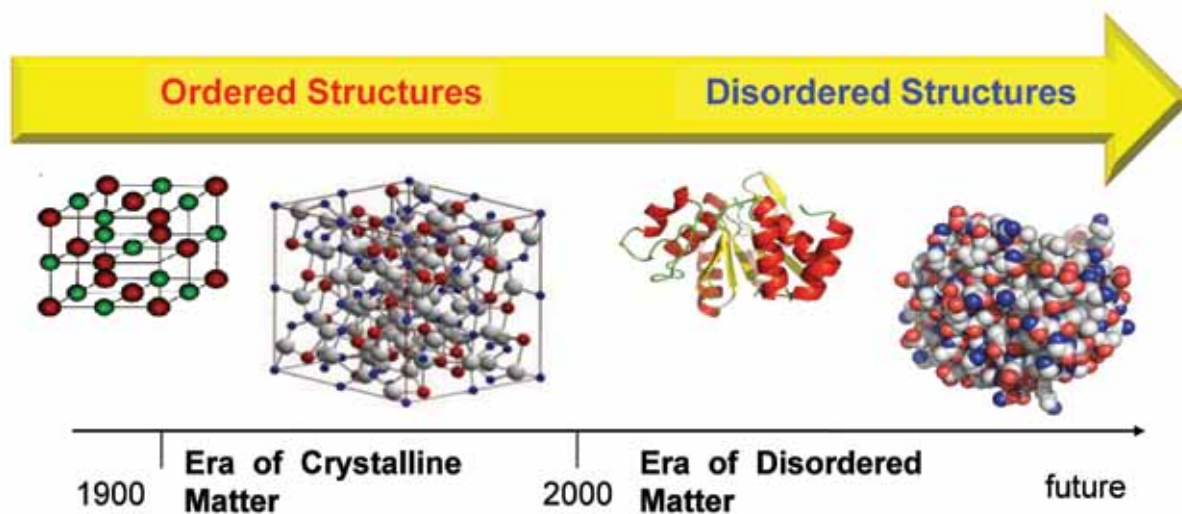


Крайне важен процесс соединения естественнонаучного и гуманитарного знания. Примером могут служить когнитивные науки, которые становятся естественнонаучной дисциплиной, происходит соединение (конвергенция) естественных и гуманитарных наук, превращение гуманитарного знания в технологии. Схожие процессы слияния гуманитарного и естественнонаучного знания происходят и в генетике.



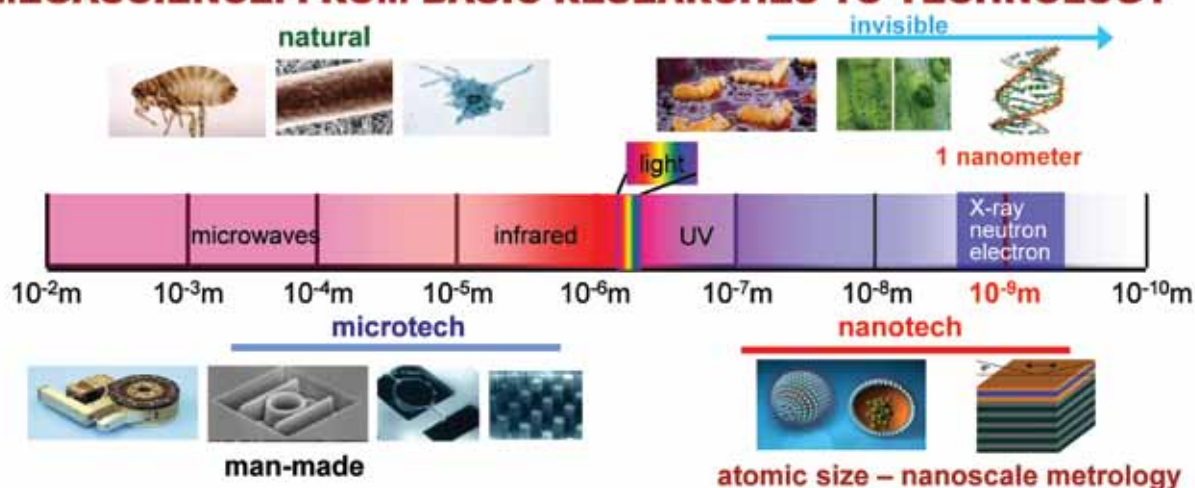
В настоящее время кристаллография становится междисциплинарной наукой, в которой не просто складываются, а переплетаются, взаимодополняют, конвергируют достижения химии, биологии, физики, геологии, что существенно повышает роль кристаллографической науки, которая становится методологией науки XXI в.



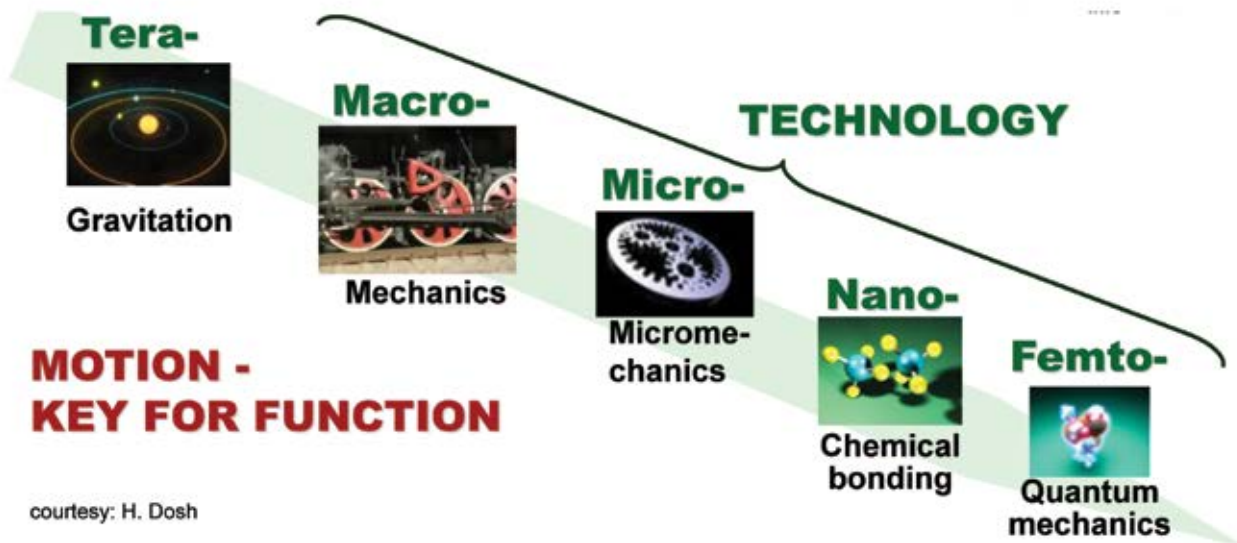


Первоначальное копирование природных структур и процессов привело к синтезу новых кристаллических соединений и, как следствие, к созданию промышленных технологий получения искусственных кристаллов. Затем началось бурное развитие методов структурного анализа, изучение структуры кристаллов и переход к изучению биоорганических объектов. Сегодня мы переходим от кристаллов к малоупорядоченным средам и биоорганическим системам, можем работать на микро- и наноуровне.

### MEGASCIENCE: FROM BASIC RESEARCHES TO TECHNOLOGY



Синхротронное излучение (высокоинтенсивное рентгеновское излучение от циклических ускорителей) благодаря своим уникальным свойствам стало мощным инструментом для исследований и технологий, в частности для диагностики различных материалов и структур.



Расширяющееся использование уникальных мегаустановок, в первую очередь мощных источников рентгеновских и нейтронных пучков-синхротронов, лазеров на свободных электронах, открывает широкие возможности не только по определению положения атомов в пространстве, но и позволяет изучать кинетику их движения с фемтосекундным временным разрешением, например, в процессе химических реакций.

### MEGA FACILITIES FOR CONVERGENT SCIENCE

Kurchatov Dedicated Synchrotron Radiation Source



**KSRS**



Neutron Research Center on the basis of reactor PIK



European X-ray Free Electron Laser X-FEL



Fourth generation Synchrotron Radiation Source **ISSI-4**

В 2009 году создан первый в мире центр конвергентных наук и технологий – Курчатовский НБИКС-центр, ориентированный на междисциплинарные исследования и разработки. Экспериментальной основой НБИКС-центра являются мегаустановки: специализированный источник синхротронного излучения КЦСИ, источник нейтронов на базе реактора ИР-8. Россия является ключевым партнером в глобальном международном проекте Европейского рентгеновского лазера на свободных электронах XFEL.

## Новые возможности рентгеновской акустооптики\*

Благов А.Е., Писаревский Ю.В., Просеков П.А., Таргонский А.В., Элиович Я.А., Ковальчук М.В.

Предложен и реализован метод измерения двухкристальных кривых дифракционного отражения (КДО) на основе акустического управления рентгеновским пучком. Метод позволяет проводить прецизионные структурные измерения с высоким разрешением по времени, механический поворот кристалла при этом не используется. Представлены рентгенооптические схемы, в которых образец остается неподвижным, а кривая дифракционного отражения измеряется с помощью перестраиваемого ультразвуковой волной кристалла, применяемого в качестве монохроматора или анализатора. Перестройка условий дифракции осуществляется созданием однородной ультразвуковой деформации параметра кристаллической решетки в области дифракции рентгеновского пучка. Переменная деформация приводит к изменению угла дифракции, что применено для изменения угла падения рентгеновского пучка на образец или же для анализа углового распределения дифрагированного исследуемым кристаллом рентгеновского излучения. Представлены результаты апробации новой схемы и проведены оценки ее возможностей.

**Ключевые слова:** рентгеновское излучение, дифракция, двухкристальная дифрактометрия, измерение кривых дифракционного отражения, кристаллография, акустические колебания в кристаллах, рентгеноакустические взаимодействия, дефектная структура, эксперименты с временным разрешением.

\*

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 04-02-08173-офи\_а, 06-02-08117-офи, 09-02-12239-офи\_м, 12-02-12076-офи\_м, 14-02-31451 мол\_а)

Исследования особенностей дифракции рентгеновского пучка на колеблющихся кристаллах активно проводятся, с 1931 г. [1] по настоящее время.

Как хорошо известно, для электромагнитных волн рентгеновского диапазона кристаллы представляют объемную дифракционную решетку и при выполнении известного условия Вульфа-Брэгга будет происходить дифракция рентгеновского пучка на кристаллической решетке.

Рентгеноакустические взаимодействия, приводящие к изменению параметров дифрагированного пучка (угол отражения, длина волны, сходимость), происходят вследствие изменений условий дифракции рентгеновских лучей при деформации кристаллической решетки упругой волной. Работы, проводимые с использованием взаимодействий рентгеновских и упругих волн в кристаллах, можно разделить на три направления.

Наибольшее научное развитие и практическое применение получило исследование с помощью рентгеновского излучения ультразвуковых колебаний и волн: изучение распределения амплитуд деформаций в резонаторах, исследование особенностей распространения поверхностных и объемных волн широко и успешно проводится с помощью рентгеновского излучения.

Второе направление – изучение особенностей физики рентгеноакустических взаимодействий, анализ влияния ультразвуковых волн с различными пространственными параметрами на распространение рент-



### БЛАГОВ

#### Александр Евгеньевич

кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Института кристаллографии имени А.В. Шубникова РАН.



### ПИСАРЕВСКИЙ

#### Юрий Владимирович

доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией Института кристаллографии имени А.В. Шубникова РАН.



### ТАРГОНСКИЙ

#### Антон Вадимович

младший научный сотрудник Института кристаллографии имени А.В. Шубникова РАН.



### ПРОСЕКОВ

#### Павел Андреевич

кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Института кристаллографии имени А.В. Шубникова РАН.



### ЭЛИОВИЧ

#### Яна Александровна

инженер Института кристаллографии имени А.В. Шубникова РАН.



### КОВАЛЬЧУК

#### Михаил Валентинович

член-корреспондент РАН, доктор физико-математических наук, директор НИЦ «Курчатовский институт».



геновского поля внутри кристалла. При этом было обнаружено несколько интересных эффектов, связанных с изменением интенсивности и углового распределения отраженного кристаллом пучка. Следует отметить обнаруженное явление рентгеноакустического резонанса [2], приводящего к подавлению аномального прохождения рентгеновских лучей (эффекта Бормана) при совпадении длины волны рентгеновского излучения с глубиной экстинкции.

Третье направление исследований, к которому относится настоящая работа, – использование особенностей рентгеноакустических взаимодействий для управления параметрами рентгеновского излучения с помощью ультразвука.

Рассматривая рентгеноакустические взаимодействия с точки зрения поиска механизмов управления рентгеновским, можно выделить две основные группы взаимодействия для разных соотношений между длиной упругой волны  $L$  и шириной области засветки кристалла рентгеновским пучком  $D$ .

I. Область высоких частот, когда  $D \gg L$ . При этом упругая волна образует сверхрешетку с периодом, равным длине волны ультразвука. Эта сверхрешетка приводит к образованию дополнительных рентгеновских дифракционных максимумов – сателлитов. Большая часть работ по рентгеноакустике посвящена именно этой области. Здесь долгое время основные усилия были направлены на реализацию модуляции интенсивности рентгеновского пучка (см., например, [3–5] и ссылки в них).

II. Область низких и средних частот, когда  $L \gg D$ . Отличительная особенность этой области заключается в создании неперриодической (однородной или градиентной) деформации кристаллической решетки по сечению (апертуре) рентгеновского пучка. Эта область осталась мало исследованной.

В настоящее время наиболее успешно продвинуты работы по управлению

интенсивностью рентгеновского пучка с помощью ультразвука. Большой цикл работ был посвящен модуляции интенсивности рентгеновского пучка коротковолновым ультразвуком.

В длинноволновой области ультразвуковых колебаний рентгеноакустические взаимодействия открывают принципиальные возможности применения длинноволнового ультразвука для управления угловым положением рентгеновского пучка, фокусировкой [5] и длиной волны. Такое управление, по аналогии с акустооптикой, может быть достигнуто путем однородного или градиентного изменения параметра кристаллической решетки по апертуре рентгеновского пучка вследствие механической деформации в кристалле.

Рентгенооптический кристалл, промодулированный длинноволновым ультразвуком, представляет собой динамический объект рентгеновской оптики, сочетающий в себе две важнейшие функции: способность формировать рентгеновский пучок и оперативно управлять его параметрами.

Результаты экспериментальных исследований однородной и градиентной деформации представлены на рис. 1, 2. Как следует из рисунков, однородная ультразвуковая деформация приводит к изменению углового положения дифрагированного пучка, а градиентная деформация меняет его расходимость.

За последние годы на основе проведенных исследований и при поддержке РФФИ были изучены возможности длинноволновых ультразвуковых колебаний в кристаллах, была разработана технология создания перестраиваемых (адаптивных) рентгенооптических элементов аналогов перестраиваемой

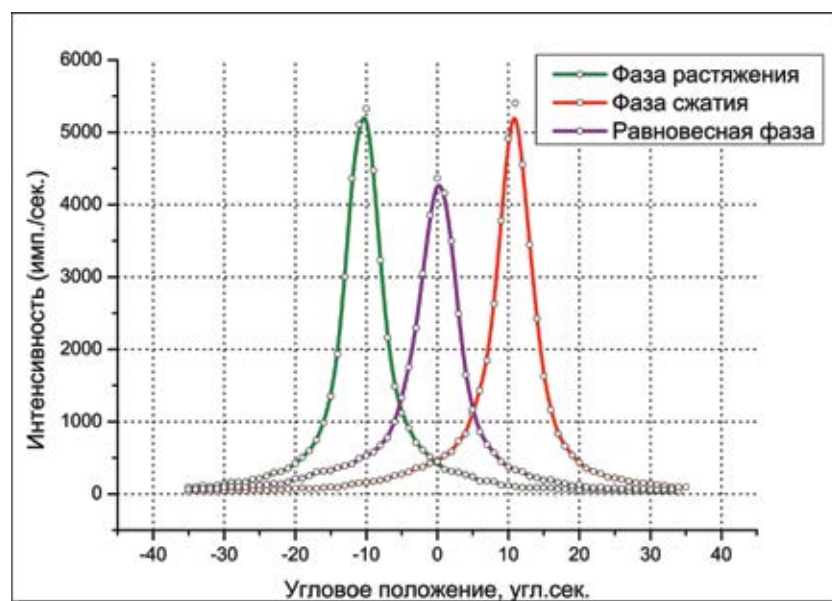


Рис. 1. Кривые дифракционного отражения, записанные для трех различных фаз колебаний с помощью стробоскопической техники регистрации КДО для кристалла с однородным распределением амплитуды деформации по пучку



ваемый монохроматор (рис. 3). Также на этой основе было реализовано быстрое сканирование (анализ) углового распределения рентгеновского пучка, дифрагированного образцом. Акустический кристалл в этом случае выполнял функцию анализатора (рис. 4).

Применение разработанного элемента рентгеновской акустооптики в качестве монохроматора и анализатора позволило исключить механический поворот кристаллов в процессе эксперимента и регистрировать угловую зависимость интенсивности дифракции при неподвижных элементах рентгенооптической схемы.

Отличительной особенностью данного метода является возможность проведения прецизионных измерений без использования сложных гониометрических систем, с высоким угловым разрешением и высоким разрешением по времени в условиях высокоинтенсивных рентгеновских пучков (синхротронное излучение, лазеры на свободных электронах).

На рис. 5, 6 приведены примеры кривых дифракционного отражения, измеренных акустическим методом с применением уникального рентгеноакустического дифрактометра, в сравнении с кривыми, измеренными традиционным способом. В первом случае измерена узкая диф-

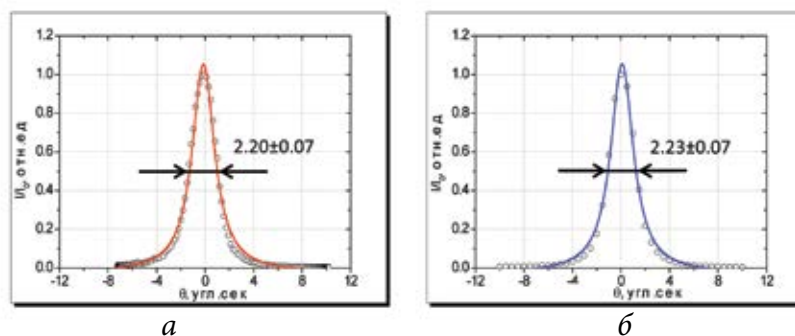


Рис. 5. Кривая дифракционного отражения  $\text{SiO}_2$  (220) а), измеренных акустическим методом, в сравнении кривой того же рефлекса  $\text{SiO}_2$ , измеренной традиционным способом б)

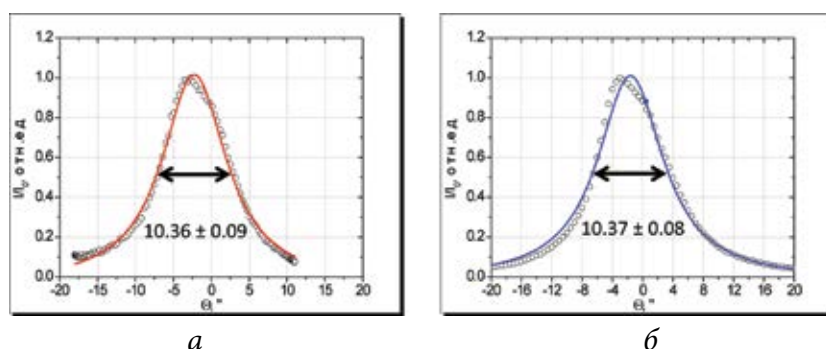


Рис. 6. Кривая дифракционного отражения  $\text{LiF}$  (200) а), измеренная акустическим методом, в сравнении кривой того же рефлекса  $\text{LiF}$ , измеренной традиционным способом б)

ракционная линия полушириной 2 угловые секунды, во втором случае измерена кривая дифракционного отражения, имеющая особенность в виде некоторой асимметрии пика.

Проведенные исследования и разработки легли в основу создания первого в мире рентгеновского дифрактометра с рентгеноакустическим управлением.

Рецензент – Пашаев Эльхан Мехралиевич

## Литература

1. Fox G.W., Carr H.P. The effect of piezoelectric oscillation on intensity of x-ray reflections from quartz. // Physical review. – Vol 37. June 15, 1931.
2. Энтин. И.Р. Эффект резонансного подавления ультразвуком аномального прохождения рентгеновских лучей. // Письма в ЖЭТФ. – 26, вып. 5. – С. 392-395. – 1977.
3. Zolotoyabko E., Quintana J.P. Control of synchrotron x-ray diffraction by means of standing acoustic waves. // Rev. Sci. Instrum. – 2004. – V. 75. – P. 699.
4. Ticoilou R., Roshchupkin D.V., Mathon O., Schelokov I.A., Brunel M., Ziegler E., Morawe C. High-Frequency X-ray Beam Chopper Based on Diffraction by Surface Acoustic Waves. // J. Synchrotron Rad. (1998). – 5. – PP. 1357–1362.
5. Навасардян М.А., Назарян Ю.Р. Мирзоян В.К. Модуляция дифрагированного рентгеновского излучения в низкочастотном диапазоне с целью передачи сигналов. // Изв. АН Арм. ССР. – Физика. – 1979. – Т. 14, в. 6. – С. 425-428.
6. Носик В.Л., Ковальчук М.В. Рентгеновские элементы, основанные на колеблющихся кристаллах. // Поверхность. – № 1 – 91-98 (2000).
7. Благов А.Е., Ковальчук М.В., Кон В.Г., Писаревский Ю.В. Динамическое изменение параметра решетки кристалла с помощью ультразвука в рентгенодифракционных экспериментах. // Кристаллография. – 51, вып. 5. – 2006. – С.1–6.
8. Благов А.Е., Ковальчук М.В., Кон В.Г., Лидер В.В., Писаревский Ю.В. Исследование возможностей управления рентгеновским пучком с помощью кристалла, подвергнутого длинноволновым ультразвуковым колебаниям. // ЖЭТФ. – 128, вып. 5(11). – 2005. – С. 893–903.
9. Благов А.Е., Ковальчук М.В., Писаревский Ю.В., Просеков П.А. «Управление градиентом деформации кристаллической решетки, созданным низкочастотным ультразвуком». – Кристаллография. – 2008. – Т. 53, № 3. – С. 411–415.
10. Ковальчук М.В., Таргонский А.В., Благов А.Е., Занавескина И.С., Писаревский Ю.В. Новый метод измерения кривых дифракционного отражения в рентгеновской дифрактометрии с помощью ультразвуковой модуляции параметра решетки // Кристаллография. – 56, вып. 5. – 2011. – С. 886-889.









наночастиц серебра, синтезируемых в оболочке полиэлектролитных капсул, с помощью изменения условий реакции серебряного зеркала [9, 10].

Реакцию серебряного зеркала проводили в суспензии коллоидных частиц карбоната кальция и полистирола, покрытых полиэлектролитными оболочками из полиаллиламина гидрохлорида и полистиролсульфоната натрия. Подробное описание используемой методики приведено в [9]. На оболочках капсул происходит адсорбция и восстановление ионов серебра (рис. 1а), а также адсорбция наночастиц, образовавшихся в объеме реакционной смеси. Размеры, количество и взаимное расположение наночастиц серебра на оболочке капсул определяются типом ядра, временем реакции, температурой реакционной смеси [9, 10]. В случае формирования полиэлектролитных оболочек на микросферолитах карбоната кальция, в отличие от оболочек на частицах полистирола, восстановление адсорбированных ионов серебра происходит и внутри пор ядер. В результате после растворения ядра оболочка капсулы представляет собой рыхлую полимерную систему – «губку» с наночастицами серебра внутри и на поверхности. При этом диаметр встроенных в оболочку наночастиц ограничен размером пор кальцийкарбонатного темплата. Использование в качестве ядер капсул гладких микрочастиц полистирола приводит к формированию плотной полиэлектролитной оболочки с наночастицами серебра на поверхности.

При увеличении времени реакции увеличивается количество наночастиц серебра на капсулах. При проведении реакции от 5 до 10 мин на полиэлектролитных оболочках, сформированных на частицах полистирола, наблюдалось увеличение площади покрытия поверхности наночастицами с 5 (рис. 1с, ф) до 30 % (рис. 1д, г) при незначительных изменениях их среднего размера. За 60 мин оболочка капсулы практически полностью покрывается слоем наночастиц серебра (рис. 1е, h). Повышение температуры реакционной смеси до 50°C приводит к существенному увели-

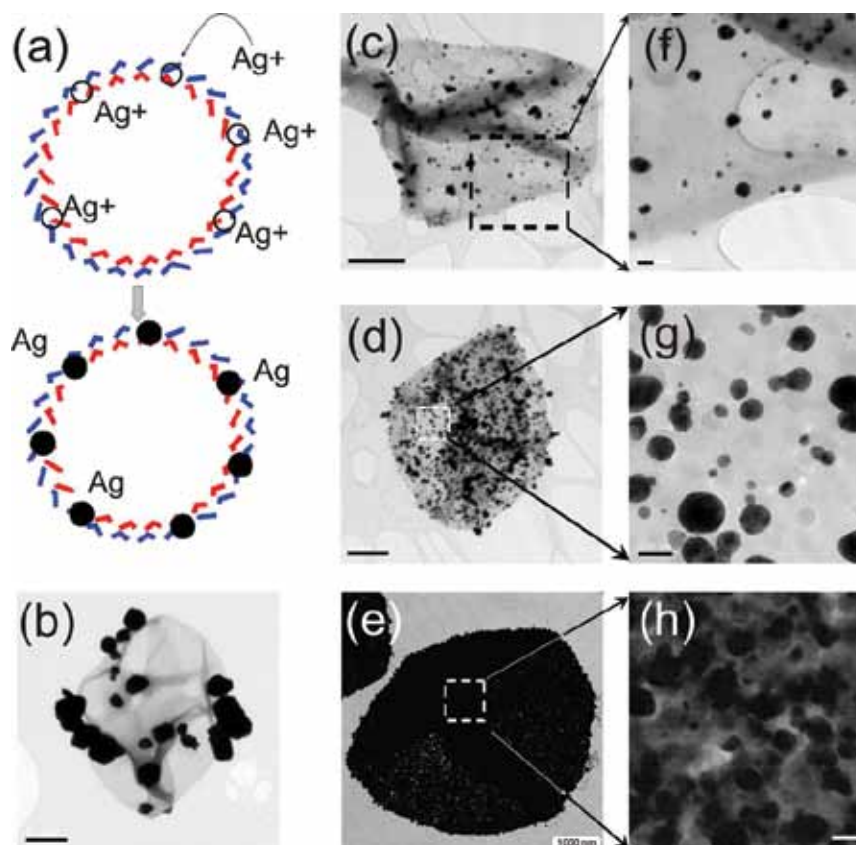


Рис. 1. а) Схема восстановления ионов серебра с формированием наночастиц металлического серебра непосредственно на оболочке полиэлектролитной капсулы. ПЭМ-изображения микрокапсул с наночастицами серебра, полученными б) при повышенной температуре: 50°C, время реакции 5 мин, с) – е) при комнатной температуре с различным временем проведения реакции: с) 5 мин, д) 10 мин, е) 60 мин. ф) – h) – увеличение в областях соответствующих ПЭМ-изображений. Метка шкалы на б) – е) соответствует 1 мкм, на ф) – h) – 100 нм

чению размеров частиц – до субмикронного диапазона (рис. 1б), и их десорбции с оболочки. Это связано с тем, что при повышении температуры снижается пересыщение раствора и процесс роста частиц начинает преобладать над зародышеобразованием.

Нанокompозитные капсулы с 10 и 30%-ной площадью покрытия поверхности наночастицами серебра подвергали воздействию лазера с длиной волны 532 нм и мощностью 100 мВт в течение 15 с. (плотность мощности лазерного излучения составляла  $\sim 10^7$  Вт/см<sup>2</sup>). Наблюдалось полное разрушение капсул под действием излучения.

Достигнутое управление параметрами системы наночастиц серебра с помощью изменения условий реакции серебряного зеркала позволяет регулировать ее оптические свойства и, соответственно, может повысить эффективность дистанционного воздействия лазерного излучения для локального или полного разрушения оболочек нанокompозитных капсул с целью высвобождения закапсулированного материала.

#### Получение магнитных наночастиц непосредственно на полиэлектролитных капсулах

Благодаря взаимному отталкиванию заряженных наночастиц их адсорбция из предварительно синте-





ный характер, что является важным условием использования системы для доставки лекарств.

Таким образом, в результате выполнения проектов были разработаны способы синтеза *in situ* наночастиц серебра и оксидов железа на оболочках полиэлектролитных капсул. Показано, что для обеспечения вскрытия полиэлектролитных микрокапсул под действием лазерного излучения целесообразно включать в состав их оболочки плазмонно-резонансные наночастицы с помощью реакции серебряного зеркала. При этом параметры системы наночастиц серебра, а следовательно ее оптические свойства, определяются типом ядра капсулы, временем реакции, температурой реакционной смеси. *In situ*-синтез магнитных наночастиц методом химической конденсации двух- и трехвалентного железа придает магнитные свойства полиэлектролитным капсулам – потенциальным средствам доставки лекарственных веществ. Относительная простота и эффективность предложенных способов модификации капсул, сравнительно низкие темпера-

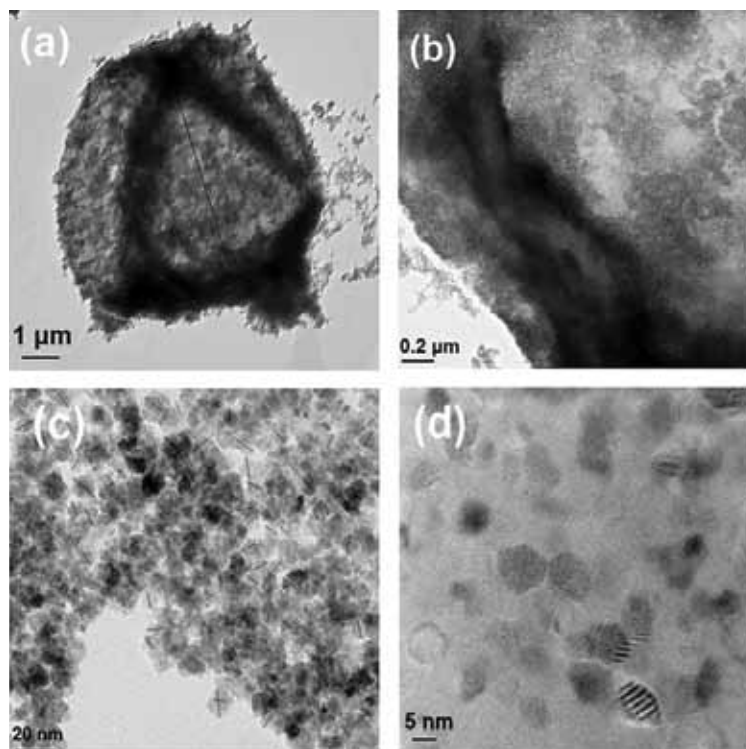


Рис. 3. ПЭМ-изображения а), б) нанокомпозитных микрокапсул и в), д) наночастиц магнетита, полученных в результате проведения синтеза *in situ*

туры синтеза и отсутствие токсичных соединений определяют перспективность этого направления для разработки новых средств доставки лекарств.

Рецензент – Горин Дмитрий Александрович

## Литература

1. Donath E., Sukhorukov G.B., Caruso F., Davis S.A., Mohwald H. Novel hollow polymer shells by colloid-templated assembly of polyelectrolytes // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 1998. – V. 37. – P. 2202–2205.
2. Peyratout C.S., Dahme L. Tailor-made polyelectrolyte microcapsules: from multilayers to smart containers // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2004. – V. 43. – P. 3762–3783.
3. Antipov A., Shchukin D., Fedutik Y., Zhanaveskina I., Klechkovskaya V., Sukhorukov G., Mohwald H. Urease-catalyzed carbonate precipitation inside the restricted volume of polyelectrolyte capsules // *Macromol. Rapid Commun.* – 2003. – V. 24. – P. 274–277.
4. De Cock L.J., De Koker S., De Geest B.G., Grooten J., Vervaeck C., Remon J.P., Sukhorukov G.B., Antipina M.N. Polymeric multilayer capsules in drug delivery // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2010. – V. 49. – P. 6954–6973.
5. De Geest B.G., Sanders N.N., Sukhorukov G.B., Demeester J., De Smedt S.C. Release mechanisms for polyelectrolyte capsules // *Chem. Soc. Rev.* – 2007. – V. 36. – P. 636–649.
6. Букреева Т.В., Парахонский Б.В., Скиртач А.Г., Суша А.С., Сухоруков Г.Б. Получение полиэлектролитных капсул с наночастицами серебра и золота в оболочке и дистанционное разрушение таких капсул воздействием лазерного излучения // *Кристаллография.* – 2006. – Т. 51, № 5. – С. 920–926.
7. Antipov A.A., Sukhorukov G.B., Fedutik Y.A., Hartmann J., Giersig M., Mohwald H. Fabrication of a novel type of metallized colloids and hollow capsules // *Langmuir.* – 2002. – V. 18. – P. 6687–6693.
8. Yin Y., Li Z., Zhong Z., Gates B., Xia Y., Venkateswaran S. Synthesis and characterization of stable aqueous dispersions of silver nanoparticles through the Tollens process // *J. Mat. Chem.* – 2002. – V. 12. – P. 522–527.
9. Букреева Т.В., Марченко И.В., Парахонский Б.В., Григорьев Ю.В. Формирование наночастиц серебра на оболочках полиэлектролитных капсул с помощью реакции серебряного зеркала // *Коллоидный журнал.* – 2009. – Т. 71, № 5. – С. 592–598.
10. Parakhonsky B.V., Bedard M., Bukreeva T.V., Sukhorukov G.B., Mohwald H., Skirtach A.G. Nanoparticles on polyelectrolytes at low concentration: controlling concentration and size // *J. Phys. Chem. C.* – 2010. – V. 114. – P. 1996–2002.
11. Shchukin D.G., Sukhorukov G.B., Mohwald H. Smart inorganic/organic nanocomposite hollow microcapsules // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2003. – V. 42. – P. 4472–4475.
12. Nakamura M., Katagiri K., Koumoto K. Preparation of hybrid hollow capsules formed with Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and polyelectrolytes via the layer-by-layer assembly and the aqueous solution process // *J. Colloid Interface Sci.* – 2010. – V. 341. – P. 64–68.
13. Elmore W. C. Ferromagnetic colloid for studying magnetic structures // *Phys. Rev.* – 1938. – V. 54. – P. 309–310.
14. Sukhorukov G.B., Volodkin D.V., Gunther A., Petrov A.I., Shenoy D.B., Mohwald H. Porous calcium carbonate microparticles as templates for encapsulation of bioactive compounds // *J. Mater. Chem.* – 2004. – V. 14. – P. 2073–2081.
15. Букреева Т.В., Орлова О.А., Сульянов С.Н., Григорьев Ю.В., Дороватовский П.В. Новый способ модификации оболочек полиэлектролитных капсул наночастицами магнетита // *Кристаллография.* – 2011. – Т. 56, № 5. – С. 940–943.
16. Lyubutin I.S., Starchikov S.S., Bukreeva T.V., Lysenko I.A., Sulyanov S.N., Korotkov N.Yu., Rumyantseva S.S., Marchenko I.V., Funtov K.O., Vasiliev A.L. *In situ* synthesis and characterization of magnetic nanoparticles in shells of biodegradable polyelectrolyte microcapsules // *Mater. Sci. Eng. C.* – 2014. – In press.





## Особенности образования неоднородностей состава кристаллов, выращиваемых из растворов\*

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

В статье рассматриваются механизмы образования зонарной неоднородности при различных механизмах послойного роста кристаллов: дислокационно-спиральном и двумерного зародышеобразования. На основе рентгенотопографических исследований широкого круга кристаллов установлены новые закономерности образования примесных неоднородностей. Обнаружен новый механизм образования зонарной неоднородности, связанный с изменением захвата примесей при изменении наклона вицинального холмика. Обнаружена зависимость интенсивности полос, возникающих при движении макроступеней, от их высоты. Сформулированы характерные особенности зонарной неоднородности морфологического типа: разрывность полос на границах и внутри секторов роста, резкие границы между полосами. Показано, что вицинальная секториальность определяет неоднородность между секторами роста граней одной простой формы и влияет на неоднородность между секторами роста граней разных простых форм. Показано, что при росте кристалла по механизму двумерного зарождения зонарная неоднородность носит кинетический характер (полосы непрерывны вдоль всей поверхности кристалла).

**Ключевые слова:** послойный рост кристаллов, дислокационный механизм роста, двумерное зародышеобразование, рентгеновская топография, движение макроступеней, зонарная неоднородность, вицинальная секториальность.

\* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 96-03-33316-а, 00-02-17557-а, 05-02-17301-а, 10-02-01303-а, 11-02-12120-офи-м-2011.)

Кристаллы, выращиваемые из различного рода растворов, как правило, имеют огранку, и это говорит о том, что их рост осуществлялся за счет движения ступеней, то есть, по послойному механизму. При обсуждении процессов образования дефектов при послойном росте часто используют представления, развитые для самого изученного класса кристаллов – полупроводников, выращиваемых из расплава, где рост, как правило, происходит по нормальному механизму. Так, например, в качестве причин образования дислокаций обычно указывают упругие напряжения, а причинами образования зонарной (полосчатой) неоднородности считаются колебания температуры, пересыщения (переохлаждения), либо скорости роста [1]. Эти представления учитывают колебания скорости роста грани как целого, без учета особенностей ее морфологии и дефектной структуры кристалла.

Между тем, природа ростовых процессов и условия, при которых происходят нормальный и послойный рост, существенно отличаются друг от друга. Это приводит к существенным отличиям в механизмах дефектообразования в указанных случаях. Решающее значение в образовании дефектов (в том числе, неоднородностей состава) при послойном росте кристаллов начинают играть процессы, связанные с особенностями движения, взаимодействия и распределения по поверхности ростовых ступеней. Можно полагать, что механизмы образования неоднородностей состава будут в значительной степени зависеть также от того, какой именно механизм послойного роста реализуется: дислокационно-спиральный, когда источниками ростовых ступеней являются дислокации, имеющие винтовую компоненту, либо механизм спонтанного образования двумерных зародышей (механизм двумерного зарождения). Таким образом, при изучении механизмов возникновения неоднородностей при послойном росте кристаллов необходимо учитывать процессы, происходящие на поверхности, то есть, характер морфологии и ее изменения.

Как известно, при нормальном механизме, который реализуется при росте из расплава, полосы зо-



**ВОЛОШИН**

**Алексей Эдуардович**

кандидат физико-математических наук, заместитель директора Института кристаллографии имени А.В.Шубникова РАН.



**РУДНЕВА**

**Елена Борисовна**

кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник Института кристаллографии имени А.В.Шубникова РАН.



**МАНОМЕНОВА**

**Вера Львовна**

кандидат химических наук, научный сотрудник Института кристаллографии имени А.В.Шубникова РАН.



чины неоднородности от высоты макроступени.

Для количественного анализа влияния условий роста на интенсивность образующейся зонарности мы провели рентгенопографическое исследование кристалла, рост которого контролировался *in situ* методом лазерной интерферометрии [8]. По результатам эксперимента была построена зависимость вариаций параметра решетки (величины неоднородности) от наклона вицинального холмика, которая носит однозначный монотонный характер, при том что зависимость наклона от пересыщения немонотонна (рис. 1). Это говорит о том, что существует еще один механизм образования зонарности при дислокационно-спиральном механизме роста, связанный с изменением наклона вицинальных холмиков.

Таким образом, можно сформулировать следующие механизмы образования зонарности при дислокационно-спиральном росте:

- конкуренция холмиков,
- изменение наклона холмика,
- движение макроступеней.

Все эти механизмы связаны с морфологией поверхности, поэтому такую зонарность будем называть морфологической. Поскольку морфология граней индивидуальна, то и зонарность в каждом секторе роста также индивидуальна. Поэтому полосы терпят разрыв на границах секторов, а зачастую – и внутри них (рис. 2). Этот признак имеет большое значение для идентификации механизма роста кристалла.

Мы также впервые исследовали вопрос образования зонарности при другом механизме послойного роста – двумерном зарождении, когда на гранях нет четко выраженных центров роста. Объектом исследования был кристалл тетрагонального лизоцима. Дело в том, что для неорганических

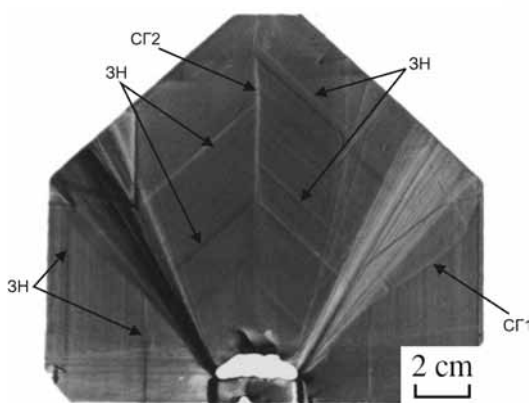


Рис. 2. Зонарность и секториальность кристалла KDP (CG – секториальные границы, ЗН – полосы зонарной неоднородности)

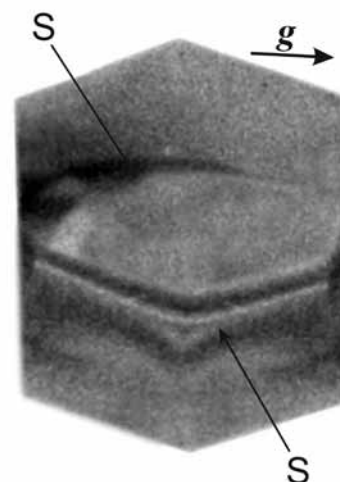


Рис. 3. Рентгеновская топограмма кристалла тетрагонального лизоцима

кристаллов двумерное зарождение реализовать не просто – для этого требуется очень высокое пересыщение, не меньше 20%. В то же время такой механизм является обычным для кристаллов белков, которые растут при пересыщениях несколько сотен процентов.

Использовалась та же схема, что и в предыдущем случае, то есть рост кристалла под интерферометром с последующей съемкой рентгеновских топограмм на источнике синхротронного излучения в НИЦ «Курчатовский институт» [9]. Интерферограммы поверхности и измеренная кинетическая кривая подтвердили, что рост действительно проходил по механизму двумерного зарождения. На представленной на рис. 3 топограмме видно, что при изменении пересыщения в кристалле образовалась полоса роста, которая непрерывна вдоль всего периметра кристалла, то есть, относится к кинетическому типу, что понятно, поскольку в данном случае захват примеси определяется скоростью образования и разрастания зародышей, а эти параметры меняются для всех граней одновременно при изменении пересыщения.

Нами также впервые был рассмотрен вопрос о взаимной связи различных видов неоднородности.

Природа секториальной неоднородности – то есть, разница в содержании примесей между секторами роста разных граней понятна, когда речь идет о гранях разных простых форм, которые имеют различное атомное строение и могут по-разному захватывать примесь. Но грани одной простой формы связаны элементами симметрии, а значит, имеют одинаковое атомное строение и примесь должны захватывать сходным образом. Тем не менее, зачастую и между секторами роста таких граней наблюдается разница параметров решетки (см. CG2 на рис. 2, а также работу [10]).

Объяснение этому факту позволяет дать приведенная на рис. 4 карта вариаций параметра решетки z-срезы кристалла KDP, полученная методом количественной плоскостной топографии [4], на которой хорошо



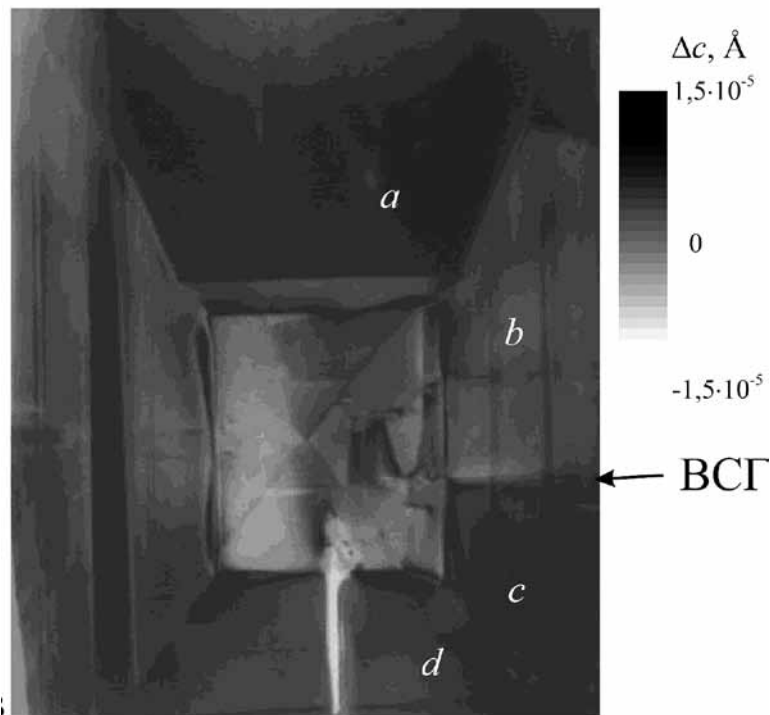


Рис. 4. Секториальная и вициально-секториальная неоднородность в кристалле KDP: карта вариаций параметра решетки. BCG – вициально-секториальная граница. Участки a и b образованы вициальными секторами разных типов, а участки c и d – вициальными секторами одного типа

видно, что на границах секторов роста граней призмы разница параметров решетки имеется лишь там, где контактируют полосы роста, образованные вициальными секторами разных типов, и отсутствует там, где эти полосы образованы секторами одного типа. То есть, в данном случае секториальная неоднородность полностью определяется неоднородностью вициально-секториальной. Будем называть такой вид неоднородности секториальностью второго рода. Соответственно, под секториальностью первого рода будем понимать различие в захвате примесей, обусловленное различным атомным строением граней. При этом разница между секторами роста граней разных простых форм является суммой секториальности первого и второго рода, то есть, и в этом случае вициальная секториальность влияет на секториальную неоднородность.

Однако возможна и обратная связь. Поскольку теорема Вульфа справедлива и в двумерном случае, ориентация торцов ростовых ступеней должна совпадать с ориентацией смежных граней, а значит, они должны

иметь сходное атомное строение и захватывать примесь сходным образом. Ступени сильно подвержены влиянию кинетических факторов и их ориентация может отклоняться от кристаллографической, но в целом это правило должно выполняться. Проявляться это должно следующим образом: в кристалле секториальность и зонарность будут одновременно либо не выявляться, либо выявляться, и иметь примерно одинаковую интенсивность.

Это закономерности были проверены нами на ряде кристаллов простых и сложных сульфатов Ni, Co и Cu [11–16].

Сделанные выводы также подтверждают данные литературы по 12 кристаллам: секториальность и зонарность имеют качественно близкую интенсивность, либо отсутствуют [17–27]. Таким образом, сделанные выводы подтверждаются на достаточно большом количестве разных кристаллов.

### Выводы

Установлены основные механизмы образования примесных неоднородностей при послойном росте кристаллов. Показано, что при росте кристаллов из растворов зонарная неоднородность обусловлена процессами изменения морфологии растущих граней. Показано различие в характере зонарной неоднородности, образующейся в неорганических и биоорганических кристаллах. Впервые показана взаимная связь и взаимная обусловленность всех видов неоднородности при росте кристаллов по дислокационно-спиральному механизму.

Рецензент –

Рашкович Леонид Николаевич

### Литература

1. Чернов А.А., Гиваргизов Е.И., Багдасаров Х.С. и др. Современная кристаллография: В 4 т. Т. 3. – М.: Наука, 1980. – 407 с.
2. Смольский И.Л., Чернов А.А., Кузнецов Ю.Г., Парвов В.Ф., Рожанский В.Н. Вициальная секториальность и ее связь с кинетикой роста кристаллов ADP // ДАН СССР. – 1984. – Т. 278, № 2. – С. 358–361.
3. Смольский И.Л., Чернов А.А., Кузнецов Ю.Г., Парвов В.Ф., Рожанский В.Н. Вициальная секториальность в секторах роста граней (101) кристаллов ADP // Кристаллография. – 1985. – Т. 30, № 5. – С. 971–979.
4. Smol'sky I.L., Voloshin A.E., Zaitseva N.P. et al. X-ray topographic study of striation formation in layer growth of crystals from solutions. Philosophical Transactions of the Royal Society of London. – A. – 1999. – Vol. 357, no. 1761. – PP. 2631–2649.





## Пленки Ленгмюра-Блоджетт – материалы нанотехнологий настоящего и будущего\*

Клечковская В.В., Фейгин Л.А.

Настоящее и будущее нанотехнологий тесно связано с успехами химического синтеза полимерных материалов, физические свойства которых могут быть широко модифицированы прививкой к основной полимерной цепи различных боковых групп. Технология Ленгмюра-Блоджетт позволяет создавать конденсированные упорядоченные мономолекулярные слои полимеров и управлять их структурой, а также конструировать мультислойные пленки и создавать композиты с включениями наночастиц. Представлены результаты исследований структуры ленгмюровских монослоев и мультислойных пленок гребнеобразных полимеров: преполимеров полиимидов – длинноцепных алкиламмониевых солей и эфира полиаминокислоты, соответствующих им полиимидов и сложнозамещенных эфиров целлюлозы. Были выявлены и обобщены закономерности формирования их надмолекулярной структуры на всех этапах от самоорганизации молекул в растворах (в зависимости от свойств растворителя), влияния количества гидрофобных групп на устойчивость и упорядоченность ленгмюровских монослоев, до споса переноса монослоя с поверхности воды на подложку (горизонтальным или вертикальным осаждением).

Представлены также результаты исследования эпитаксиального роста полупроводниковых наночастиц сульфидов Pb, Cd, Zn (имеющих близкие параметры кристаллических решеток, но различную пространственную координацию атомов) под упорядоченным монослоем стеариновой, бегеновой и арахидиновой кислот соответственно. Выявлены характерные морфологические и структурные особенности: нанокристаллы PbS, CdS при росте на конденсированном монослое ориентируются разными кристаллографическими плоскостями параллельно поверхности монослоя, а нанокристаллы ZnS зарождаются в кубической и гексагональной форме. Впервые был обнаружен кристаллографический фазовый переход в монослое бегеновой кислоты, обусловленный упругим взаимодействием на границе раздела при эпитаксиальном росте нанокристаллов CdS.

Представлены результаты использования мультислойных ЛБ пленок солей жирных кислот свинца на твердой подложке в качестве своеобразных нанореакторов для создания композитов с включениями полупроводниковых наночастиц сульфидов в результате гетерогенных химических реакций. Показана зависимость размера и локализации образующихся наночастиц PbS от первоначальной микроструктуры ЛБ пленки.

Рассмотрен структурный механизм самоорганизации аксиальных текстур нанокристаллов сульфидов металлов из водной субфазы под конденсированным ленгмюровским монослоем из молекул жирных кислот с учетом существования на поверхности водной субфазы тонкого структурированного поверхностного слоя воды.

**Ключевые слова:** пленки Ленгмюра-Блоджетт, полимеры, эпитаксиальный рост нанокристаллов, наноконкомпозиты, структура поверхностного слоя воды.

★

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 96-03-32819, 98-02-16704, 98-03-33427, 01-03-33158, 05-03-33194, 07-02-00817)

### Введение

В последнее время быстро развиваются исследования и практические работы в области наноматериалов и наноиндустрии. Широко используются тонкие и ультратонкие пленки, в том числе, полимерные, а также ведется разработка принципиально новых материалов на основе поли-

мерных соединений и наночастиц. При этом быстрое развитие технологий, оперирующих с объектами, имеющими наноразмерную организацию, связано с необходимостью развития методов структурной характеристики вещества на атомном и надатомном уровне разрешения.

Во второй половине прошлого века в физике и науке о материалах началась эра тонкопленочной твердотельной микроэлектроники. В это же время



#### КЛЕЧКОВСКАЯ

**Вера Всеволодовна**  
профессор, доктор физико-математических наук, заведующая лабораторией Института Кристаллографии имени А.В.Шубникова РАН.



#### ФЕЙГИН

##### Лев Абрамович

профессор, доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник лаборатории биоорганических структур, Институт кристаллографии имени А.В. Шубникова РАН.



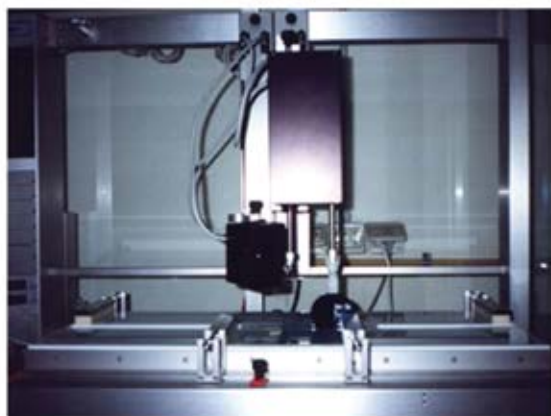
в химии полимеров наблюдалась настоящая «революция», сопровождавшаяся синтезом новых соединений, с разнообразными физическими свойствами. Так родилась идея создания устройств молекулярной электроники.

Для получения тонких пленок из органических молекул и полимеров очень привлекательной оказалась технология Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ), основы которой были разработаны еще в 30-е гг. прошлого века. Суть метода Ленгмюра-Блоджетт состоит в следующем: раствор органических молекул в легко испаряемом растворителе наносится на поверхность воды, ограниченную подвижными барьерами, с помощью которых затем формируется организованный конденсированный монослой. Образованный монослой можно разными способами перенести на твердые подложки, собирая последовательным переносом одно- и многослойные пленки из одного

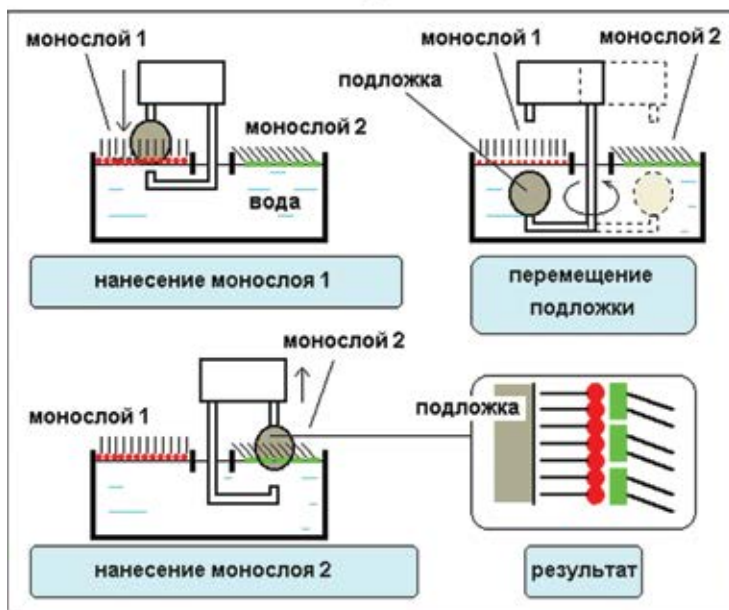
или различных химических соединений (рис. 1). Развитие этой технологии обещает успех в ряде областей, в частности, в молекулярной электронике. Применение технологии Ленгмюра-Блоджетт экономически выгодно, поскольку нет необходимости в высоком вакууме, нет больших энергозатрат и других дорогостоящих факторов, сопутствующих созданию твердотельных гетероструктур методами молекулярно-лучевой эпитаксии. Благодаря разнообразию свойств синтезируемых органических соединений, такие пленки могут найти применение не только в элементах молекулярной электроники, но в сенсорных, мембранных и других устройствах.

Сложность строения реальных ЛБ объектов приводит к необходимости применения при структурных исследованиях различных взаимодополняющих методов исследования. Среди них одна из важнейших групп основана на дифракционном подходе. В качестве излучения используют потоки квантов и частиц, имеющих длину волны, сравнимую с межатомными расстояниями – это рентгеновские лучи и синхротронное излучение рентгеновского диапазона, тепловые нейтроны, электроны. Данная группа дополняется методами малоуглового рентгеновского и нейтронного рассеяния, электронной и атомно-силовой микроскопией. Институт кристаллографии им. А.В.Шубникова РАН (ИКРАН) в своем арсенале имеет практически все перечисленные методы исследования.

В 90-х гг. XX в. в ИКРАН начали проводить пилотные работы по получению и исследованию структуры ЛБ пленок. Сначала изучали структуру на «классических» объектах – амфифильных молекулах солей жирных кислот методами стоячих рентгеновских волн и флуоресценции в области полного внешнего отражения и рентгеновской рефлектометрии [1–3]. Затем в Институте применили к исследованию ЛБ пленок метод дифракции электронов высокого



а



б

Рис. 1. а) Установка для нанесения пленок методами Ленгмюра-Блоджетт. б) возможные способы осаждения монослоев из различных веществ в двухкамерной ванне

разрешения, позволяющий получать трехмерную дифракционную информацию о структуре [4]. На рис. 2а приведена электронограмма типа «косой» текстуры от ЛБ пленки стеарата свинца. По этому дифракционному массиву впервые удалось провести полное структурное определение (установить симметрию и параметры элементарной ячейки, пространственную группу, координаты атомов), что внесло ясность в структуру мультислойной пленки  $PbSt_2$ . Таким образом, впервые были выявлены кристаллохимические закономерности формирования структуры пленок солей жирных кислот на последовательных этапах переноса монослоев с поверхности воды [5, 6].

Освоение методики получения организованных монослоев различных соединений на поверхности воды, наличие комплекса необходимых дифракционных методов для изучения структуры ЛБ пленок и их успешная апробация послужили заделом для подачи последовательной серии грантов по получению и исследованию супрамолекулярной структуры пленок Ленгмюра-Блоджетт различных полимеров. Особое внимание было обращено на способы формирования и структурные особенности нанокомпозитов на основе ЛБ пленок и наночастиц сульфидов. Эти исследования были поддержаны Российским Фондом Фундаментальных исследований (96-03-32819, 98-02-16704, 98-03-33427, 01-03-33158, 05-03-33194, 07-02-00817).

Часть работ проводилась в тесном сотрудничестве с коллегами из Института высокомолекулярных соединений РАН, которые синтезировали полимеры и участвовали в обсуждении результатов структурных исследований. Используя накопленные нами результаты структурных исследований, совместно с коллегами из Института физической химии и электрохимии имени А.Н.Фрумкина РАН, мы проанализировали механизмы самоорганизации ленгмюровских слоев и на-

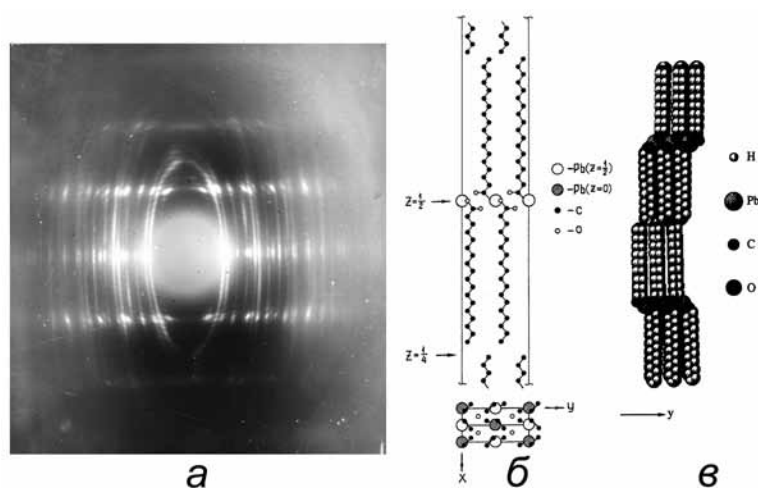


Рис. 2. а) Электронограмма типа «косой» текстуры от 20 слоев  $PbSt_2$ , б) проекция структуры на плоскости XY и XZ, в) модель расположения молекул вдоль оси при последовательном нанесении монослоев на подложку вертикальным лифтом

нокомпозитов на их основе с учетом структурной организации поверхностного слоя воды.

### Особенности формирования ЛБ пленок из растворов гребнеобразных полимеров

Использование ЛБ метода для получения ультратонких наноразмерных по толщине пленок из полимерных материалов, термически и химически стабильных к внешним воздействиям, значительно расширяет их применение в таких областях как современные мембранные технологии, микро-, нано- и оптоэлектроника и др. Введение в основную или боковую цепь полимера различных заместителей позволяет изменять и в широких пределах варьировать фоточувствительные, нелинейные оптические и электрические свойства исходного полимера. Объектами исследования были выбраны преполимеры полиимидов – длинноцепные алкиламмониевые соли и эфир полиамидокислоты, соответствующие им полиимиды и сложнозамещенные эфиры целлюлозы: ацетомиристинаты, ацетовалераты, пивалинаты. Нами было показано, что процессы самоорганизации преполимеров полиимидов в разбавленных растворах зависят от качества растворителя, что первичное упорядочение, возникающее в растворе, во многом может определять структуру и физико-химические свойства полимерного ЛБ материала.

Обнаружено [7–9], что при перенесении монослоя на подложку вертикальным лифтом (когда каждый следующий слой формируется на границе вода-монослой) возможно «подстраивание» структур плавающего, имеющего некоторую степень свободы монослоя с уже зафиксированным на подложке. Так, в случае преполимера эфира ПАК ПМ-С16 при переносе монослоев с поверхности субфазы происходит образование двумерных фрагментов кристаллических





соединений представляет собой идеальную модельную ориентирующую подложку. Его структура может быть легко модифицирована и детально охарактеризована.

Нами исследовались разные эпитаксиальные пары (сульфид свинца-стеариновая кислота, сульфид кадмия-бегеновая кислота и т.д.) с помощью дифракции электронов и электронной микроскопии, что позволило выявить влияние размерного и стереохимического факторов на взаимную ориентацию нанокристаллов и подложки. Для изучения строения границы раздела органический слой-кристалл использовали метод стоячей рентгеновской волны, позволяющий определить присутствие и локализацию того или иного атома на границе раздела.

Ориентирующая подложка (ленгмюровский монослой) создается на поверхности водного раствора (непосредственно перед выращиванием). Это позволило нам целенаправленно изменить условия роста нанокристаллов и состояние поверхности, на которой происходит гетерогенное зарождение. Для выявления влияния размерного и стереохимического факторов на появление той или иной ориентации кристалла на данной подложке были выбраны кристаллы сульфидов, которые имеют близкие параметры решетки, но различную пространственную координацию атомов. Были выявлены характерные морфологические и структурные особенности выращенных таким образом кристаллов. На рис. 6 можно видеть, что нанокристаллы PbS, CdS при росте на конденсированном монослое жирных кислот ориентируются разными плоскостями параллельно поверхности монослоя, а кристаллы ZnS зарождаются как в кубической, так и в гексагональной форме.

В ходе исследований было обнаружено, что при эпитаксиальном росте неорганических кристаллов под ленгмюровским монослоем жирной кислоты (стеариновой, бегеновой, арахиновой) взаимодействие на гра-

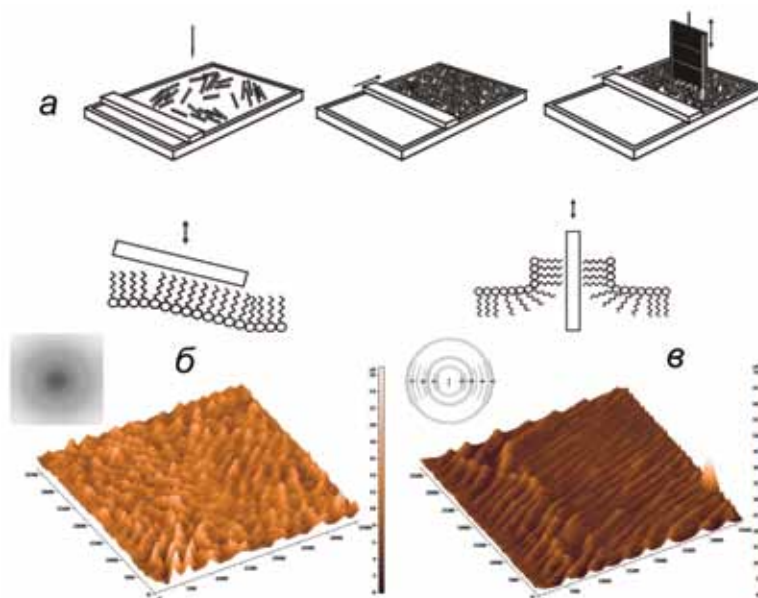


Рис. 5. (а) Схемы, иллюстрирующие возникновение принудительной ориентации при переносе монослоев жесткоцепных полимеров на подложки методом вертикального лифта. Топографическое АСМ изображение поверхности пленки ацетиоцеллюлозы, осажденной методами (б) горизонтального и (в) вертикального лифта. Области сканирования 3600x3600 нм<sup>2</sup>, деление по XY – 500 нм, по Z – 100 нм

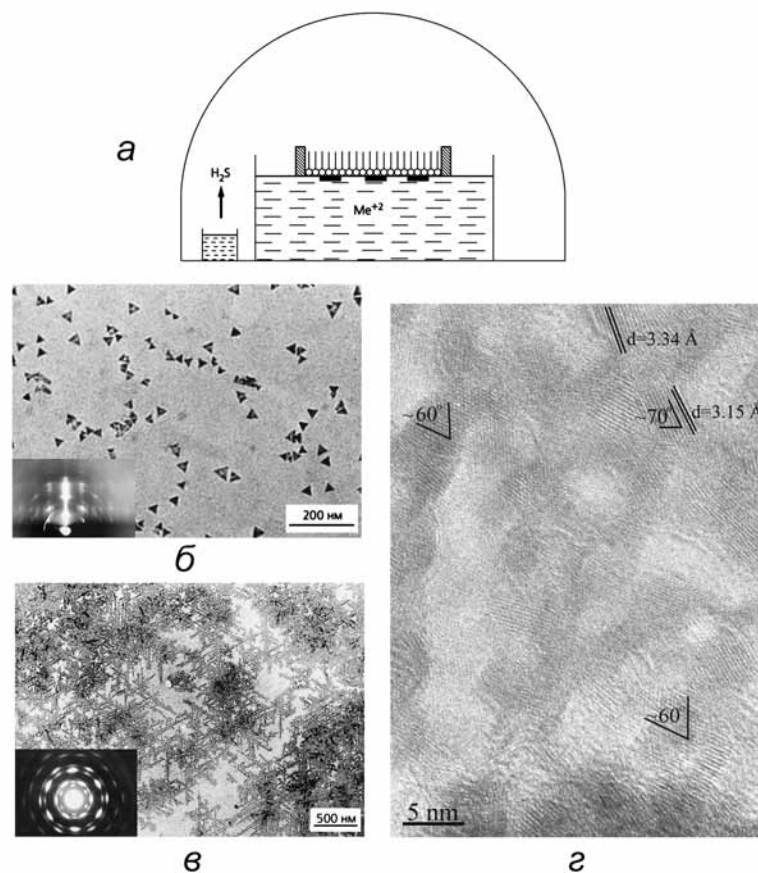


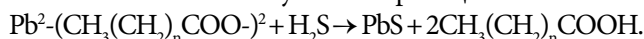
Рис. 6. а) Схема выращивания нанокристаллов сульфидов под монослоем жирной кислоты; б) Электронномикроскопическое изображение нанокристаллов PbS на монослое стеариновой кислоты, (на вставке – электронограмма на отражение), в) электронограмма на просвет (на вставке) от монослоя с нанокристаллами CdS; г) ВРЭМ изображение наночастиц ZnS, выращенных на монослое арахиновой кислоты, видны проекции: плоскостей (111), перпендикулярных грани (110),  $d=0,31$  нм,  $\alpha=70^\circ$ ; плоскостей (220), перпендикулярных грани (111),  $d=0,19$  нм; плоскостей (10-10), перпендикулярных грани (0001),  $d=0,33$  нм,  $\alpha=60^\circ$



нище раздела имеет иной характер, чем при эпитаксии на твердой кристаллической подложке. Так, впервые был обнаружен фазовый переход в монослое жирной кислоты, обусловленный упругим взаимодействием на границе раздела при эпитаксиальном росте нанокристаллов под монослоем. Это принципиально важный момент для понимания механизма роста неорганических кристаллов на биополимерной матрице [10–13]. Полученные нами данные о процессе гетероэпитаксии на органической плавающей подложке важны не только с научной точки зрения, но обусловлены потребностями нанотехнологий, развитие которых явно опережает понимание механизмов формирования наноструктур.

**Формирование слоистых органо-неорганических гетероструктур с помощью гетерогенных химических реакций в мультислойной ЛБ пленке.**

Для создания нанокмозитов с включениями полупроводниковых наночастиц нами также были использованы мультислойные ЛБ пленки солей жирных кислот на твердой подложке в качестве своеобразных нанореакторов. Двумерные нанокристаллы сульфидов в таких пленках получали по реакции:



Особенности процесса зарождения и роста нанокристаллов изучали на примере стеарата и бегената свинца. Исследования структуры мультислойных пленок стеарата и бегената свинца показали, что они имеют высокую слоистую упорядоченность, но от-

личаются разной микроструктурой. В пленках стеарата свинца формируется плоскостная текстура, они имеют гладкую поверхность, а в пленках бегената свинца кристаллические домены располагаются под углами в 60° друг относительно друга и на поверхности пленок бегената свинца наблюдаются дефекты глубины в монослой.

Процесс образования в пленках стеарата свинца наночастиц PbS контролировался в зависимости от времени реакции. Обнаружено, что по мере роста нанокристаллов сульфида в слоях углеводородных цепочек происходят кооперативные наклоны и происходит формирование моноклинной β – фазы стеариновой кислоты (a=0,915, b=0,485, c=3,5 нм, ∠β=55°) (рис. 7).

А в мультислойных пленках Ленгмюра-Блоджетт бегената свинца (имеющих, как уже говорилось выше, между уложенными по гексагональному закону кристаллическими доменами поры), процесс формирования наночастиц сульфида замедлен. Образование нанокристаллов PbS идет в основном в дефектных областях ЛБ пленки по границам двумерных высокоупорядоченных областей. При этом структура матрицы остается практически без изменения. Из-за малого количества ионов металла, вступающих в реакцию, размер формируемых наночастиц PbS не превышает ~ 5 нм [14].

Следует отметить, что стабильность нанокмозита зависит от первоначальной структуры ЛБ пленки. К недостаткам слоистого нанокмозита на основе ЛБ пленок стеарата свинца для практического применения следует отнести нестабильность структуры матрицы во времени – через месяц четкие отражения на дифракционных картинах остаются только от наночастиц, структура стеариновой кислоты становится неупорядоченной, в то время как композиты на основе ЛБ пленок бегената свинца стабильны во времени (тестировались до 2-х месяцев хранения и изменения структуры не наблюдали).

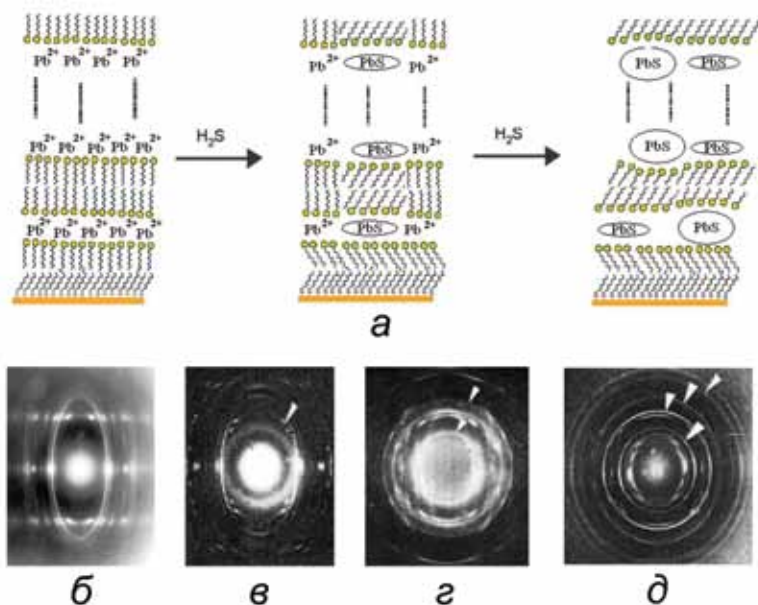


Рис. 7. а) Схема процесса структурных превращений и формирования наночастиц PbS в ЛБ пленке стеарата свинца в присутствии в окружающей среде атмосфере сероводорода и соответствующие ей электронограммы типа косых текстур, полученные в зависимости от времени выдержки образцов в атмосфере H<sub>2</sub>S: б) – исходная ЛБ пленка PbSt<sub>2</sub>, в) – через 0,5 ч (PbSt<sub>2</sub> + HSt (Δ)), г) – через 1,5 ч (PbSt<sub>2</sub> + HSt + PbS(Δ)), д) – через 5 ч (HSt + PbS(Δ))

**Механизм самоорганизации в пленках Ленгмюра-Блоджетт на структурированном поверхностном слое воды**

Процессы формирования ленгмюровских монослоев из амфифильных молекул и полимеров и эпитаксиального роста наночастиц сульфидов различных металлов на них, которые изучались нами в работах, поддержанных Фондом, происходят на границе раздела вода-воздух или вода-монослой. Ранее многие исследователи, изучавшие природу поверхностного натяжения жидкостей, приходили к выводу, что поверхностные слои имеют упорядоченное строение. В настоящее время все большее число исследователей, занятых изучением ленгмюровских монослоев и пленок Ленгмюра-Блоджетт, склоняются к тому, что поверхностный слой воды играет более сложную роль, чем просто «гладкая поверхность».

Однако до настоящего времени не только не существует достоверных экспериментальных и теоретических методов изучения поверхностного слоя жидкостей, но противоречивы и представления о его состоянии (жидком или структурированном). Поэтому важность и необходимость создания модели поверхностного слоя жидкости, несомненно, своевременна. Заметим также, что создание модели поверхностного слоя, универсальной по своему строению для всех жидкостей, невозможно, так как она определяется стереохимическими параметрами молекул, образующих рассматриваемую жидкость.

Авторами проекта 07-02-00817 было предложено рассмотреть процесс самоорганизации ленгмюровских монослоев на поверхности воды с учетом того, что поверхностный слой воды структурирован. На первом этапе работы была рассмотрена предельно упорядоченная двумерная кристаллическая модель структуры поверхностного слоя воды из унитарных модульных строительных блоков с использованием понятия «модуль» и симметричного метода их сборки (рис. 8) [15].

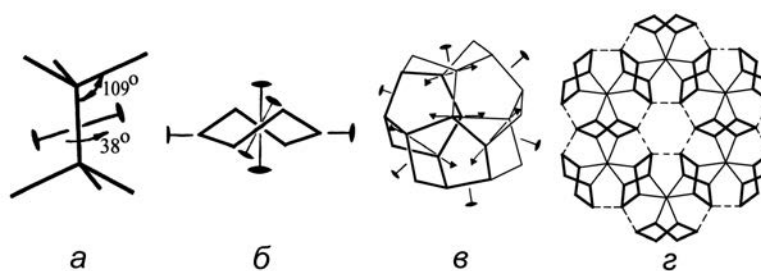


Рис. 8. К построению кристаллического аппроксиманта структуры поверхностного слоя воды: а) димер из 2-х молекул воды с торсионным углом 38°, б) гексакикл с конформацией твист-ванна, построенный из димеров с торсионным углом 38°, в) Т-кластер с указанием двойных и тройных осей симметрии; входящий в состав Т-кластера трикветр из 7 молекул воды (выделен жирными линиями), остальные 20 молекул воды составляют триплет; г) кластер из 6 триплетов, образующих гексагональные каналы

В модели структуры поверхностного слоя воды был выделен инвариант в виде сетки молекул воды со свободными Н-связями, определяющий взаимодействие этого слоя с гидрофильными группами поверхностно-активных веществ. Затем были рассмотрены механизмы последовательных этапов кооперативных преобразований структуры поверхностного слоя воды при взаимодействии с молекулами поверхностно-активных веществ вплоть до окончательного формирования на его основе структуры конденсированного ленгмюровского монослоя. Предполагалось, что при сжатии монослоя из-за связанности водородной связью гидрофильной головки молекулы поверхностно-активного вещества с молекулой поверхностного слоя воды может происходить перестройка структуры поверхностного слоя, аналогичная фазовому переходу в двумерных пленках. Тогда изломы на изотерме сжатия соответствуют переходу от одной структуры поверхностного слоя воды к другой. Была построена соответствующая последовательность адаптивных структур поверхностного слоя. Для каждого этапа

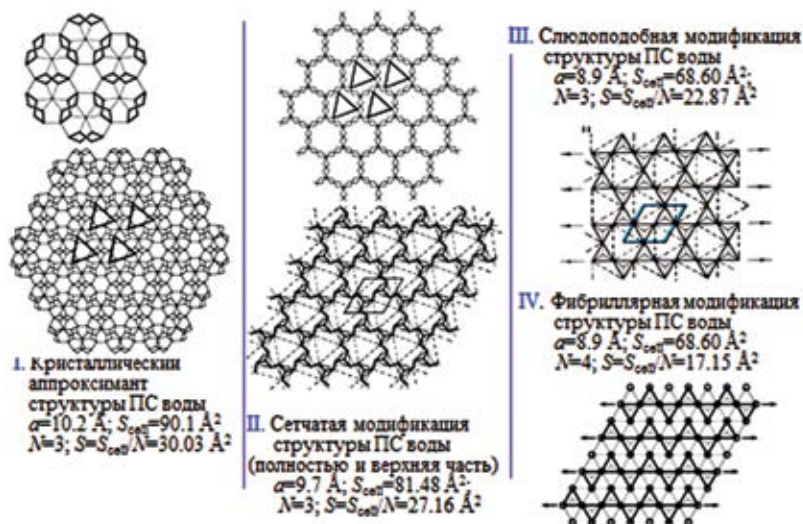


Рис. 9. Последовательность модификаций структуры поверхностного слоя воды при поджатии лежащего на нем ленгмюровского монослоя





- acetoveralate films. // Colloids and Surfaces A. – 2002. – Vol. 198 – 200. – PP. 13–19.
9. Степина Н.Д., Клечковская В.В., Янусова Л.Г., Фейгин Л.А., Толстихина А.Л., Склизкова В.П., Хрипунов А.К., Баклагина Ю.Г., Кудрявцев В.В. Особенности формирования пленок Ленгмюра-Блоджетт из растворов гребнеобразных полимеров. // Кристаллография. – 2005. – Т. 50. – № 4. – С. 665–675.
10. Feigin L., Klechkovskaya V. Nanostructure and nanoparticles in thin organic films; X-ray, neutron and electron diffraction studies // In NATO ASI Series. – 1996. – 3. High Technology. – Vol. 18. Nanoparticles in Solid and Solution. Ed. J.Fendler and I.Dekani. Kluwer Academic Publisher. Dordrecht/Boston/London. PP. 379–406.
11. Ковальчук М.В., Клечковская В.В., Фейгин Л.А. Молекулярный конструктор Ленгмюра-Блоджетт. // Природа. – 2003. – № 11. – С. 11–19.
12. Rakova E.V., Stepina N.D., Klechkovskaya V.V., Feigin L.A. Epitaxy of CdS and PbS on Langmuir Layers. // Crystallography Reports, Suppl. 1. – 2002. – Vol. 47. – PP. S177–S182.
13. Ракова Е.В., Степина Н.Д., Артемов В.В., Жигалина В.Г., Клечковская В.В. Формирование наночастиц ZnS под ленгмюровским монослоем арахидата цинка. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2007. – № 12. – С. 57–61.
14. Клечковская В.В., Янусова Л.Г., Ивакин Г.И., Архарова Н.А., Гайнутдинов Р.В., Степина Н.Д., Орехов А.С., Волков В.В. Исследование процесса образования нанокристаллов PbS в пленках Ленгмюра-Блоджетт стеарата и бегената свинца методами электронографии и рентгеновской рефлектометрии. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2007. – № 6. – С. 20–25.
15. Бульенков Н.А., Желиговская Е.А. Функциональная модульная динамическая модель поверхностного слоя воды. // Журн. физ. химии. – 2006. – Т. 80. – № 10. – С. 1784–1805.
16. Бульенков Н.А., Желиговская Е.А., Клечковская В.В., Ивакин Г.И. Роль поверхностного слоя водной субфазы в механизме самоорганизации текстур сульфидов металлов под ленгмюровским монослоем. // Кристаллография. – 2011. – Т. 56. – № 3. – С. 555–564.

English

## Langmuir-Blodgett Films – Nanotechnology Materials Present and Future\*

Vera V. Klechkovskaya –  
Doctor of Science,  
Professor, Head of laboratory  
Shubnikov Institute of Crystallography RAS,  
59, Leninskiy pr., Moscow, 119333, Russia  
e-mail: klechvv@ns.crys.ras.ru

Lev A. Feigin –  
Doctor of Science,  
Professor, Chief Researcher  
Shubnikov Institute of Crystallography RAS,  
59, Leninskiy pr., Moscow, 119333, Russia  
e-mail: feigin2@yandex.ru

### Abstract

The present and future of nanotechnology is closely connected to the success of the chemical synthesis of new polymeric materials. Physical properties of these polymers can be widely modified by grafting to the polymer chains of different side groups. At the same time, Langmuir-Blodgett technology allows to create condensed ordered monomolecular layers of polymers and control their structure, as well as to design and create multilayer film composites with inclusions of nanoparticles. Here we present the results of the structural investigations of Langmuir monolayer and Langmuir-Blodgett multilayer films of comb-like polymers, namely polyimides – long chain amphiphilic alkylammonium salts of polyamic acid and cetyl ether polyamic acid, corresponding polyimides and homologous series cellulose esters. Some features of the formation of supramolecular systems in such polymer complexes were studied systematically: starting from self-organization of molecules in the solution surface and influence of the number of hydrocarbon groups on the stability and ordering of Langmuir monomolecular layers and to the transfer of the ordered layers onto solid surface.

Another series of experiments concerns the epitaxial growth of semiconductor PbS-, CdS- and ZnS- nanoparticles under the floating ordered monolayer of stearic, behenic and arachidic acid, respectively. Parameters of the crystal lattices of these three sulfides are close to each other but they reveal different spatial coordination of atoms. The important problem was to find conditions of oriented epitaxial growth of inorganic nanoparticles onto organic monolayer and to determine the mutual orientation of nanoparticles and monolayer. As a result, some morphological and structural parameters were found for different kinds of particle and monolayer combinations. Cubic PbS nanocrystals are oriented in such a way that crystallographic plane (111) is parallel to the monolayer surface, for CdS nanocrystals the plane (110) is parallel to the monolayer surface but, in contrary, ZnS nanocrystals are nucleated both in the cubic and hexagonal phases.

A new kind of nanoreactors based on the Langmuir-Blodgett technology was developed. In such well-organized molecular system a growth of semiconductor nanocrystals can be created due the heterogenic chemical reactions between metal ions (Pb, Cd) and S-ions from the outside media. In this case the size and local distribution of nanocrystals are determined by microstructure of using LB film. Structural mechanism of the self-organization of metal sulfide nanocrystals under condensed Langmuir monolayer of fatty acid molecules based on a model of the existence of the thin structured water surface layer was proposed.

\* The work was financially supported by RFBR (project № 96-03-32819, 98-02-16704, 98-03-33427, 01-03-33158, 05-03-33194, 07-02-00817)





## Фосфопантетеинаденилилтрансфераза *Mycobacterium tuberculosis* и тимидинфосфорилаза *E. coli* – белки-мишени для действия лекарств: пространственная структура и механизм действия\*

Куранова И.П.

При поддержке грантов РФФИ при высоком разрешении установлены пространственные структуры ферментов фосфопантетеинаденилилтрансферазы из *Mycobacterium tuberculosis* (PPAT Mt) и тимидинфосфорилазы из *E. coli* (EcTP) в апо-формах и в комплексах с функционально значимыми лигандами.

PPAT Mt является белком-мишенью для конструирования антитуберкулезных лекарств.

EcTP, применяемая в биотехнологии для синтеза антивирусных и антиопухолевых препаратов, по аминокислотной последовательности и строению активного центра гомологична TP человека, белку-мишени для действия антираковых препаратов.

На основе анализа пространственных структур PPAT Mt в комплексах с субстратом (АТФ), продуктом реакции (дефосфококоферментом А) и природным ингибитором (коферментом А) охарактеризованы конформационные изменения, сопровождающие ферментативную реакцию, и предложен ее структурный механизм.

Обнаружено, что используемые в качестве терапевтических препаратов 3'-азидонуклеозиды, 3'-азидо-3'-дезокситимидин (АЗТ) и 2'-фтор-3'-азидо-2',3'-дидезоксиуридин (N3FddU), взаимодействуют с тимидинфосфорилазой и являются обратимыми ингибиторами фермента.

Анализ пространственных структур комплексов TP с данными лигандами показал, что связывание нуклеозидов, содержащих 3' азидогруппу в рибозном кольце, приводит к формированию в активном центре гидрофобного кармана, в котором располагается азидогруппа, а ориентация лигандов-ингибиторов отличается от ориентации субстрата (тимидина). Полученные результаты представляют интерес для синтеза нового класса ингибиторов TP.

По результатам исследований в Международный банк белковых данных депонированы атомные координаты девяти структур, которые могут быть использованы для поиска новых лекарственных препаратов, избирательно действующих на данные белки-мишени (structure-based drug design).

\* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 07-04-00371-а, 13-04-01100)

Рентгеноструктурные исследования, позволяющие на атомном уровне определить пространственную структуру молекулы, внесли и продолжают вносить огромный вклад в изучение фундаментальных основ функционирования биомолекул. В настоящее время данные о пространственных структурах белков и нуклеиновых кислот становятся все более востребованными в области медицины и биотехнологии.

Одной из важнейших задач современной медицины является направленный поиск лекарственных средств,

избирательно действующих в живом организме на молекулу-мишень, изменение активности которой приводит к гибели патогенного организма – источника инфекции, или, напротив, нормализует метаболические процессы в живом организме. В большинстве случаев молекулами-мишенями для действия лекарств являются различные белки, а специфические ингибиторы белков-мишеней представляют собой потенциальные лекарственные средства. Рациональный подход для поиска соединений-ингибиторов, избирательно действующих на белок-мишень (т.н. «structure-based drug design»), основан на использовании данных о пространственном строении мишени, особенно о строении и топологии участков активного центра [1]. Данные о пространственном строении более 82% белков получены методом рентгеноструктурного анализа.

В настоящее время среди наиболее распространенных и опасных заболеваний, приводящих к высокой смертности, особое место занимают туберкулез и различные виды рака.

Возбудитель туберкулеза бактерия *Mycobacterium tuberculosis* обладает повышенной способностью



**КУРАНОВА**

**Ирина Петровна**

доктор химических наук,  
главный научный сотрудник  
Института Кристаллографии  
имени А.В. Шубникова РАН.

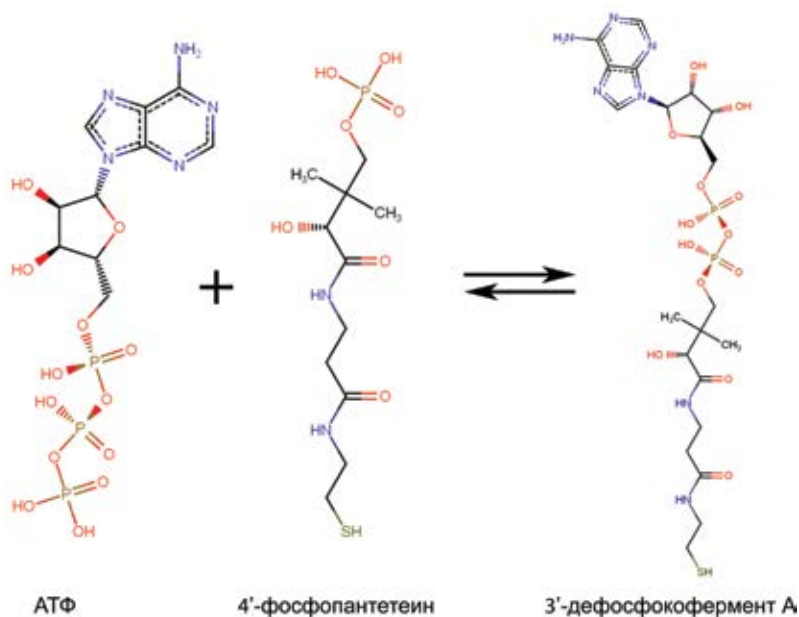


Рис. 1. Реакция переноса аденилильной группы АТФ на 4'-фосфопантетеин, катализируемая РРАТ Мт

адаптироваться к антибиотикам, поэтому поиск новых лекарственных средств, эффективных против этого патогена, продолжает оставаться актуальным.

Фермент фосфопантетеин аденилилтрансфераза *Mycobacterium tuberculosis* (РРАТ Мт) катализирует предпоследнюю стадию пятистадийного биосинтеза кофермента А (СоА) (рис. 1). Под действием РРАТ Мт аденилильная группа молекулы АТФ переносится на 4'-фосфопантетеин. При этом освобождается пиррофосфат (РРi) и образуется дефосфокофермент А (dPCoA). На следующей, конечной, стадии процесса dPCoA фосфорилируется и образуется конечный продукт цикла – кофермент А (СоА) [2].

Биосинтез СоА – энергетически затратная реакция, и, как часто происходит в подобных случаях, скорость ее на ключевых стадиях регулируется по принципу обратной связи. Одной из таких ключевых

стадий является реакция образования dPCoA, катализируемая РРАТ. Когда концентрация СоА становится избыточной, СоА связывается с РРАТ и течение процесса прекращается. Прерывая процесс биосинтеза, СоА выступает как природный ингибитор фермента.

В живых организмах СоА участвует в многочисленных обменных реакциях, являясь основным переносчиком ацильных групп. В туберкулезной бактерии он вовлечен в биосинтез ее клеточной стенки, и абсолютно необходим для жизнедеятельности патогенна [3]. Поэтому необратимое ингибирование активности РРАТ летально для микобактерии, а РРАТ рассматривается как белок-мишень для действия анти-туберкулезных лекарств. Еще одно преимущество использования РРАТ в качестве белка-мишени связано с тем, что биосинтез СоА в организме млекопитающих и в бактериях осуществляется разными ферментными системами, поэтому ингибиторы РРАТ Мт не могут прекратить биосинтез СоА в организме человека [4].

Нами определены пространственные структуры комплексов РРАТ Мт, которые в качестве связанных лигандов содержат один из субстратов фермента – АТФ, продукт ферментативной реакции – дефосфокофермент А (dPCoA) и природный ингибитор – кофермент А [5–7]. Пространственная структура апоформы РРАТ установлена при более высоком разрешении.

Для рентгеноструктурного исследования необходимо, прежде всего, приготовить кристаллы белка, дифрагирующие рентгеновские лучи достаточно высокого разрешения. Мы начали нашу работу, применив для выращивания кристаллов метод диффузии паров растворителя [5]. Комплексы фермента со связанными лигандами выращивали методом сокристаллизации, добавляя определенный избыток лиганда в кристаллизационный раствор. Методом

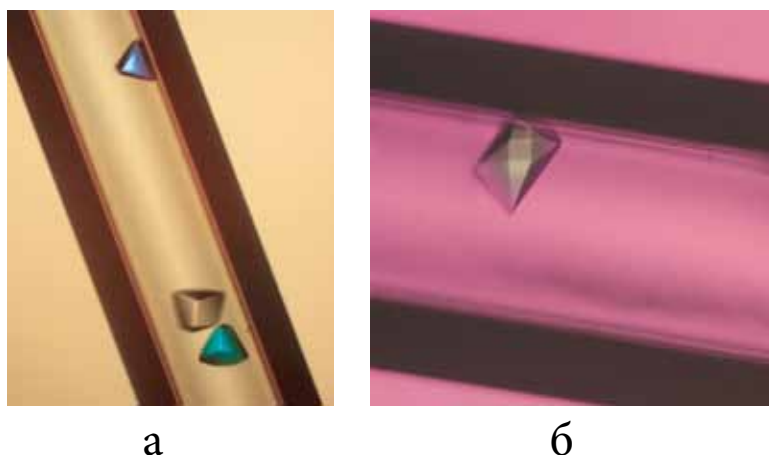


Рис. 2. Выращенные в невесомости методом встречной диффузии в капилляре кристаллы комплексов РРАТМт-dPCoA а) и ТР-А3Т б).

диффузии паров были получены кристаллы комплекса РРАТ-СоА, с использованием которых пространственная структура комплекса была первоначально установлена при разрешении 2,1 Å [5].

Дифракционное качество кристаллов удалось повысить после того, как эксперименты по кристаллизации мы стали проводить в условиях невесомости на Международной космической станции [8] (рис. 2). Для выращивания был использован метод встречной диффузии в капилляре через слой агарозного геля [9]. При выращивании в условиях невесомости, благодаря преимущественно диффузионному характеру транспорта компонентов к растущему кристаллу, возрастает упорядоченность кристаллической решетки и кристаллы дифрагируют до более высокого разрешения [10–12]. С использованием кристаллов, выращенных в невесомости, пространственная структура апо-формы РРАТ Мт, известная ранее при разрешении 2,1 Å, была установлена при разрешении 1,66 Å. Структуры комплексов фермента с субстратом (РРАТ-АТФ) и с продуктом реакции (РРАТ-dPCoA) были установлены при разрешении 1,62 Å и 1,59 Å соответственно. Структура комплекса с ингибитором РРАТ-СоА, с использованием наземных кристаллов установленная при разрешении 2,1 Å, по дифракционному набору, собранному от «космических» кристаллов, была определена при разрешении 1,59 Å.

На рис. 3 показана молекула фермента РРАТ Мт, которая представляет собой гомогексамер с точечной симметрией 32. Гексамер построен из двух тримеров, субъединицы в которых связаны осью третьего порядка; пары субъединиц обоих тримеров, связанные осью второго порядка, образуют три димера. В центре молекулы, вдоль оси третьего порядка, молекулу пересекает наполненный растворителем канал диаметром 20 Å у поверхности молекулы и око-

ло 10 Å в зоне контакта тримеров. Активные центры субъединиц гексамера расположены на обращенной внутрь канала поверхности каждой субъединицы. Периметр канала у поверхности молекулы ограничен неупорядоченными участками полипептидной цепи. Короткие неупорядоченные участки полипептидных цепей субъединиц гексамера ограничивают канал с растворителем и внутри молекулы, в зоне контакта тримеров.

В каждом из исследованных комплексов РРАТ связанные в активных центрах лиганды локализованы с заполнением 100 % (рис. 4).

Каждый из исследованных комплексов РРАТ отражает структуру молекулы фермента на определенной стадии катализируемой реакции. Комплекс с АТФ соответствует структуре молекулы после

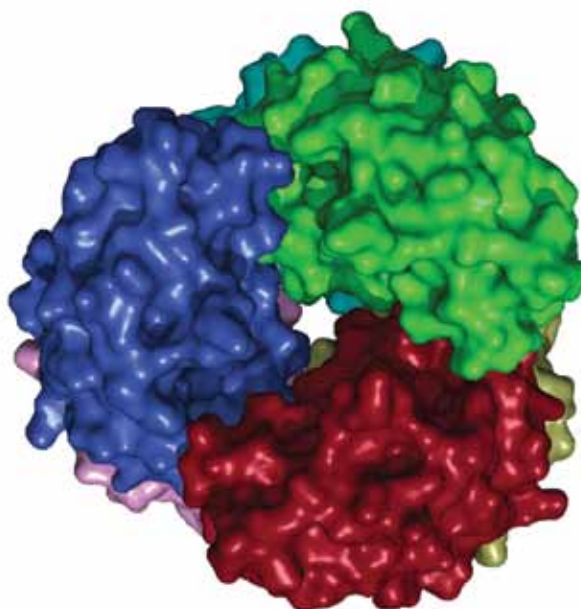


Рис. 3. Гексамерная молекула РРАТ Мт

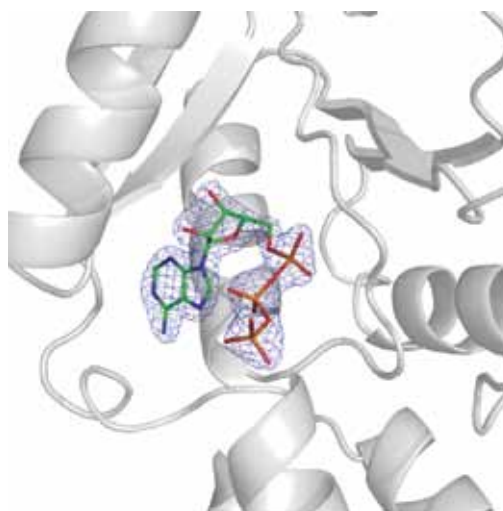


Рис. 4. Молекула АТФ в активном центре субъединицы РРАТ Мт. Электронная плотность рассчитана с коэффициентами  $|F_0| - |F_c|$  при уровне  $\sigma=2$



связывания субстрата. Комплекс РРАТ-dPCoA представляет структуру молекулы после образования продукта, комплекс РРАТ-CoA показывает состояние молекулы после ингибирования ее активности.

Поэтому сравнительный анализ полученных структур позволил нам проследить конформационные изменения, сопровождающие катализируемую реакцию, и предложить структурный механизм функционирования РРАТ.

Чтобы выявить структурные изменения фермента во время реакции, мы сравнивали полученные атомные модели, совмещенные по Са-атомам.

На рис. 5 показано расположение АТФ, dPCoA и CoA в активном центре субъединицы. Сравнивая расположение аденилильных групп в комплексах с продуктом реакции dPCoA и ингибитором CoA, можно понять механизм ингибирования. В то время как фосфоантетеиновые фрагменты обеих молекул практически совпадают, положение аденилильных групп существенно различается: расстояние между аминогруппами адениновых колец в молекулах продукта и ингибитора превышает 15 Å. При этом адениновое кольцо в молекуле CoA не связано с каким-либо аминокислотным остатком фермента, слабо фиксировано и находится в заполненном растворителем канале. Напротив, в комплексе с продуктом адениновая группа молекулы dPCoA погружена в полость активного центра, между нею и ферментом имеется несколько водородных связей. Единственное различие в химическом строении молекул CoA и dPCoA – присутствие в dPCoA фосфатной группы в 3'-положении рибозного кольца. 3'-фосфатная груп-

па не позволяет коферменту проникнуть внутрь активного центра и занять положение субстрата; однако, располагаясь у входа в активный центр, CoA создает стерические препятствия для вхождения субстрата.

В то же время аденилильные группы в комплексах РРАТ/АТФ и РРАТ/dPCoA занимают одинаковое положение, что, как будет обсуждаться ниже, согласуется с протеканием реакции по механизму нуклеофильного замещения in-line [13].

Сравнивая структуру апо-формы РРАТ со структурами комплексов РРАТ-АТФ и РРАТ-dPCoA, мы обнаружили и охарактеризовали конформационные изменения, происходящие при связывании обоих лигандов [6, 7]. Оказалось, что присоединение АТФ и dPCoA сопровождается перестройкой участка 84-96 полипептидной цепи субъединиц, ограничивающего диаметр внутреннего канала с растворителем в области контакта тримеров (рис. 6а,б). В результате перестройки фрагмент 92-94 этого участка образует дополнительный виток на N-конце следующей за ним α-спирали, включающей остатка 95-109 и лежащей на дне активного центра; при этом остаток Gly92 в каждой субъединице смещается почти на 7 Å.

Анализируя изменение конформации участка 86-94, мы пришли к выводу, что триггером этой перестройки является изменение положения остатка Arg90. Этот функционально важный остаток инвариантен во всех белках семейства трансфераз. В апо-форме РРАТ гуанидиновая группа Arg90 образует водородные связи с остатками Thr91 и 93 участка 84-96, а боковые цепи Glu96 и Asp94 выставлены во внутренний канал, наполненный растворителем. При вхождении в активный центр молекулы АТФ водородные связи Arg90 с Thr91 и Thr93 разрываются, а гуанидиновая группа Arg90 вместе с боковой цепью инвариантного остатка His17, связывается с β- и γ- фосфатными группами АТФ. При этом бо-

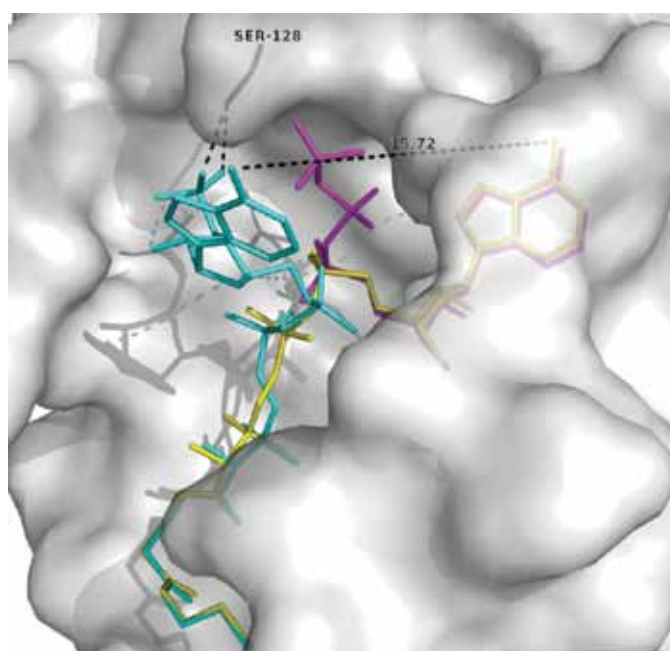


Рис. 5. Связанные в активном центре РРАТ Мг молекулы CoA (голубой цвет), АТФ (темно-сиреневый цвет) и dPCoA (желтый цвет). Поверхность фермента показана серым цветом

ковая цепь аргинина смещается на расстояние около 3 Å, давая возможность адениновому кольцу разместиться в полости активного центра и занять благоприятное для реакции положение. Предполагается, что dPCoA образуется в результате нуклеофильной атаки атомом фосфора 4'-фосфопантетеина α-фосфатной группы АТФ [13]. После разрыва связи между α- и β-фосфатом, водородные связи Arg90 и His17 с β- и γ-фосфатами стабилизируют пиррофосфат, являющийся уходящей группой, компенсируя ее заряд, и тем самым понижая энергию переходного состояния.

Еще одним замечательным результатом перестройки системы водородных связей участка цепи 86–94 при переходе от апоформы к комплексам с лигандами является существенное изменение величины локального заряда во внутреннем канале молекулы. Боковые цепи Glu96 и Asp94 всех шести субъединиц, в апо форме направленные в канал с растворителем, при связывании лигандов образуют водородные связи с аминокислотными остатками соседних субъединиц, а их место внутри канала занимают нейтральные боковые цепи Thr91 и Thr93. В результате меняется строение контактной зоны между субъединицами соседних тримеров, которые существенно сближаются за счет взаимодействия вновь образовавшихся спиральных участков.

Таким образом, изменение конформации участка полипептидной цепи, ограничивающей периметр канала внутри молекулы, приводит к изменению четвертичной структуры гексамерной молекулы. Это проявляется, в частности, в изменении диаметра канала в зоне контакта тримеров (рис. 7). Диаметр канала наибольший в апо-форме, чему может способствовать взаимное отталкивание находящихся рядом отрицательно заряженных аминокислотных остатков (Glu96 и Asp94). Диаметр канала уменьшается после присоединения АТФ, когда α- и

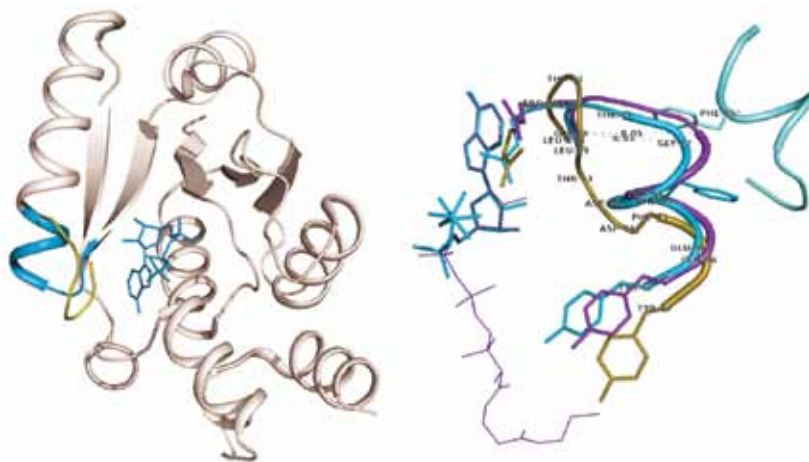


Рис. 6. Схема конформационных изменений в субъединице PRAT Mt при связывании лигандов, приводящая к изменению четвертичной структуры молекулы. Слева: субъединица PRAT Mt-АТФ со связанным лигандом (а). Желтым цветом выделен участок полипептидной цепи 84-96 в апо-форме PRATMt, голубым – тот же участок после присоединения лигандов.

Справа: конформация участка 84-96 в апо-форме (желтый цвет), в комплексах PRAT-АТФ (голубой цвет) и PRAT-dPCoA (фиолетовый цвет)

β-фосфаты АТФ связываются водородной связью с остатком Arg90, а боковые цепи Glu96 и Asp94 уходят из канала с растворителем. Он вновь несколько увеличивается после образования dPCoA, когда вследствие отщепления пиррофосфата боковая цепь Arg90 вновь меняет свое положение. Таким образом, мы установили, что функционирование PRAT сопровождается пульсацией (периодическим сжатием и расширением) гексамерной молекулы фермента по описанному выше механизму.

На рис. 8 показано совмещение полученных нами атомных структур комплексов PRAT-АТФ, PRAT-dPCoA со структурой комплекса PRAT-фосфопантетеин, установленной в работе [14]. Положение атакующего атома фосфора в 4'-фосфопантетеине только на 0,5 Å отличается от его положения в продукте реакции dPCoA. Положение атомов фосфора α-фосфата, являющихся центром нуклеофильной атаки в молекуле АТФ и в dPCoA, отличается менее чем на 0,5 Å. Это подтверждает предположение, что катализируемая ферментом реакция нуклеофильного замещения протекает посредством in line ата-

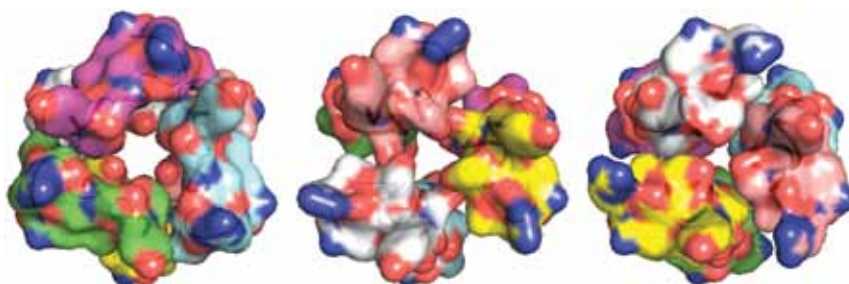


Рис. 7. Диаметр внутреннего канала в различных формах PRATMt. Слева направо: апо-форма, PRAT Mt-dPCoA, PRAT Mt-АТФ





логи природных нуклеозидов, содержащие азидогруппу в рибозном кольце, 3'-азидо-3'-дезокситимидин (АЗТ) и 2'-фтор-3'-азидо-2',3'-дидезоксиуридин (N3FddU), являются обратимыми ингибиторами тимидинфосфорилазы [15, 16].

Производные нуклеозидов, содержащие атом фтора и азидогруппу в пентозном кольце, широко используются в медицине в качестве лекарств против ряда вирусных инфекций, поскольку многие из этих соединений ингибируют действие вирусных ДНК и РНК [21]. Азидотимидин является одним из первых эффективных средств против вируса иммунодефицита человека. Его фосфатные производные ингибируют вирусную обратную транскриптазу и ДНК-полимеразу. Азидотимидин отличается от природного субстрата ТР-тимидина только присутствием азидогруппы в 3'-положении дезоксирибозного кольца, однако он не расщепляется под действием ТР. Поскольку аналоги нуклеозидов являются антиметаболитами многих ферментов нуклеозидного обмена, при их медицинском применении особенно важно знать, как они с этими ферментами взаимодействуют. После того как при кинетических измерениях было обнаружено ингибирующее действие АЗТ и N3FddU на тимидинфосфорилазу, мы приготовили кристаллические комплексы ТР с АЗТ и N3FddU и методом РСА исследовали их пространственную структуру [15, 16]. Как и в случае РРАТМt, кристаллы для рентгеновского исследования были выращены в невесомости (рис. 2).

Пространственная структура обоих комплексов была установлена при разрешении соответственно 1,5 и 1,55 Å. Использование выращенных в невесомости кристаллов позволило повысить разрешение для апо-формы ТР, ранее известной при разрешении 2,8 Å [13], до 1,55 Å [16].

Молекула ТР представляет собой димер из одинаковых субъединиц, каждая из которых содержит два домена: большой,  $\alpha/\beta$  домен, и малый,  $\alpha$ -домен

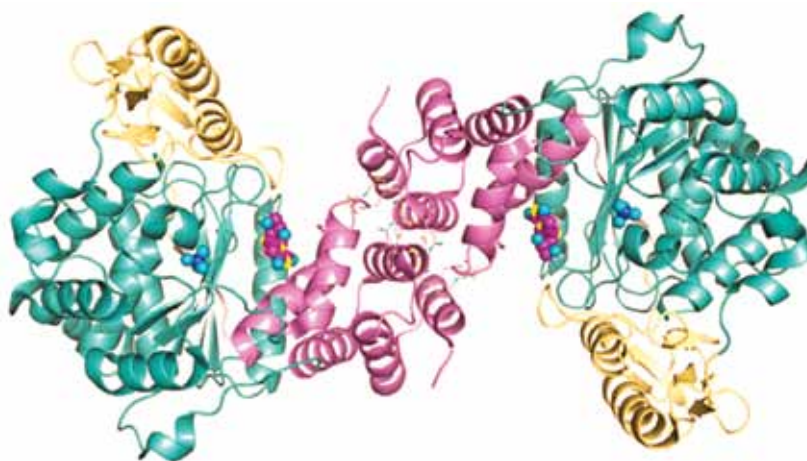


Рис. 9. Димерная молекула EcTP со связанными в активном центре ионом фосфата и азидотимидина. Большие домены обеих субъединиц показаны зелено-голубым цветом, малые домены – сиреневым. Связанные лиганды (фосфат и нуклеозид) показаны сферами

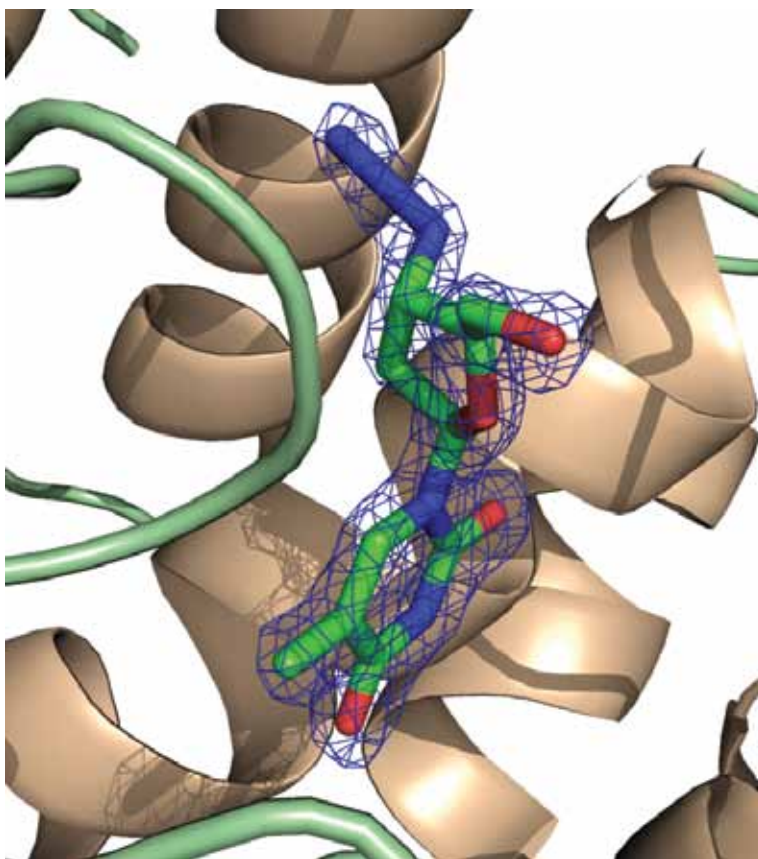


Рис. 10. Молекула азидотимидина в нуклеозид-связывающем центре ТР. Электронная плотность для лиганда рассчитана с коэффициентами  $|F_o| - |F_c|$  при уровне  $\sigma=2$

(рис. 9). Активный центр включает фосфат-связывающий карман, расположенный в большом домене, и нуклеозид-связывающий карман, образованный преимущественно аминокислотными остатками малого домена. Поскольку в качестве осадителя при выращивании кристаллов использовали сульфат аммония, а препарат белка был растворен в фосфатном буфере, фосфат-связывающие центры во всех исследованных структурах оказались заняты ионами сульфата или



фосфата, которые неразличимы на картах электронной плотности. Оба азидонуклеозида, локализованные в нуклеозид-связывающем центре фермента с заполнением, близким к единице, занимают практически одинаковое положение (рис. 10). Благодаря высокому разрешению в активном центре фермента, наряду со связанными нуклеозидами, локализованы молекулы воды, которые вместе с боковыми цепями аминокислотных остатков образуют сеть водородных связей (рис. 11). Эта система водородных связей поддерживает единую структуру активного центра, соединяя

удаленные друг от друга ион фосфата и нуклеозид.

Анализ установленных структур объясняет причины устойчивости нуклеозидной связи в данных соединениях к действию фермента. Структуры комплексов TP-A3T и TP-N3FddU были совмещены со структурой тимидинфосфорилазы человека в комплексе с субстратом тимидином (рис. 12). Совмещение структур проводили по инвариантным остаткам активного центра, участвующим в связывании пиримидинового основания нуклеозида. Оказалось, что хотя положения пиримидиновых оснований субстрата и азидонуклеозидов перекрываются во всех трех структурах, положение рибозильных колец обоих ингибиторов заметно отличается от их положения в субстрате. Такое расхождение объясняется тем, что плоскости пиримидиновых оснований обоих ингибиторов повернуты относительно пиримидинового основания субстрата на 180° вокруг оси, связывающей N<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> атомы пиримидиновых колец. В результате этого разворота в обоих ингибиторах атом углерода гликозидной связи (C1'), который является центром нуклеофильной атаки, попадает в иное, по сравнению с субстратом, окружение, и оказывается иначе расположенным относительно атакующего нуклеофила – иона фосфата.

Это принципиально важное отличие в расположении субстрата и ингибиторов вызвано, вероятно, присутствием азидогруппы. Как показывает сравнение структур апо-формы TP и комплексов, при связывании азидонуклеозидов происходит изменение положения двух аминокислотных остатков (Phe210 и Leu117) в активном центре фермента (рис. 13). Боковые цепи этих остатков вместе с боковыми цепями соседних аминокислот формируют гидрофобный карман, в котором локализована 3'-азидогруппа рибозного кольца (рис. 14). Можно полагать, что именно предпочтение азидогруппой гидрофобного окружения является триггером изменения

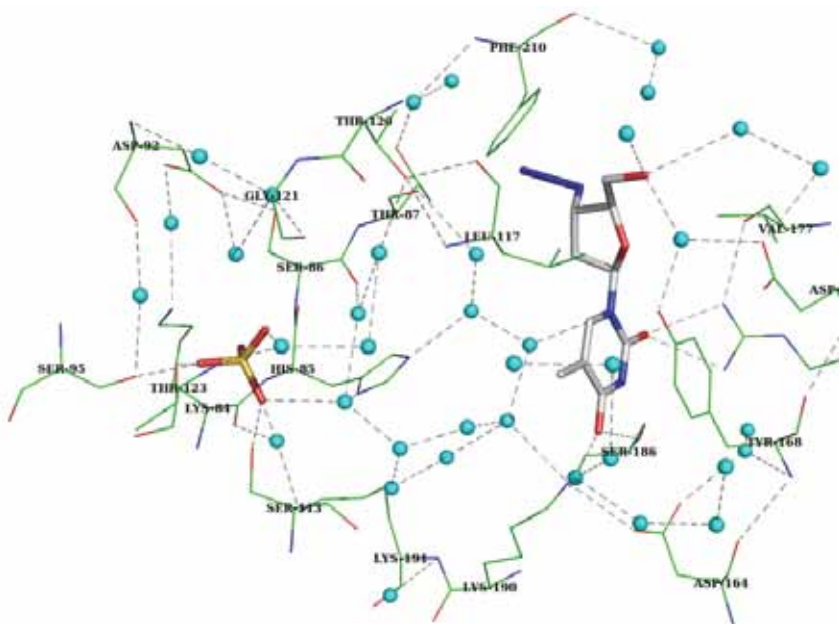


Рис. 11. Участок активного центра тимидинфосфорилазы со связанными ионами фосфата и азидотимидина. Голубыми сферами показаны молекулы воды, пунктирными линиями – водородные связи

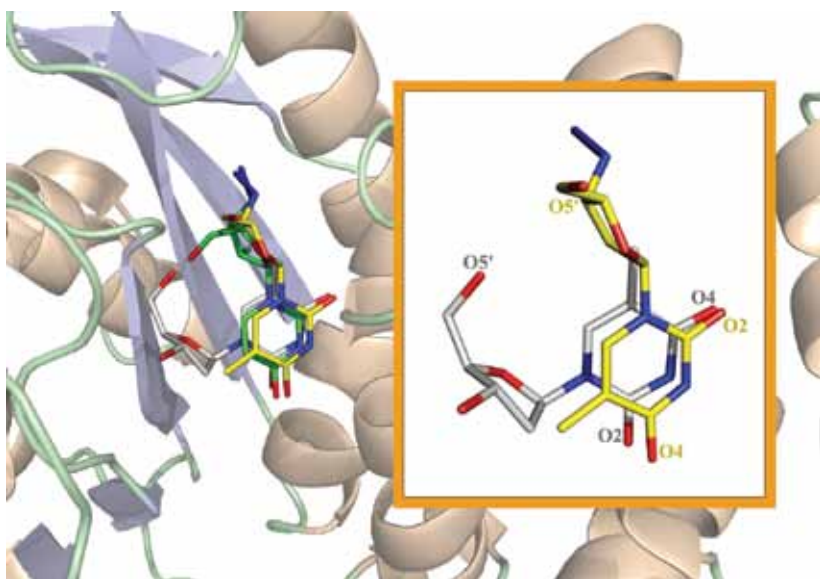


Рис. 12. Расположение связанных лигандов в нуклеозид-связывающем центре TP при совмещении структур комплексов EcTP-A3T, EcTP-N3FddU и TP человека в комплексе с тимидином: Молекула тимидина показана желтым цветом, A3T и N3FddU соответственно серым и зеленым. В рамках показан поворот основания ингибитора относительно субстрата

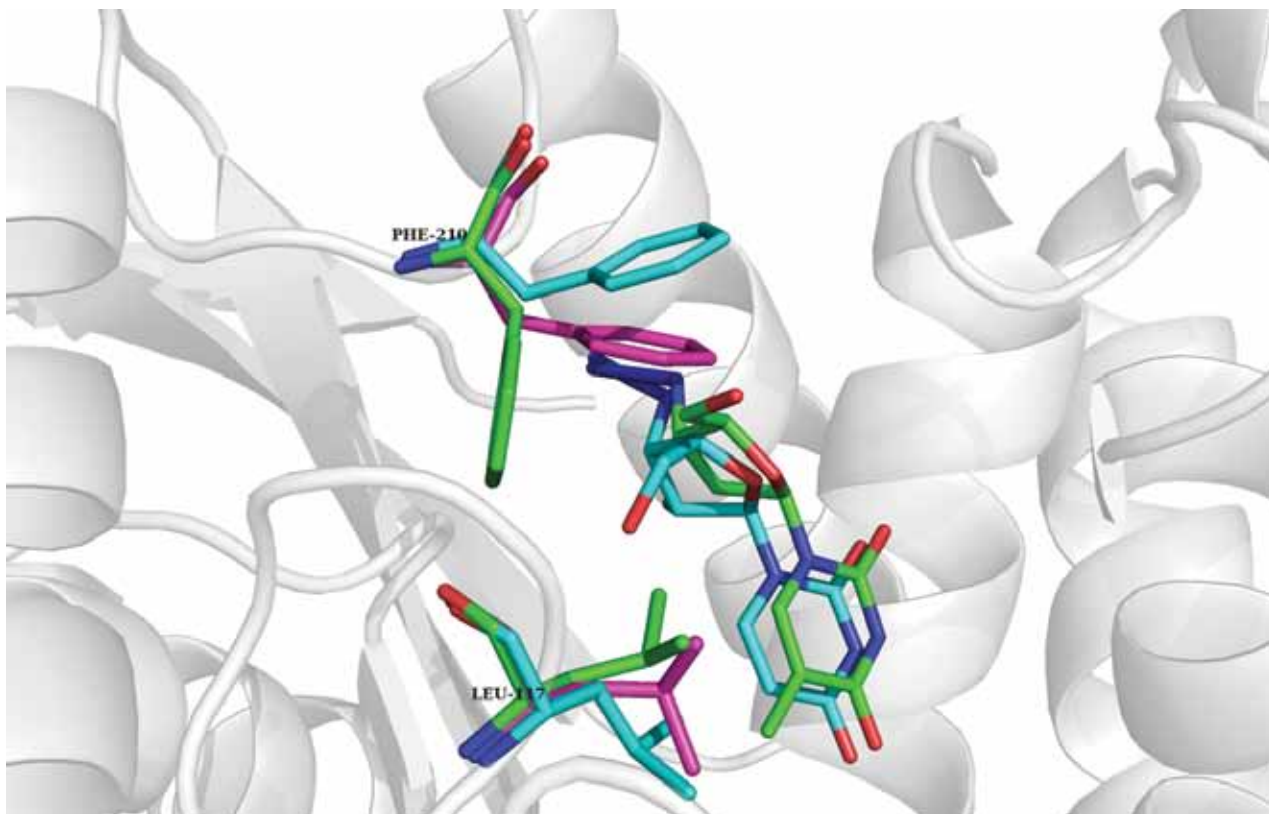


Рис. 13. Конформационные изменения в молекуле TP при связывании азидонуклеозидов. Показаны сдвиги аминокислотных остатков Phe210, Leu117

ориентации азидонуклеозидов относительно субстрата.

Обнаруженное в результате структурного исследования формирование гидрофобного кармана для размещения заместителя, находящегося в 3'-положении рибозного кольца, открывает новые возможности для конструирования ингибиторов тимидинфосфорилаз.

Структурное исследование комплекса TP-АЗТ показывает также, что используемый при терапии приобретенного иммунодефицита человека (СПИД'а) азидотимидин способен взаимодействовать не только со своей основной мишенью – вирусной обратной транскриптазой, но и может связываться с другими ферментами нуклеозидного обмена, что, по-видимому, является одной из причин его токсического действия.

В результате проведенных рентгеноструктурных исследований PPAТ Mt и EcTP в Международный банк белковых структур депонированы атомные координаты девяти атомных моделей обоих ферментов и их комплексов. Атомные координаты при высоком разрешении, полученные

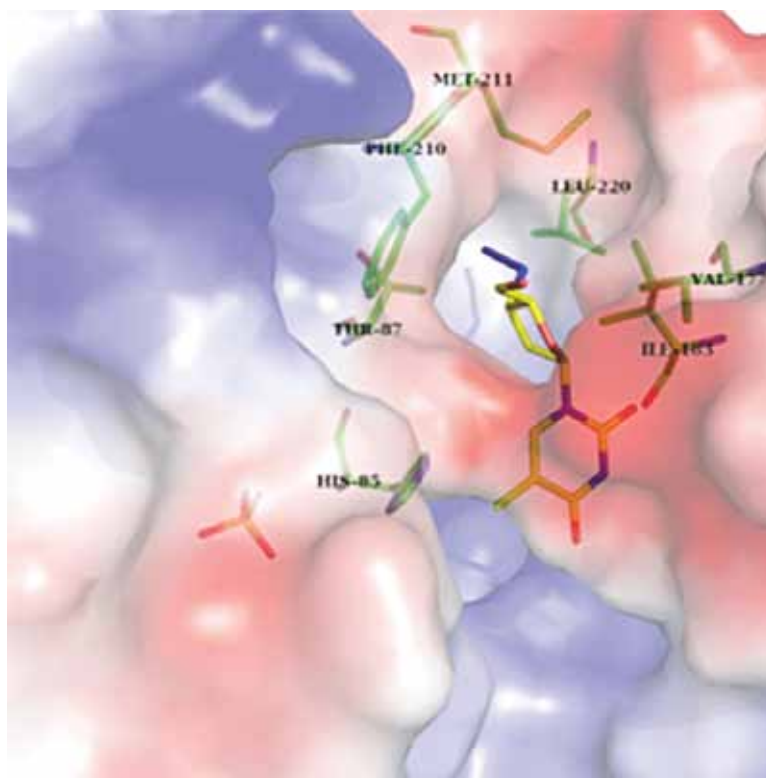


Рис. 14. Азидогруппа в гидрофобном кармане на поверхности активного центра. Поверхность фермента окрашена по величине заряда: розовый цвет – отрицательный заряд, синий – положительный. Гидрофобные участки показаны серым цветом

в данной работе, являются структурной базой для поиска селективных ингибиторов на основе данных белков-мишеней.

**Рецензент – Родина Елена Валерьевна**

## Литература

1. **Blundell T.L., Jhoti H., Abell Ch.**  
High-throughput crystallography for lead discovery in drug design // Nature Reviews Drug Discovery. – 2002. – V. 1. – P.45–54.
2. **Abiko Y.**  
Separation and substrate specificity of pantothenate kinase and phosphopantothenoylcysteine synthetase // J. Biochem. – 1967. – V.61. – P. 290–299.
3. **Robinshaw J.D., Neely J.R.**  
(1985) Coenzyme A metabolism // Am. J. Physiol. – 1968. – V. 248, E1–E9.
4. **Worrall D.M., Tubbs P.K.**  
A bifunctional enzyme complex in coenzyme A biosynthesis: purification of pantetheine phosphate adenylyltransferase and dephospho-CoA kinase // Biochem. J. – 1983. – V.215. – P. 153–157.
5. **Timofeev V.I., Smirnova E.A., Chupova L.A., Esipov R.S., Kuranova I.P.**  
Preparation of the crystal complex of phosphopantetheineadenylyltransferase from Mycobacterium tuberculosis with coenzyme A and investigation of its three-dimensional structure at 2.1 Å resolution // Crystallography Reports. – 2010. – V. 55, № 6. – P.1050–1059.
6. **Timofeev V.I., Smirnova E.A., Kuranova I.P., Chupova L.A., Esipov R.S.**  
Three-dimensional structure of phosphopantetheine adenylyltransferase from Mycobacterium tuberculosis in the complexes with coenzyme A and dephosphocoenzyme A // Crystallography Reports. – 2012. – V. 57, № 1. – P. 96–104.
7. **Timofeev V.I., Smirnova E.A., Chupova L.A., Esipov R.S., Kuranova I.P.**  
X-ray study of the conformational changes in the molecule of phosphopantetheine- adenylyltransferase from Mycobacterium tuberculosis during the catalyzed reaction // Acta Crystallographica, Section D, D68. – 2012. – P. 1660–1670.
8. **Kuranova I.P., Smirnova E.A., Abramchik Yu.A., Chupova L.A., Esipov R.S., Akparov V.Kh., Timofeev V.I., Kovalchuk M.V.**  
Crystal growth of phosphopantetheineadenylyltransferase, carboxypeptidase T, and thymidine phosphorylase on the International Space Station by the capillary counter diffusion method // Crystallography Reports. – 2011. – V.56, № 5. – P.884–891.
9. **Garcia-Ruiz J.M., Moreno A.**  
Crystallization of biological macromolecules using agarose gel // Acta Cryst. – 1994. – V. D50. – P.484–490.
10. **Куранова И.П.**  
Кристаллизация белков на Земле и в невесомости // Поверхность. – 2004, № 6. – С. 4–12.
11. **Tanaka H., Inaka K., Sugiyama S., Takahashi S., Sano S., Sato M., Yoshitomi S.**  
JAXA protein crystallization in space: ongoing improvements for growing high-quality crystals // J. Synchrotron Rad. – 2004. – V.11. – P. 45–48.
12. **Smirnova E.A., Kislitsyn Yu.A., Sosfenov N.I., Lyashenko A.V., Popov A.N., Baidus' A.N., Timofeev V.I., Kuranova I.P.**  
Protein crystal growth on the Russian segment of the international space station // Crystallography Reports. – 2009. – V. 54, № 5. – P. 901–911.
13. **Izard T., Geerlof A.**  
The crystal structure of a novel bacterial adenylyltransferase reveals half of sites reactivity // EMBO J. – 1999. – V.18. – P.2021–2030 .
14. **Wubben T.J., Mesecar A.D.**  
Kinetic, Thermodynamic, and Structural Insight into the Mechanism of Phosphopantetheine Adenylyltransferase from Mycobacterium tuberculosis // J. Mol. Biol. – 2010. – V. 404. – P.202–214
15. **Timofeev V.I., Abramchik Yu.A., Fateev I.V., Zhukhlistova N.E., Murav'eva T.I., Kuranova I.P., Esipov R.S.**  
Three-dimensional structure of thymidinephosphorylase from E.coli in complex with 3'-azido-2'-fluoro-2,3'-dideoxyuridine // Crystallography Reports. – 2013. – V. 58, № 6. – P. 842–853.
16. **Timofeev V., Abramchik Yu., Zhukhlistova N., Muravieva T., Fateev I., Esipov R., Kuranova I.**  
3'-Azidothymidine in the active site of Escherichia coli thymidine phosphorylase: the peculiarity of the binding on the basis of X-ray study // Acta Cryst. – 2014. D70. – P. 1155–1165.
17. **Pugmire M.J., Ealick S.E.**  
Structural analyses reveal two distinct families of nucleoside phosphorylases // Biochem. J. – (2002) – V.361, P. 1–25.
18. **Mikhailopulo I.A., Miroshnikov A.I.**  
Biologically important nucleosides: modern trends in biotechnology and application // (2011). Mendeleev Commun. – 2011. – V.21. – P. 57–68.
19. **Schwartz M.**  
Thymidine Phosphorylase from Escherichia coli // Eur. J. Biochem. – 1971. – V.21. – P. 191–198.
20. **Bicknell R., Harris A.L.**  
Mechanisms and therapeutic implications of angiogenesis // Curr Opin Oncol. – 1996. – V. 8. – P.60–65.
21. **Baba M., De Clercq E., Tanaka H., Ubasawa M., Takashima H., Sekiya K., Nitta I., Umezaki K., Nakashima H., Mori S.**  
Potent and selective inhibition of human immunodeficiency virus type 1 (HIV-1) by 5-ethyl-6-phenylthiouracil derivatives through their interaction with the HIV-1 reverse transcriptase // Proc Natl Acad Sci USA. – 1991. – V. 88(6). – P. 2356–2360.
22. **Walter M.R., Cook W.J., Cole L.B., Short S.A., Koszalka G.W., Krenitsky T.A., Ealick S.E.**  
Three-dimensional structure of thymidine phosphorylase from Escherichia coli at 2.8 Å resolution // J. Biol. Chem. – V. 265. – P.14016–14022.

English

## Drug Targets Proteins Phosphopantetheine Adenylyltransferase from Mycobacterium Tuberculosis and Thymidine Phosphorylase From E. Coli: Three-Dimensional Structure and Mechanism of Action\*

Inna P. Kuranova –

Doctor of Science, Leading Researcher  
Shubnikov Institute of Crystallography (IC RAS),  
59, Leninsky Pr., Moscow, 119333, Russia  
e-mail: inna@ns.crys.ras.ru

\* The work was financially supported by RFBR (project № 07-04-00371-a, 13-04-01100)



## Abstract

Under the support of the RFBR grant we have solved at high resolution the 3-D structures of two enzymes, phosphopantetheine adenylyltransferase from *Mycobacterium tuberculosis* (PPAT Mt) and thymidinephosphorylase from *E. coli* (EcTP) in apo form and in complex with some functional ligands.

PPAT Mt is a target protein for the development of anti tuberculosis drugs. EcTP, which is used widely in biotechnology for the synthesis of nucleosides analogs is homologous to human TP. The latter is the target protein for the search of antitumor drugs.

Based on the 3D-structures of PPAT complexed with substrate (ATP), product (dPCoA) or natural inhibitors (CoA) we have studied the conformational changes during reaction and suggested the structural mechanism of catalysed PPATMt reaction.

We have found that two nucleoside analogs, 3'-azidothymidine and 2'-fluoro-3'-azido-dideoxyuracil, which are used as therapeutic preparates interact with TP as its reversible inhibitors. The crystalline complexes of TP with both compounds have been prepared and their 3D-structures have been solved. Based on the analysis of 3D- structures we have shown that the binding of nucleosides with 3'-azido group in the ribose ring causes the formation the hydrophobic pocket in the active site which accommodates the azido group. Both inhibitors are bound in the active site in the orientation which differs from the orientation of the substrate. The results obtained are of special interest for the synthesis of the new class of TP inhibitors.

The coordinates of 9 atomic models which can be used for the search of selective inhibitors of both enzymes were deposited to the Protein data bank on the results of this study.

## References

- Blundell T.L., Jhoti H., Abell Ch.**  
High-throughput crystallography for lead discovery in drug design // *Nature Reviews Drug Discovery*. – 2002. – V. 1. – P.45–54.
- Abiko Y.**  
Separation and substrate specificity of pantothenate kinase and phosphopantothenoylcysteine synthetase // *J. Biochem.* – 1967. – V.61. – P. 290–299.
- Robinson J.D., Neely J.R.**  
(1985) Coenzyme A metabolism // *Am. J. Physiol.* – 1968. – V. 248, E1–E9.
- Worrall D.M., Tubbs P.K.**  
A bifunctional enzyme complex in coenzyme A biosynthesis: purification of pantetheine phosphate adenylyltransferase and dephospho-CoA kinase // *Biochem. J.* – 1983. – V.215. – P. 153–157.
- Timofeev V.I., Smirnova E.A., Chupova L.A., Esipov R.S., Kuranova I.P.**  
Preparation of the crystal complex of phosphopantetheineadenylyltransferase from *Mycobacterium tuberculosis* with coenzyme A and investigation of its three-dimensional structure at 2.1 Å resolution // *Crystallography Reports*. – 2010. – V. 55, № 6. – P.1050–1059.
- Timofeev V.I., Smirnova E.A., Kuranova I.P., Chupova L.A., Esipov R.S.**  
Three-dimensional structure of phosphopantetheine adenylyltransferase from *Mycobacterium tuberculosis* in the complexes with coenzyme A and dephosphocoenzyme A // *Crystallography Reports*. – 2012. – V. 57, № 1. – P. 96–104.
- Timofeev V.I., Smirnova E.A., Chupova L.A., Esipov R.S., Kuranova I.P.**  
X-ray study of the conformational changes in the molecule of phosphopantetheine- adenylyltransferase from *Mycobacterium tuberculosis* during the catalyzed reaction // *Acta Crystallographica, Section D*, D68. – 2012. – P. 1660–1670.
- Kuranova I.P., Smirnova E.A., Abramchik Yu.A., Chupova L.A., Esipov R.S., Akparov V.Kh., Timofeev V.I., Kovalchuk M.V.**  
Crystal growth of phosphopantetheineadenylyltransferase, carboxypeptidase T, and thymidine phosphorylase on the International Space Station by the capillary counter diffusion method // *Crystallography Reports*. – 2011. – V.56, № 5. – P.884–891.
- Garcia-Ruiz J.M., Moreno A.**  
Crystallization of biological macromolecules using agarose gel // *Acta Cryst.* – 1994. – V. D50. – P.484–490.
- Куранова И.П.**  
Кристаллизация белков на Земле и в невесомости // *Поверхность*. – 2004, № 6. – С. 4–12.
- Tanaka H., Inaka K., Sugiyama S., Takahashi S., Sano S., Sato M., Yoshitomi S.**  
JAXA protein crystallization in space: ongoing improvements for growing high-quality crystals // *J. Synchrotron Rad.* – 2004. – V.11. – P. 45–48.
- Smirnova E.A., Kislitsyn Yu.A., Sosfenov N.I., Lyashenko A.V., Popov A.N., Baidus' A.N., Timofeev V.I., Kuranova I.P.**  
Protein crystal growth on the Russian segment of the international space station // *Crystallography Reports*. – 2009. – V. 54, № 5. – P. 901–911.
- Izard T., Geerlof A.**  
The crystal structure of a novel bacterial adenylyltransferase reveals half of sites reactivity // *EMBO J.* – 1999. – V.18. – P.2021–2030 .
- Wubben T.J., Mesecar A.D.**  
Kinetic, Thermodynamic, and Structural Insight into the Mechanism of Phosphopantetheine Adenylyltransferase from *Mycobacterium tuberculosis* // *J. Mol. Biol.* – 2010. – V. 404. – P.202–214
- Timofeev V.I., Abramchik Yu.A., Fateev I.V., Zhukhlistova N.E., Murav'eva T.I., Kuranova I.P., Esipov R.S.**  
Three-dimensional structure of thymidinephosphorylase from *E.coli* in complex with 3'-azido-2'-fluoro-2,3'-dideoxyuridine // *Crystallography Reports*. – 2013. – V. 58, № 6. – P. 842–853.
- Timofeev V., Abramchik Yu., Zhukhlistova N., Muravieva T., Fateev I., Esipov R., Kuranova I.**  
3'-Azidothymidine in the active site of *Escherichia coli* thymidine phosphorylase: the peculiarity of the binding on the basis of X-ray study // *Acta Cryst.* – 2014. D70. – P. 1155–1165.
- Pugmire M.J., Ealick S.E.**  
Structural analyses reveal two distinct families of nucleoside phosphorylases // *Biochem. J.* – (2002) – V.361, P. 1–25.
- Mikhailopulo I.A., Miroshnikov A.I.**  
Biologically important nucleosides: modern trends in biotechnology and application // (2011). *Mendelev Comm.* – 2011. – V.21. – P. 57–68.
- Schwartz M.**  
Thymidine Phosphorylase from *Escherichia coli* // *Eur. J. Biochem.* – 1971. – V.21. – P. 191–198.
- Bicknell R., Harris A.L.**  
Mechanisms and therapeutic implications of angiogenesis // *Curr Opin Oncol.* – 1996. – V. 8. – P.60–65.
- Baba M., De Clercq E., Tanaka H., Ubasawa M., Takashima H., Sekiya K., Nitta I., Umezaki K., Nakashima H., Mori S.**  
Potent and selective inhibition of human immunodeficiency virus type 1 (HIV-1) by 5-ethyl-6-phenylthiouracil derivatives through their interaction with the HIV-1 reverse transcriptase // *Proc Natl Acad Sci USA.* – 1991. – V. 88(6). – P. 2356–2360.
- Walter M.R., Cook W.J., Cole L.B., Short S.A., Koszalka G.W., Krenitsky T.A., Ealick S.E.**  
Three-dimensional structure of thymidine phosphorylase from *Escherichia coli* at 2.8 Å resolution // *J. Biol. Chem.* – V. 265. – P.14016–14022.





ния элементов и последовательности фазовых превращений. Подобные исследования проводились для тонкопленочных структур системы Al–Cu–Fe. При этом методом рентгенофазового анализа изучалось изменение фазового состава слоев при отжиге [6–7]. Перемешивание слоев в пленках Al–Cu–Fe, подвергнутых отжигу при различных температурах, исследовалось методом обратного Резерфордского рассеяния [8] и методом Оже-спектроскопии в сочетании с ионным травлением [9].

В настоящей работе представлены результаты исследования эволюции структуры и фазового состава в тонкопленочных слоистых структурах Al–Pd–Re в процессе формирования квазикристаллической фазы при постадийном [10] и *in-situ* [11] отжиге. Процесс перемешивания слоев структуры исследовался методом стоячих рентгеновских волн в области полного отражения, а степень изменения фазового состава образцов оценивалась методом рентгенофазового анализа.

Метод стоячих рентгеновских волн (СРВ) является одним из перспективных направлений развития спектрально-селективной рентгеновской спектроскопии [12–6]. В частности, использование метода стоячих рентгеновских волн в условиях полного внешнего отражения (СРВ в ПВО) позволяет получать спектрально-селективную информацию о местоположении атомов в слоистых структурах относительно границ раздела по нормали к подложке.

Метод рентгенофазового анализа (РФА) широко применяется для исследования фазового состава веществ, определения состояния твердого тела и параметров кристаллической решетки [6, 7].

#### Постадийный отжиг

Измерения методом СРВ в ПВО проведены на станции КМС-2 центра синхротронного излучения BESSY II (Германия) при энергии пучка 11 кэВ [10]. Исследование образцов методом рентгенофазового анализа проводи-

лось на лабораторном дифрактометре с вращающимся медным анодом (SmartLab, ИК РАН, Москва).

Исследовалась серия однотипных образцов, представляющих собой слоистую структуру из последовательно нанесенных на сапфировую подложку методом ионно-плазменного напыления слоев Re, Al, Pd. Технологически заявленные толщины слоев Re, Al, Pd составляли 2 нм, 35 нм, 8 нм. Соотношение элементов в приготовленных образцах соответствовало области концентраций образования икосаэдрической квазикристаллической фазы  $i\text{-Al}_{70}\text{Pd}_{20}\text{Re}_{10}$  в массивных образцах.

Режим формирования стабильной фазы  $i\text{-Al}_{70}\text{Pd}_{20}\text{Re}_{10}$  в данных структурах, выявленный в ходе исследований [8], – двухступенчатый вакуумный отжиг: нагрев до 350 °С, выдержка этой температуры в течение 3 ч, последующий нагрев до 700 °С, выдержка в течение 2 ч и охлаждение. В пределах указанной последовательности температурных интервалов был выбран ряд режимов промежуточного отжига: 250 °С с выдержкой 1 ч; 350 °С с выдержкой 3 ч; 350 °С (выдержка 3 ч) и нагрев до 450 °С с выдержкой 0,25 ч; и полный цикл отжига – 350 °С (выдержка 3 ч) + 700 °С (выдержка 1 ч). Нагрев и охлаждение осуществлялся в вакуумной печи (давление  $3 \times 10^{-7}$  Па), нагрев производился со скоростью 5 град/мин, охлаждение со скоростью 10 град/мин. Образцы исследовались после каждого промежуточного отжига.

На основе полученных данных выделено три стадии в процессе формирования квазикристаллической фазы  $i\text{-Al}_{70}\text{Pd}_{20}\text{Re}_{10}$ . На первом этапе уже при 250 °С (рис. 1а) формируется составной слой из Pd и Al, наблюдаются фазы  $\text{Al}_3\text{Pd}$ ,  $\text{Al}_3\text{Pd}_2$ ,  $\text{AlPd}$  (рис. 2а). По мере нагрева происходит рост фаз с увеличенной концентрацией Pd: при 350 °С –  $\text{Al}_3\text{Pd}_2$ , при 450 °С –  $\text{AlPd}$ .

Слабые по интенсивности линии фазы  $\text{Al}_{11}\text{Re}_4$  в образцах после отжига в области температур 250–450 °С свидетельствуют о незначительном перемешивании слоев Al и Re. По мере нагрева происходит рост фаз с увеличенной концентрацией Pd: при 350 °С –  $\text{Al}_3\text{Pd}_2$ , при 450 °С –  $\text{AlPd}$ . Слабые по интенсивности линии фазы  $\text{Al}_{11}\text{Re}_4$  в образцах после отжига в области температур 250–450 °С свидетельствуют о незначительном перемешивании слоев Al и Re. На втором этапе (после 450 °С) наблюдается значительное размытие слоя Re (рис. 1б и рис. 2б). В финальной стадии происходит равномерное распределение Pd и Re (рис. 1в), что сопровождается образованием квазикристаллической фазы  $i\text{-Al}_{70}\text{Pd}_{20}\text{Re}_{10}$  (рис. 1в). Происходящие в образцах фазовые превращения соответствуют картине, наблюдаемой при отжиге слоистых образцов Al–Pd. Так, в области температур 250–350 °С происходит рост фазы  $\text{Al}_3\text{Pd}$  [8], а после отжига при температуре 350 °С в течение 1 часа образуются фазы  $\text{Al}_3\text{Pd}$ ,  $\text{Al}_3\text{Pd}_2$  и  $\text{AlPd}$  [9].

**In-situ исследования**

Следует отметить, что проведенная серия экспериментов, в силу дискретности пошаговых отжига, требовала подтверждения однозначности обнаруженных стадий структурных преобразований. Поэтому была проведена серия *in-situ* экс-

периментов по изучению изменений фазового состава тонкопленочной слоистой структуры AlPdRe, происходящих в процессе отжига (методом рентгенофазового анализа).

*In-situ* исследования проводились на станции КМС-2 (BESSY, Берлин) с энергией излучения 8 кэВ [11]. Для отжига образцов использовалась вакуумная печь, конструкция которой обеспечивала возможность регистрации дифрагированных рентгеновских лучей непосредственно в ходе отжига. Угол скольжения рентгеновского излучения к поверхности образца составлял 3 градуса, что позволило существенно увеличить изучаемую площадь образца и, следовательно, повысить уровень полезного сигнала.

Анализ дифракционных спектров от образцов со сформировавшейся квазикристаллической фазой  $i\text{-Al}_{70}\text{Pd}_{20}\text{Re}_{10}$  при постадийном отжиге (рис. 2в) показал, что положение наиболее интенсивных дифракционных пиков, отвечающих данной фазе, составляет  $42^\circ$  и  $43,5^\circ$ . В условиях ограниченной приемной апертуры двухкоординатного детектора для регистрации был выбран диапазон углов от  $36^\circ$  до  $48^\circ$  (по оси  $2\theta$ ) как наиболее информативный для исследования изменения фазового состава при формировании квазикристаллической фазы  $i\text{-Al}_{70}\text{Pd}_{20}\text{Re}_{10}$ .

Исследования показали (рис. 3), что при температуре больше  $250^\circ\text{C}$

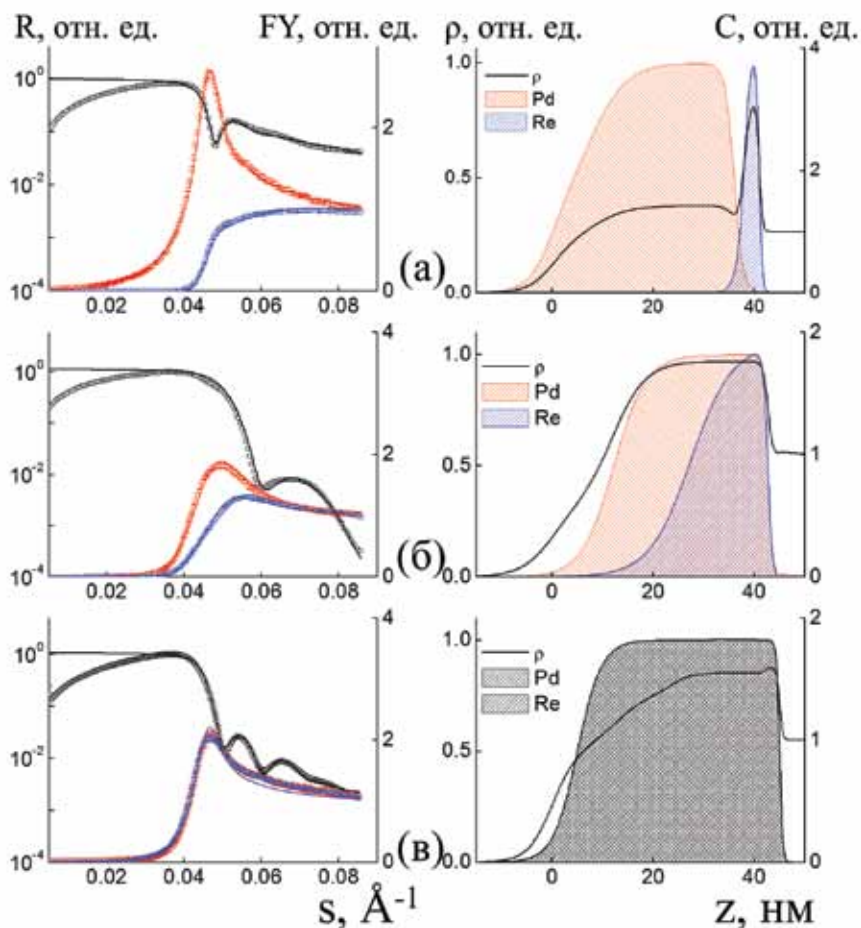


Рис. 1. Угловые зависимости зеркальной компоненты рентгеновского отражения (R) и рентгеновской флуоресценции (FY) Pd (красный), Re (синий) и соответствующие им профили электронной плотности ( $\rho$ ) и профили распределения (C) элементов Pd и Re по нормали к подложке: а –  $250^\circ\text{C}$ , выдержка 1 ч; б –  $350^\circ\text{C}$ , выдержка 3 ч +  $450^\circ\text{C}$ , выдержка 0,25 ч; в –  $350^\circ\text{C}$ , выдержка 3 ч +  $700^\circ\text{C}$ , выдержка 1 ч

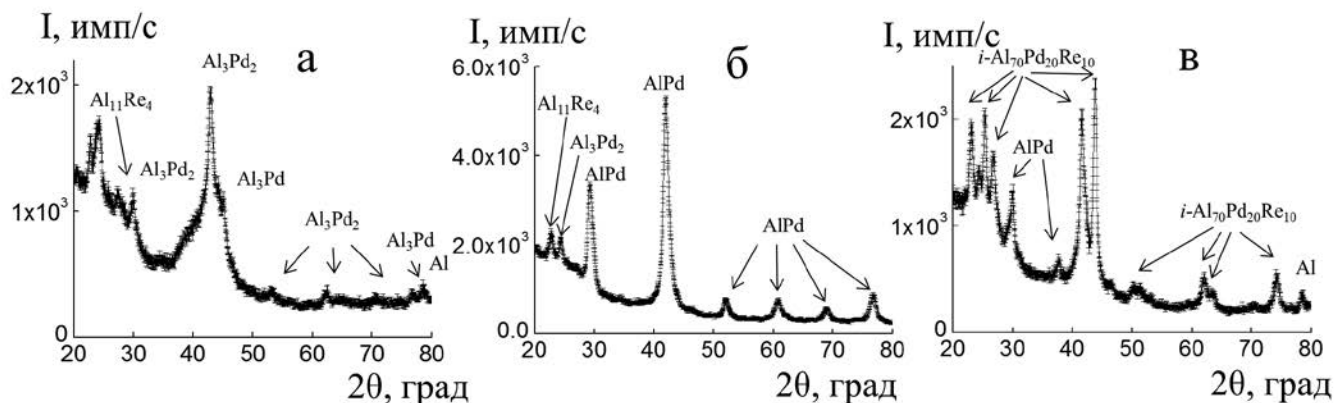


Рис. 2. Дифрактограммы образцов после различных стадий отжига: а –  $250^\circ\text{C}$ , выдержка 1 ч; б –  $350^\circ\text{C}$ , выдержка 3 ч +  $450^\circ\text{C}$ , выдержка 0,25 ч; в –  $350^\circ\text{C}$ , выдержка 3 ч +  $700^\circ\text{C}$ , выдержка 1 ч



происходит формирование фазы  $Al_3Pd$  которая переходит в  $AlPd$  при температуре около  $580^\circ C$ . Фаза  $AlPd$  полностью исчезает в процессе монотонного отжига пленки при температуре  $700^\circ C$ . Формирование квазикристаллической фазы происходит при температуре  $680^\circ C$ . При этом квазикристаллическая фаза остается стабильной при охлаждении до комнатных температур.

Приведенные данные показывают широкие возможности использованного подхода на основе взаимодополняющих методов – стоячих рентгеновских волн и рентгенофазового анализа – для изучения динамики эволюции структуры и фазовых превращений под влиянием внешних воздействий.

Рецензент –  
Имамов Рафик Мамедович

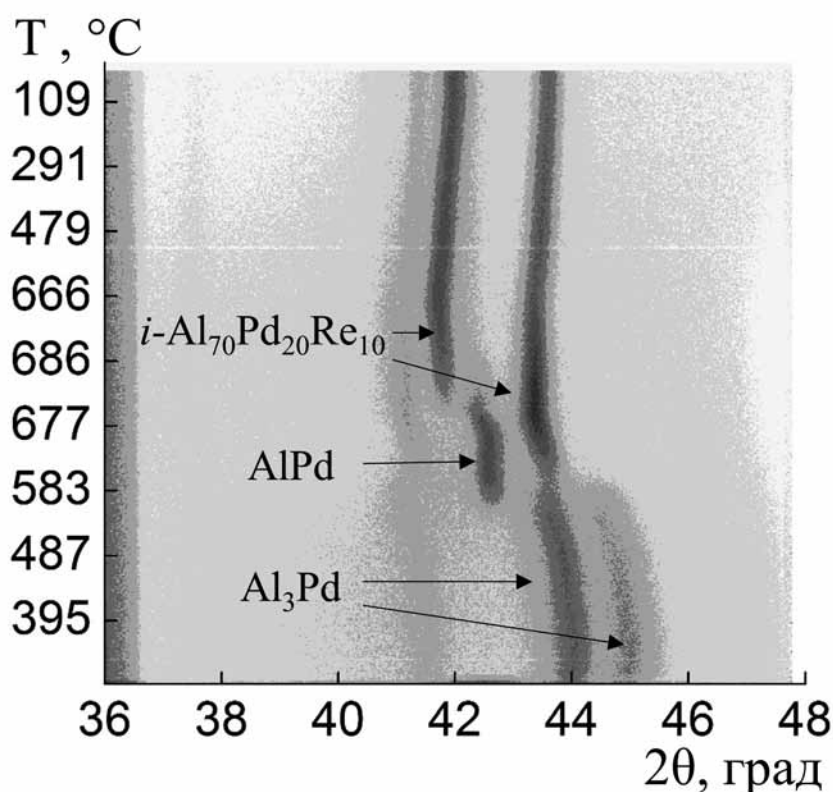


Рис. 3. Изменение интенсивности дифракционных пиков при формировании квазикристаллической фазы  $i-Al_{70}Pd_{20}Re_{10}$  в процессе отжига тонкопленочной слоистой структуры  $AlPdRe$

## Литература

1. Shechtman D., Blech I.A. The Microstructure of Rapidly Solidified  $Al_6Mn$  // Met. Trans. A. – 1985. – Vol.16, No. 6. – P.1005–1012
2. Physical Properties of Quasicrystals / Ed. Stadnik Z.M. Berlin: Springer. – 1999. – 443 p.
3. Tsai A.P., Inoue A., Yokoyama Y., Masumoto T. Stable Icosahedral Al-Pd-Mn and Al-Pd-Re Alloys // Mater. Trans. JIM. – 1990. – Vol. 31, No 2. – P. 98–103.
4. Guo J.Q., Sato T.J., Abe E. et al. Production of single quasicrystals and their electrical resistivity in the Al-Pd-Re system // Philos. Mag. Lett. – 2000. – Vol. 80, No. 7. – P. 495–502.
5. Haberkern R., Khedhri K., Madel C. et al. Electronic transport properties of quasicrystalline thin films // Mater. Sci. Eng. A. – 2000. – Vol. 294–296 – P. 475–480.
6. Grenet T., Giroud F., Loubet K. et al. Real time study of the quasicrystal formation in annealed Al-Cu-Fe metallic multilayers // Mater. Sci. Eng. A. – 2000. – Vol. 294–296. – P. 838–841.
7. Grenet T., Giroud F. et al. Real time study of the quasicrystal formation in annealed Al-Cu-Fe metallic multilayers // Philos. Mag. A. 2000. – Vol. 294. – P. 838–841.
8. Cekada M., Panjan P., Juric O.D. et al. Deposition and characterisation of Al–Cu–Fe thin films // Thin Solid Films. – 2004. – Vol. 459. – P. 267–270.
9. Cekada M., Panjan P., Dolins ek J. et al. Diffusion during annealing of Al/Cu/Fe thin films // Thin Solid Films. – 2007. – Vol.515. – P.7135–7139.
10. Серегин А.Ю., Махоткин И.А., Якунин С.Н., Ерко А.И., Терещенко Е.Ю., Шайтура Д.С., Чикина Е.А., Цетлин М.Б., Михеева М.Н., Олшанский Е.Д. Исследование процесса термической диффузии при образовании квазикристаллической фазы в тонкопленочных системах Al-Pd-Re // Кристаллография. – 2011. – Т. 56, № 3. – С.533–537.
11. Махоткин И.А., Якунин С.Н., Серегин А.Ю., Шайтура Д.С., Цетлин М.Б., Терещенко Е.Ю. Исследование формирования квазикристаллической фазы Al-Pd-Re *in-situ* процессе отжига // Кристаллография. – 2011. – Т. 56, № 5. – С. 980–983.
12. Ковальчук М.В., Кон В.Г. Рентгеновские стоячие волны — новый метод исследования структуры кристаллов. // УФН. -1986. -Т.149, № 1. -С.69-103.
13. Zheludeva S.I., Kovalchuk M.V., Novikova N.N. et al. X-ray waveguide structures of thin metal-carbon layers // J. Phys. III. -1994. -Vol.4. -P.1581-1587.
14. The X-ray Standing Wave Technique. Principles and Applications // Series on Synchrotron Radiation Techniques and Applications – Vol.7. Editors J. Zegenhagen, A. Kazimirov. World Scientific Publ. – 2013. – 534 p.
15. Zheludeva S.I., Novikova N.N., Kononov O.V., Kovalchuk M.V., Stepina N.D., Tereschenko E.Yu. Langmuir monolayers on water surface investigated by X-ray total reflection fluorescence // Materials Science and Engineering: C. – 2003. – Vol. 23, No.5. – P. 567–570.
16. Novikova N.N., Zheludeva S.I., Stepina N.D. et al. Arrangement of trace metal contaminations in thin films of liquid crystals studied by X-ray standing wave technique // Spectrochimica Acta Part B. – 2006. – Vol. 61. – P.1229–1235.
17. Яковлев В.А., Шайтура Д.С., Теплов А.А. Спектры отражения и оптические постоянные квазикристаллических пленок Al-Pd-Re толщиной 300 нм в инфракрасной области // Кристаллография. – 2007. – Т. 52, № 6. – С.1073–1086.
18. Howard J.K., Lever R.F., Smith P.J., Ho P.S. Kinetics of compound formation in thin film couples of Al and transition metals // Journal of Vacuum Science and Technology. – 1976. – Vol.13, No.1. – P.68–71.
19. Lee R.Y., Park J.H., Whang C.N. Comparative study on phase formation in Al-Pd thin film by ion beam mixing and thermal annealing // J. Mater. Sci. – 1991. – Vol. 26, No. 3. – P.721–725.





## Специфические фазовые соотношения в кривых рентгеновской дифракции от наноразмерных гетероструктур\*

Квардаков В.В., Пашаев Э.М., Чуев М.А.

Проведен качественный анализ и приведены аналитические выражения для интенсивности дифракционного отражения, которые могут быть эффективно использованы для диагностики реальной структуры произвольных многослойных гетеросистем с наноразмерными слоями методом рентгеновской дифракции высокого разрешения. Показано, что определение параметров структур производилось за счет введения дополнительных модельных слоев и минимизации отклонения от экспериментальных кривых методом наименьших квадратов. Для исследованных структур были построены и проанализированы модели, включающие дополнительные подслои. Показано, что методы рентгеновской диагностики позволяют определять толщины выращенных наноразмерных слоев с точностью не менее 3%, что позволяет создать нанопленку, точность которой составляет несколько десятых нанометра. Осуществлена разработка компьютерных моделей формирования кривых дифракционного отражения от полупроводниковых гетероструктур и проведена их апробация.

**Ключевые слова:** гетероструктуры, дифракция, нано, структура, фаза, квантовая яма, кристалл, решётка, анализ, нанотехнологии

\* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 09-02-12164-офи\_м и 14-22-01063 офи\_м.)

В последние годы в связи с развитием конвергентных технологий значительно возросла роль методов исследования структуры наноматериалов [1, 2]. Под термином «наноматериал» в самом общем смысле можно понимать объект, для которого эффективный размер или другой структурный параметр, определяющий практически значимые свойства, лежит в нанометровом диапазоне (1–100 нм) хотя бы в одном пространственном направлении [3] и наличие этой размерности обеспечивает существенное улучшение или появление качественно новых механических, химических, физических, биологических и других свойств. В настоящее время создание таких приборов, как полупроводниковые лазеры, одноэлектронные транзисторы, квантовые компьютеры и др. требует наличие технологии роста эпитаксиальных пленок, толщиной от нескольких долей до десятков нанометров с заданными электрофизическими свойствами. Именно в этих слоях формируются активные области таких приборов. Свойства этих слоев (однородность, кристалличность, деформа-

ция решетки и резкость гетерограниц) и определяют характеристики готового изделия. Это обстоятельство предопределяет необходимость развития методов диагностики реальной структуры, которые не только дают информацию о структурных параметрах исследуемых образцов, но и позволяют оптимизировать технологию роста требуемых гетерокомпозиций.

Рентгеновское, а также синхротронное излучение [4] предлагает уникальные возможности неразрушающего определения широкого набора функционально значимых свойств материалов современных высоких технологий. В частности, двухкристалльная рентгеновская дифрактометрия позволяет определять структурные характеристики тончайших слоев, расположенных не только на поверхности, но и на глубине исследуемой структуры, с высоким разрешением вплоть до отдельных монослоев (см., например, [5–13]). В основе этого метода лежат измерения кривых дифракционного отражения при углах падения рентгеновского излучения, далеких от брэгговского пика.

Проводимые экспериментальные исследования и анализ полученных рентгенодифракционных данных от гетероструктур с квантовыми ямами (КЯ) показал, что при подгонке расчетных кривых к экспериментальной результаты не адекватны для различных толщин слоев с КЯ.

Таким образом, возникла задача учета вклада толщины слоя с КЯ на кривую дифракционного отражения (КДО), решения возникшей фазовой задачи и получе-



**КВАРДАКОВ**  
Владимир Валентинович  
член-корреспондент РАН, доктор физико-математических наук, советник директора НИЦ «Курчатовский институт».



**ПАШАЕВ**  
Эльхан Мехрали-оглы  
кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, начальник отдела НИЦ «Курчатовский институт».



**ЧУЕВ**  
Михаил Александрович  
доктор физико-математических наук, зав. лабораторией Физико-технологического института РАН.

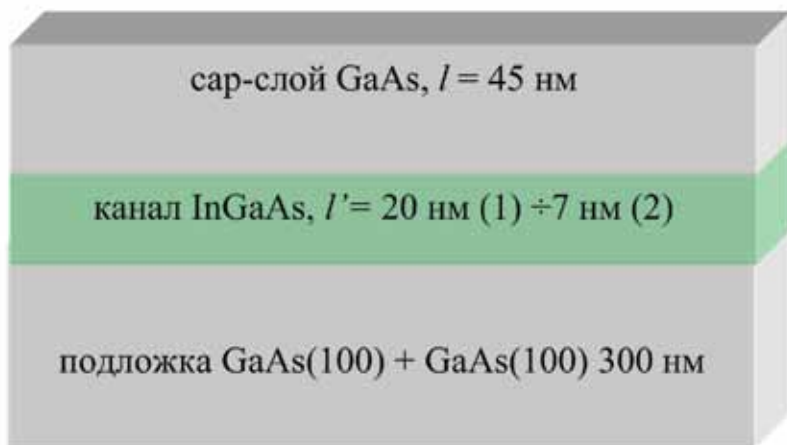


Рис. 1. Схема исследуемых гетероструктур.  $l$  и  $l'$  – толщины покровного слоя и слоя квантовой ямы

ния достоверной информации о структурных характеристиках гетероструктур. В [8] было уже показано, что в совершенных многослойных системах можно с помощью одного только метода двухкристальной рентгеновской дифрактометрии фиксировать смещения атомных слоев (вызываемых инородными слоями), сравнимые и меньше межатомного расстояния.

Для исследования структурных характеристик были выбраны две гетероструктуры GaAs/ Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>As / CaAs с различными составом (x) и толщиной (l') слоя с КЯ (рис. 1).

Современный метод молекулярно-лучевой эпитаксии позволяет выращивать гетероструктуры с квантовыми ямами с довольно резкими границами между слоями, так что амплитуды дифракционного рассеяния от отдельных слоев интерферируют между собой, и на кривых дифракционного отражения (КДО) появляется большое количество явно выраженных осцилляций (рис. 2). Основной физический механизм формирования такой интерференционной картины довольно просто объясняется в рамках идеальной трехслойной модели [8]: тонкий слой с квантовой ямой In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As дает слабый вклад в рассеяние, но сдвигает атомные слои верхнего слоя GaAs относительно атомов подложки на некоторую величину (a – параметр решетки GaAs, Δa<sub>⊥</sub> – приращение параметра решетки вдоль нормали к поверхности в напряженной квантовой яме), что приводит к дополнительному сдвигу фазы

$$\Phi = -K_h u \tag{1}$$

в амплитуде рассеяния от подложки относительно верхнего слоя GaAs, которые и интерферирует между собой (K<sub>h</sub> – модуль вектора обратной решетки для заданного отражения h).

В таблице 1 приведены структурные характеристики этих двух гетероструктур. Критические толщины слоев Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>As разного состава определялись как предельная толщина слоя, в котором еще не происходит пластическая деформация.

Для слоев GaAs с достаточно высокой степенью совершенства и широкой области углов падения излучения θ вдали от точного угла Брэгга θ<sub>B</sub>, было получено довольно простое выражение для коэффициента дифракционного отражения [8]:

$$P_{is}(\Delta\theta) = \left(\frac{\theta_0}{\Delta\theta}\right)^2 \left[ 1 + 4\sin^2\frac{\Phi}{2} - 4\sin\frac{\Phi}{2} \sin\left(\Delta qL + \frac{\Phi}{2}\right) \right] \tag{2}$$

где Δ=θ-θ<sub>B</sub>, Δq=- (2π/λ)2cosθ<sub>B</sub>Δθ – переданный импульс за вычетом вектора обратной решетки, λ – длина волны рентгеновского излучения, θ<sub>0</sub> = C|χ<sub>h</sub>|/(2sin2θ<sub>B</sub>), C – поляризационный множитель (порядка единицы) с учетом свертки с кристалломонокроматором и усреднения по поляризации излучения, χ<sub>h</sub> – Фурье-компонента поляризуемости подложки. Формула (2) определяет биения интенсивности на КДО с периодом, заданным толщиной верхнего слоя.

$$\theta_1 = \lambda / (2l \cos \theta_B), \tag{3}$$

Рентгеновские исследования проводились на двухкристальном рентгеновском спектрометре) с использованием CuK<sub>α1</sub> излучения трубки

Таблица 1. Структурные характеристики гетероструктур 1 и 2

№ слоя	Образец № 1		Образец № 2	
	Состав слоя	Толщина, нм	Состав слоя	Толщина, нм
1	GaAs	45	GaAs	45
2	Ga <sub>1-x</sub> In <sub>x</sub> As, x=0,2	20	Ga <sub>1-x</sub> In <sub>x</sub> As, x=0,3	7
3	Подложка GaAs + 300 нм GaAs	0,45 мкм	Подложка GaAs + 300 нм GaAs	0,45 мкм

мощностью 1,5 кВт в двухкристальной схеме при квази бездисперсионном (m-n) расположении кристаллов. Подробно условия проведения эксперимента описаны в [8].

На рис. 2 показаны КДО от гетероструктур 1 и 2 (таблица 1), а в таблице 2 приведены соответствующие значения уточненных параметров структурной модели.

Для определения искоемых параметров использовался стандартный метод наименьших квадратов, согласно которому оптимальные значения параметров структурной модели находятся с помощью минимизации функционала:

$$\chi^2 = \frac{1}{n - n_p} \sum_{i=1}^n \frac{(I^{(e)}(\theta_i) - I^{(c)}(\theta_i, \mathbf{p}))^2}{\sigma_i^2} \quad (3)$$

где  $n$  – число точек на кривой отражения,  $n_p$  – число искоемых параметров,  $I^{(e)}(\theta_i)$  – измеренная интенсивность отражения в точке  $\theta_i$ ,  $\sigma_j$  – погрешность измерений в каждой точке кривой отражения.

Для уточнения параметров реально выращенных гетероструктур на первом этапе анализа варьировались толщина каждого подслоя  $l_j$ , нормальная составляющая его деформации  $\Delta a_{j\perp}/a$  ( $a$  – параметр решетки подложки) и статический фактор Дебай-Валлера  $w_j$ , который задает степень аморфизации слоя  $f_i = \exp(-w_j) = \exp(-\langle (K_i u)^2 \rangle_i)$ .

Как видно из рис. 2, расчетные кривые в целом довольно хорошо описывают экспериментальные кривые для обоих образцов, что вместе с небольшим отклонением полученных структурных параметров от технологических (таблица 1) свидетельствует, прежде всего, о хорошем качестве выращенных эталонных образцов.

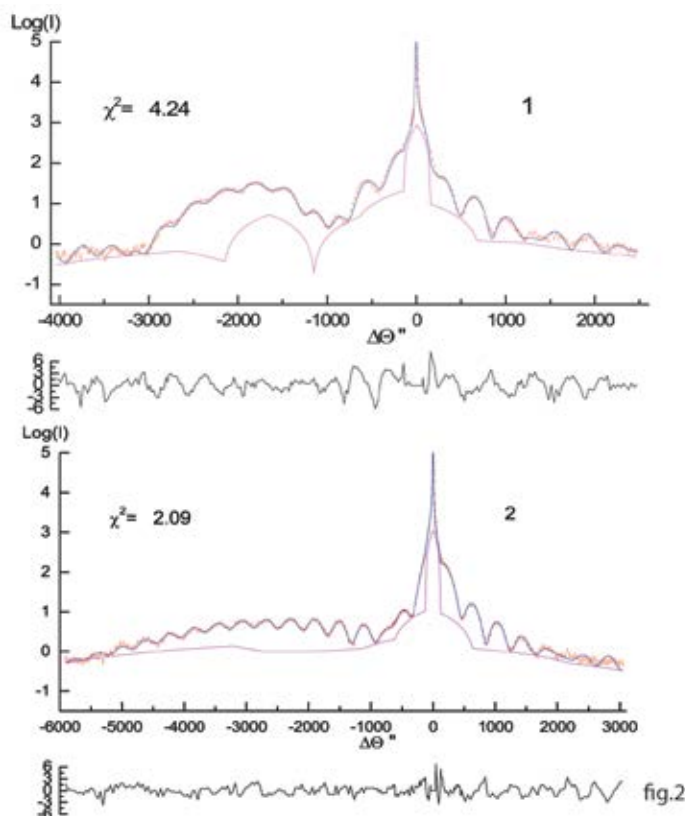


Рис. 2. Экспериментальные КДО гетероструктур GaAs/In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As/GaAs (вертикальные штрихи) и теоретические кривые (сплошные линии) от плоскостей (004), рассчитанные в трехслойных моделях. Точки показывают вклад некогерентного диффузного фона. Под каждой КДО показаны разности между расчетными и экспериментальными кривыми в единицах стандартного отклонения

Однако следует отметить, что соответствующие значения случайной величины  $\chi^2$ , характеризующие качество подгонки экспериментальных данных, с математической точки зрения говорят о неидеальном качестве подгонки, так как они не достаточно близки к единице. Это обстоятельство отнюдь не является удивительным, поскольку в реальной ситуации границы между слоями гетероструктуры не являются абсолютно резкими, и размытие границ раздела проявляется на КДО в виде отклонения наблюдаемой интерференционной картины от идеальной, описанной в [8], и легко фиксируется с использованием адекватного математического аппарата, который позволяет определить не только параметры основных слоев структуры, задаваемых по технологии роста, но и характеристики границ раздела между ними.

Таблица 2. Параметры слоев гетероструктур в трехслойных моделях

№	Образец № 1, x=0,2			Образец № 1, x=0,3		
	$l_j$ , нм	$\Delta a_{j\perp}$ , %	$f_j$	$l_j$ , нм	$\Delta a_{j\perp}$ , %	$f_j$
$\chi^2$	4,24			2,09		
1	44,94(4)	0,015(3)	0,953(7)	44,72(5)	0,009(1)	0,960(8)
2	<b>16,87(4)</b>	<b>1,539(4)</b>	<b>0,82(1)</b>	<b>6,94(8)</b>	<b>2,55(3)</b>	<b>0,83(3)</b>
	Подложка		0,81(2)	Подложка		0,84(1)



Соответствующий формализм для описания экспериментальных КДО в рамках динамической теории дифракции рентгеновских лучей был разработан в [7, 15] и реализован в виде компьютерной программы для анализа КДО от разных кристаллографических плоскостей, так что двухкристальная рентгеновская дифрактометрия фактически стала штатным методом диагностики гетероструктур с произвольным числом слоев.

Однако общая проблема анализа КДО от произвольных гетероструктур связана с неоднозначной интерпретацией экспериментальных данных, которая обусловлена частичной потерей фазовой информации, поскольку в эксперименте измеряется не амплитуда отражения, а его интенсивность. Если параметры реально выращенной структуры слабо отличаются от технологических параметров, то задача сводится всего лишь к уточнению параметров исходной модели структуры, заданной технологией роста. В другой ситуации на первый план выходит задача определения параметров начальной модели структуры, которая наиболее близко соответствует реально выращенной. Для нахождения такой модели необходимо проанализировать качественные особенности, которые наблюдаются на экспериментальных КДО и отражают изменения фазовых соотношений в амплитуде рассеяния от реально выращенной структуры по сравнению с заданной по технологии [8, 16]. В свою очередь, такой качественный анализ позволяет приблизительно оценить значения наиболее значимых параметров структуры, которые и определяют стартовую модель для дальнейшего анализа на основе общих формул. Этот подход прекрасно работает в случае анализа КДО от гетероструктур с достаточно тонкими квантовыми ямами, когда амплитудой рассеяния от них можно пренебречь в качественном анализе, и параметры начальной модели реальной структуры можно оценить на основе простой формулы (2). Однако для более толстых квантовых ям, когда вклад рассеяния от квантовой ямы в интегральный коэффициент отражения становится существенным, формализм, развитый в [8], не работает и требует уточнения.

Качественный анализ формирования интерференционной картины на кривых дифракционного отражения рентгеновских лучей от гетероструктур с квантовыми ямами различной толщины показал, что помимо хорошо известного эффекта, связанного с дополнительным сдвигом фазы в амплитудах дифракционного рассеяния покрывающего слоя и подложки за счет небольшого смещения атомных слоев в квантовой яме, форма кривой отражения существенным образом зависит от толщины квантовой ямы, отражая специфические фазовые соотношения в инте-

гральной амплитуде отражения [17]. В рамках анализа были получены простые аналитические выражения, которые позволяют не только описать тонкие детали интерференционной картины на кривой отражения, но и приблизительно оценить значения наиболее значимых параметров реально выращенной гетероструктуры, которые определяют наиболее адекватную стартовую модель для дальнейшего анализа на основе общих формул динамической дифракции.

На *рис. 2* на обеих КДО наблюдается большое количество осцилляций в широком угловом интервале углов падения  $\theta$  в окрестности точного угла Брэгга  $\theta_B$ . При этом форма КДО от образца 2 качественно определяется суперпозицией интерференционных биений интенсивности отражения в соответствии с формулой (2) и широкого «брэгговского» пика от квантовой ямы (с увеличенным по отношению к подложке параметром решетки) слева от основного брэгговского пика, тогда как интерференционная картина на КДО от образца 1 носит более сложный характер, что в первую очередь связано с наличием ярко выраженных биений интенсивности дифракционного отражения от самой квантовой ямы конечной толщины:

$$P_{qw}(\Delta\theta) = \left( \theta_0 \tilde{f}_{qw} \frac{L' \sin x}{\tilde{\lambda} x} \right)^2, \quad (4)$$

где  $\tilde{f}_{qw} = f_{qw} |\chi_h| / |\chi_h^{(x)}|$ ,  $f_{qw}$  – статистический фактор Дебая-Валлера, характеризующий степень кристаллического совершенства квантовой ямы,  $\chi_h^{(x)}$  – Фурье-компонента поляризуемости квантовой ямы,

$$x = (\Delta\theta_B - \Delta\theta) L' / 2\tilde{\lambda},$$

$$\Delta\theta_B = -\tan \theta_B \Delta a_{\perp} / a, \quad (5)$$

описывает изменение угла Брэгга для квантовой ямы относительно подложки. Формула (4) определяет затухающие биения интенсивности на КДО с максимумом при  $\Delta\theta = \Delta\theta_B$  и периодом

$$\theta_{qw} = \lambda / (2l' \cos \theta_B), \quad (6)$$

который определяется толщиной квантовой ямы.

Однако расчеты, проводимые без учета конечной толщины верхнего покровного слоя, не позволяют минимизировать величину функционала  $\chi^2$ . Как было показано в [17], на структурах интерференционных биений приведенной интенсивности отражения видно, что в максимумах «низкочастотных» биений, которые связаны с толщиной квантовой ямы выражением (4), реализуются поочередно то максимумы, то минимумы «высокочастотных» биений, связанных с толщиной верхнего слоя GaAs выражением (2). Этот факт свидетельствует о существенном вкладе интерференции между амплитудами отражения от всех трех слоев, а не только между амплитудами двух, наиболее толстых слоев GaAs, которую описывает формула (2), т.е. необходимо провести более тщательный качественный анализ формирования КДО с учетом конечной толщины квантовой ямы.

Было показано, что основная особенность формы КДО – «высокочастотные» биения, связанные с толщиной верхнего слоя GaAs, описывается выражением, скорректированным на толщину квантовой ямы:

$$\theta_1 = \lambda / [(2l + l') \cos \theta_B] \quad (7)$$

Что же касается «низкочастотных» биений, связанных с толщиной квантовой ямы, то их период определяется все тем же выражением (6).

С учетом вышеописанных особенностей, а также тщательным учетом аппаратной функции используемого рентгеновского дифрактометра [15], был проведен дальнейший анализ исследуемых структур. На следующем этапе для улучшения качества подгонки и получения дополнительной информации об искажении исходной структуры в модель вводились дополнительные подслои. В результирующей модели структуры были введены три таких подслоя, один – на поверхности структуры для описания вполне естественно возникающих искажений за счет различного рода процессов старения образца, и еще два подслоя сверху и снизу от квантовой ямы для описания гете-

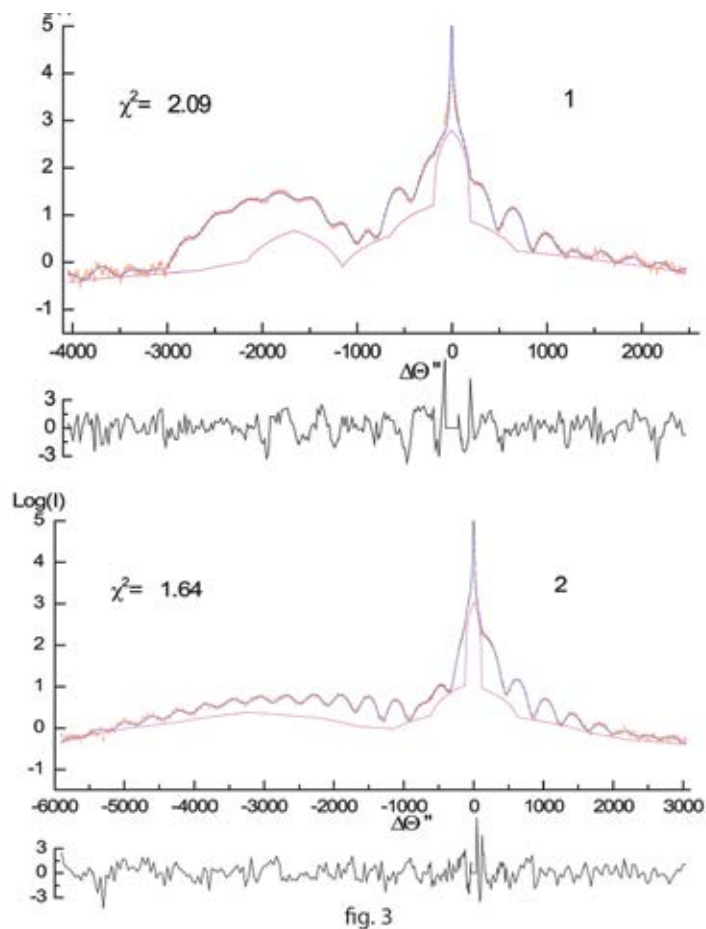


Рис. 3. Экспериментальные КДО гетероструктур GaAs/In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As/GaAs (вертикальные штрихи) и теоретические кривые (сплошные линии) от плоскостей (004), рассчитанные в результирующих моделях ( $\chi^2=2,09$  и  $1,64$  для образцов 1 и 2, соответственно)

рограниц. В процессе введения подслоев повторялась процедура подгонки экспериментальных КДО в рамках новой модели, что позволило в конечном итоге существенно улучшить согласие расчетных и экспериментальных КДО от обоих образцов. (рис. 3). Соответствующие значения структурных параметров в результирующих моделях приведены в таблице 3 (параметры квантовой ямы и гетерограниц выделены жирным шрифтом). Отметим, что проведенный анализ не позволил определить толщину нарушенного слоя на поверхности образца 2, что, по нашему мнению, свидетельствует о ее хорошем качестве (гладкости).

Наиболее характерными особенностями результирующих моделей являются следующие:

- 1) квантовая яма In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As в обоих образцах оказывается несколько размытой по концентрации In, а ее гетерограницы со стороны буфера – существенно более резкие, чем с противоположной стороны (таблица 3). Этот факт может быть связан с явлением частичной сегрегации атомов In на поверхности GaAs;
- 2) содержание In в квантовых ямах оказалось ниже по сравнению с заложенным по технологии их ро-

Таблица 3. Параметры слоев эталонных гетероструктур в результирующих моделях из анализа КДО

№	Образец № 1, $x=0,174(6)$			Образец № 1, $x=0,287(8)$		
	4,24			2,09		
$\chi^2$						
$j$	$l_j$ , нм	$\Delta a_{j,1}$ , %	$f_j$	$l_j$ , нм	$\Delta a_{j,1}$ , %	$f_j$
1	3,8(±0,2)	0,07(3)	0,75(2)	44,72(5)	0,009(1)	0,960(8)
2	38,5(±0,4)	0,008(2)	1,00(1)			
3	<b>3,9(±0,3)</b>	<b>0,21(5)</b>	<b>0,85(3)</b>	<b>4,1(4)</b>	<b>0,16(4)</b>	<b>0,89(2)</b>
4	<b>16,1(±0,2)</b>	<b>1,568(5)</b>	<b>0,81(2)</b>	<b>6,5(1)</b>	<b>2,58(4)</b>	<b>0,72(4)</b>
5	<b>2,3(±0,3)</b>	<b>0,13(8)</b>	<b>0,95(5)</b>	<b>6(1)</b>	<b>0,05(2)</b>	<b>0,83(2)</b>
	Подложка		0,81(2)	Подложка		0,86(2)

ста, что связано с размытием квантовой ямы из-за достаточно высокой степени ее легирования.

### Выводы

Результаты, приведенные в этих работах, показывают, что исследование различных многослойных гетерокомпозиций методами рентгеновской дифрактометрии позволяют устанавливать реальные структурные параметры этих объектов. Описанный анализ параметров гетероструктур может быть эффективно использован для диагностики реальной структуры произвольных многослойных гетеросистем с наноразмерными слоями методом рентгеновской дифракции высокого разрешения. Осуществлена разработка компьютерных моделей формирования кривых дифракционного отражения от полупроводниковых гетероструктур в рентгеновском дифрактометре, проведена апробация разработанных

методов и методик на рентгеновском дифрактометре. Эти измерения еще раз подтверждают, что методы рентгеновской диагностики позволяют определять толщины выращенных наноразмерных слоев с точностью не менее 3%, что позволяет создать «нанолинейку», точность которой составляет несколько десятых нанометра.

**Рецензент –  
Асадчиков Виктор Евгеньевич**

Авторы выражают свою благодарность М.В. Ковальчуку за ценные советы и поддержку при выполнении этой работы.

### Литература

1. Ковальчук М.В. Наука и жизнь: моя конвергенция: в 2-х т. – М. – 2011.
2. Ковальчук М.В., Жёлудева С.И., Носик В.Л. Рентгеновские лучи от объема к поверхности // Природа. – 1997. – № 2. – С. 54.
3. Gleiter H. Nanostructured Materials//Advanced Materials. – 1992. – Vol. 4, Issue 7-8. – P. 474, DOI: 10.1002/adma.19920040704.
4. Ковальчук М.В., Квардаков В.В., Корчуганов В.Н. КИСИ вчера, сегодня, завтра // Природа. – 2013. – № 12. – С. 25.
5. Tapfer L., Ploog K. X-ray interference in ultrathin epitaxial layers: A versatile method for the structural analysis of single quantum wells and heterointerfaces// Phys. Rev. 1989. – Vol. 40. – P. 9802. DOI: http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.40.9802.
6. Афанасьев А.М., Александров П.А., Имамов Р.М. //Рентгеновская диагностика субмикронных слоев. М: Наука. – 1989. – 151 с.
7. Афанасьев А.М., Чуев М.А., Имамов Р.М., Ломов А.А. Исследование многослойных структур на основе слоев GaAs-In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As методом двухкristальной рентгеновской дифрактометрии. // Кристаллография. – 1997. – Т. 42, № 3. – С. 514
8. Афанасьев А.М., Чуев М.А., Имамов Р.М., Пашаев Э.М., Якунин С.Н., Хорват Дж. Двухкristальная рентгеновская дифрактометрия в роли метода стоячих рентгеновских волн. // Письма в ЖЭТФ. – 2001. – Т. 74, № 10. – С. 560.
9. Боуэн Д.К., Таннер Б.К. Высокорастворимая рентгеновская дифрактометрия // 2002. – Санкт-Петербург «Наука». – 274 с.
10. Aronzon V.A., Kovalchuk M.V., Pashaev E.M., Chuev M.A., Kvardakov V.V., Subbotin I.A., Rylkov V.V., Pankov M.A., Likhachev I.A., Zvonkov B.N., Danilov Yu.A., Vihrova O.V., Lashkul A.V., Laiho R. Structural and transport properties of GaAs/ $\delta$ -Mn/GaAs/In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As/GaAs quantum well. J. Phys.: Condensed Matter. – 2008. – V. 20, No. 145207. – 9 pp.
11. Tapfer L., Ospelt M., Kanel H. Monolayer resolution by means of x-ray interference in semiconductor heterostructures. // J.Appl. Phys. – 1990. – V.67. – P. 1298.
12. Fischer G.G., Zaumseil P. Investigation of the high-temperature behaviour of strained Si<sub>1-x</sub>Gex/Si and Si<sub>1-y</sub>Gey/Si heterostructures // J. Phys. D: Appl. Phys. – 1995. – Vol. 28. – P. A109.
13. Fatemi M., Stahibush R.E. X-ray rocking curve measurement of composition and strain in Si-Ge buffer layers grown on Si substrates // Appl. Phys. Lett. 1991. – Vol. 58, No. 8. – P. 825.
14. Pashaev E.M., Yakunin S.N., Zaitsev A.A., Mokerov V.G., Fedorov Yu.V., Horvath Zs.J., Imamov R.M. InAs quantum dots in multilayer GaAs-based heterostructures. // Phys. Stat. Sol. (a). 2003. – Vol. 195, No. 1. – P. 204.
15. Чуев М.А., Пашаев Э.М., Квардаков В.В., Субботин И.А. Нетривиальная роль аппаратной функции в формировании кривых рентгеновской дифракции в двухкristальной схеме // Кристаллография. – 2008. – Т. 53, № 5. – С. 808.
16. Чуев М.А., Субботин И.А., Пашаев Э.М., Квардаков В.В., Аронзон Б.А. Фазовые соотношения в анализе кривых рентгеновской рефлектометрии от несовершенных сверхрешеток // Письма в ЖЭТФ. – 2007. – Т. 85, Вып. 1. – С. 21–26.
17. Чуев М.А., Пашаев Э.М., Ковальчук М.В., Квардаков В.В. Фазовые соотношения и форма кривых рентгеновской дифракции от гетероструктур с квантовыми ямами. Письма в ЖЭТФ. – 2009. – Т. 90, Вып. 3. – С. 204–209.

English ████████████████████████████████

# Specific Phase Relations in the Shape of the X-ray Rocking Curves from Nanosized Heterostructures\*

*Vladimir V. Kvardakov* –  
 Doctor of Science, Corresponding member,  
 Professor RAS, Adviser to the Director,  
 National Research Centre "Kurchatov Institute"  
 1, Akademika Kurchatova pl.,  
 Moscow, 123182, Russia  
 e-mail: kvard@kia.ru

*Elkhan M. Pashaev* –  
 PhD, Senior researcher,  
 Head of Division, National Research  
 Centre "Kurchatov Institute"  
 1, Akademika Kurchatova pl.,  
 Moscow, 123182, Russia  
 e-mail: elkhanpashaev@gmail.com

*Mikhail A. Chuev* –  
 Doctor of Science, Senior  
 researcher, Institute of Physics  
 and Technology RAS,  
 36-1, Nakhimovskiy pr.  
 Moscow, Russia  
 e-mail: chuev@ftian.ru

## Abstract

A qualitative analysis and analytical expressions for X-ray diffraction intensity from the real multilayer heterosystems with nanoscale layers are presented. The results are used for the accurate calculations of the structure parameters. The introductions of additional layers in the model and minimization procedure in deviation of the calculated curves from the experimental ones are used by least squares. The models with additional sub-layers were constructed and analyzed for the investigated structures. It is shown that the methods of X-ray diagnostics allow defining the thickness of the grown layers with nanoscale accuracy of at least 3%, which allows creating nanoruler with a few tenths of nanometer accuracy. The development of computer models of the reflection curves of semiconductor heterostructures and their approval are carried out.

**Keywords:** Heterostructure, diffraction, nano, structure, phase, quantum well, crystal, lattice, analysis, nanotechnology.

## References

- Kovalchuk M.V.*  
Science and life: My convergence: in 2 vol. – 2011. – Moscow (in Russian)
- Kovalchuk M.V., Zheludeva S.I., Nosk V.L.*  
X-rays from the volume to surface // Priroda. – 1997. – № 2. – P. 54.
- Gleiter H.*  
Nanostructured Materials//Advanced Materials. – 1992. – Vol. 4, Issue 7-8. – P. 474, DOI: 10.1002/adma.19920040704.
- Kovalchuk M.V., Kvardakov V.V., Korchuganov V.N.*  
KCSR yesterday, today and tomorrow // Priroda. – 2013, № 12. – P. 25.
- Tapfer L., Ploog K.*  
X-ray interference in ultrathin epitaxial layers: A versatile method for the structural analysis of single quantum wells and heterointerfaces// Phys. Rev. 1989. – Vol. 40. – P. 9802. DOI: http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.40.9802.
- Afanas'ev A.M., Aleksandrov P.A., Imamov R.M.*  
X-ray Diffraction Diagnostics of Submicron Layers // – 1989. – Nauka, Moscow, [in Russian].
- Afanas'ev A.M., Chuev M.A., Imamov R.M., Lomov A.A.*  
Study of multilayer structures based on GaAs-In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As by double crystal X-ray diffraction method. // Crystallography Reports. – 1997. – Vol. 42. – P. 467. (Published in Kristallografiya. – 1997. – Vol. 42, No. 3. – P. 514).
- Afanas'ev A.M., Chuev M.A., Imamov R.M., Pashaev E.M., Yakunin S.N., Horvat J.*  
Double-Crystal X-ray Diffractometry in the Role of X-ray Standing-Wave Method // JETP Letters. – Vol. 74, No. 10. – 2001. – P. 498. (Translated from Pisma v Zhurnal Eksperimental'noi i Teoreticheskoi Fiziki. – Vol. 74, No. 10. – 2001. – P. 560–564).
- Bowen D.K., Tanner B.K.*  
High resolution X-Ray diffractometry and topography // – 2002. – St. Petersburg «Nauka». – 274 pp. (in Russian).
- Aronzon B.A., Kovalchuk M.V., Pashaev E.M., Chuev M.A., Kvardakov V.V., Subbotin I.A., Rylkov V.V., Pankov M.A., Likhachev I.A., Zvonkov B.N., Danilov Yu.A., Vihrova O.V., Lashkul A.V., Laiho R.*  
Structural and transport properties of GaAs/δ-Mn/GaAs/InxGa1-xAs/GaAs quantum well. J. Phys.: Condensed Matter. – 2008. – V. 20, No. 145207. – 9 pp.
- Tapfer L., Ospelt M., Kanel H.*  
Monolayer resolution by means of x-ray interference in semiconductor heterostructures. // J. Appl. Phys. – 1990. – V.67. – P. 1298.
- Fischer G.G., Zaumseil P.*  
Investigation of the high-temperature behaviour of strained Si1-xGex/Si and Si1-yGe/Si heterostructures // J. Phys. D: Appl. Phys. – 1995. – Vol. 28. – P. A109.
- Fatemi M., Stahibush R.E.*  
X-ray rocking curve measurement of composition and strain in Si-Ge buffer layers grown on Si substrates // Appl. Phys. Lett. 1991. – Vol. 58, No. 8. – P. 825.
- Pashaev E.M., Yakunin S.N., Zaitsev A.A., Mokerov V.G., Fedorov Yu.V., Horvath Zs.J., Imamov R.M.*  
InAs quantum dots in multilayer GaAs-based heterostructures. // Phys. Stat. Sol. (a). 2003. – Vol. 195, No. 1. – P. 204.
- Chuev M.A., Pashaev E.M., Kvardakov V.V., Subbotin I.A.*  
Nontrivial Role of the Resolution Function in the Formation of Double-Crystal X-Ray Rocking Curves // Crystallography Reports. – 2008. – Vol. 53, No. 5. – P. 734. (Published in Kristallografiya. – 2008. – Vol. 53, No. 5. – PP. 780–787).
- Chuev M.A., Subbotin I.A., Pashaev E.M., Kvardakov V.V., Aronzon B.A.*  
Phase Relations in Analysis of Glancing Incidence X-ray Rocking Curves from Superlattices // JETP Letters. – 2007. – Vol. 85, No. 1. – P. 17–22. (Published in Pisma v Zhurnal Eksperimental'noi i Teoreticheskoei Fiziki. – 2007. – Vol. 85, No. 1. – PP. 21–26).
- Chuev M.A., Pashaev E.M., Kovalchuk M.V., Kvardakov V.V.*  
Phase Relations and the Shape of the X-ray Rocking Curves from Heterostructures with Quantum Wells. // JETP Letters. – 2009. – Vol. 90, No. 3. – P. 186. (Published in Pisma v Zhurnal Eksperimental'noi i Teoreticheskoi Fiziki. – 2009. – Vol. 90, No. 3. – PP. 204–209).

\*

The work was financially supported by RFBR (projects № 09-02-12164-ofi\_m & 14-22-01063 ofi\_m.)





Таблица 1. Расчетные количества химических элементов, приходящиеся на 1 атом Si (По А.Р. Оганову)

Элемент	Вселенная	Земля	Земная кора	Мантия (увеличение глубины)	Пиролит
O	20,10	3,73	2,9	3,63 – 3,63	3,68
Na	0,06	0,06	0,12	$0,03 - 2 \cdot 10^{-3}$	0,02
Mg	1,08	1,06	0,09	0,97 – 1,09	1,24
Al	0,08	0,09	0,36	0,17 – 0,06	0,12
Si	1	1	1	1	1
P	0,01	-	$4 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-4} - 4 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-4}$
S	0,52	-	$8 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-3}$
Ca	0,06	0,06	0,14	0,05	0,09
Cr	0,01	-	$1 \cdot 10^{-4}$	0,01	0,01
Fe	0,9	0,9	0,11	0,14	0,16
Ni	0,05	-	$3 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-5}$

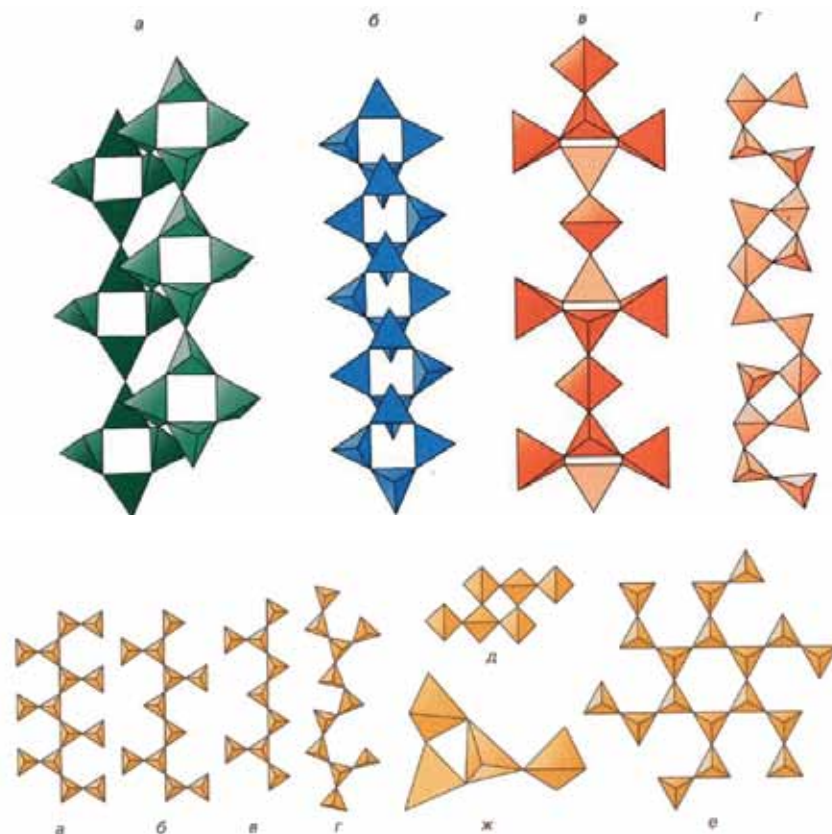
Следует также напомнить, что силикаты – наиболее распространенные минералы Земной коры. Характерная их особенность – геометрически разнообразие конфигурации комплексов из  $\text{SiO}_4$  тетраэдров, число которых превысило 100 (рис. 1). Ниже представлены объемные содержания основных породообразующих силикатов в континентальной коре:

Полевые шпаты	64%
Пироксены + амфиболы	9%
Кварц	18%
Биотит	4%
Оливин	1,5%
<b>всего</b>	<b>96,5%</b>

Вместе с тем, расчеты показывают, что это лишь 0,6% от содержания силикатов в объеме всей Земли. Таким образом, как и в Земной коре, силикаты должны доминировать и в мантии. Следовательно, именно структурные трансформации минералов, а не изменения содержаний главных химических элементов, являются основным отличием плотностных характеристик и упругих свойств глубинных оболочек Земли (рис. 2).

В связи с отмеченным выше заключением следует напомнить, что впервые английским кристаллографом Дж.Берналом было высказано предположение о том, что в мантии обычный оливин становится устойчив в виде полиморфной модификации со

структурой шпинели, плотность которой на 9% выше. Этот переход лег в основу минералогической интерпретации изменения скоростей сейсмических волн на глубине ~400 км, то есть, на границе верхняя мантия – переходная зона [11]. Сформулированный Берналом вывод основывался на предшествовавших заключениях В.М.Гольдшмидта о диморфизме химически близко-


 Рис. 1. Ленты из четверных колец в структурах силикатов (верхний рисунок)  
 Разветвленные (Si,O)-комплексы в структурах силикатов (нижний рисунок)

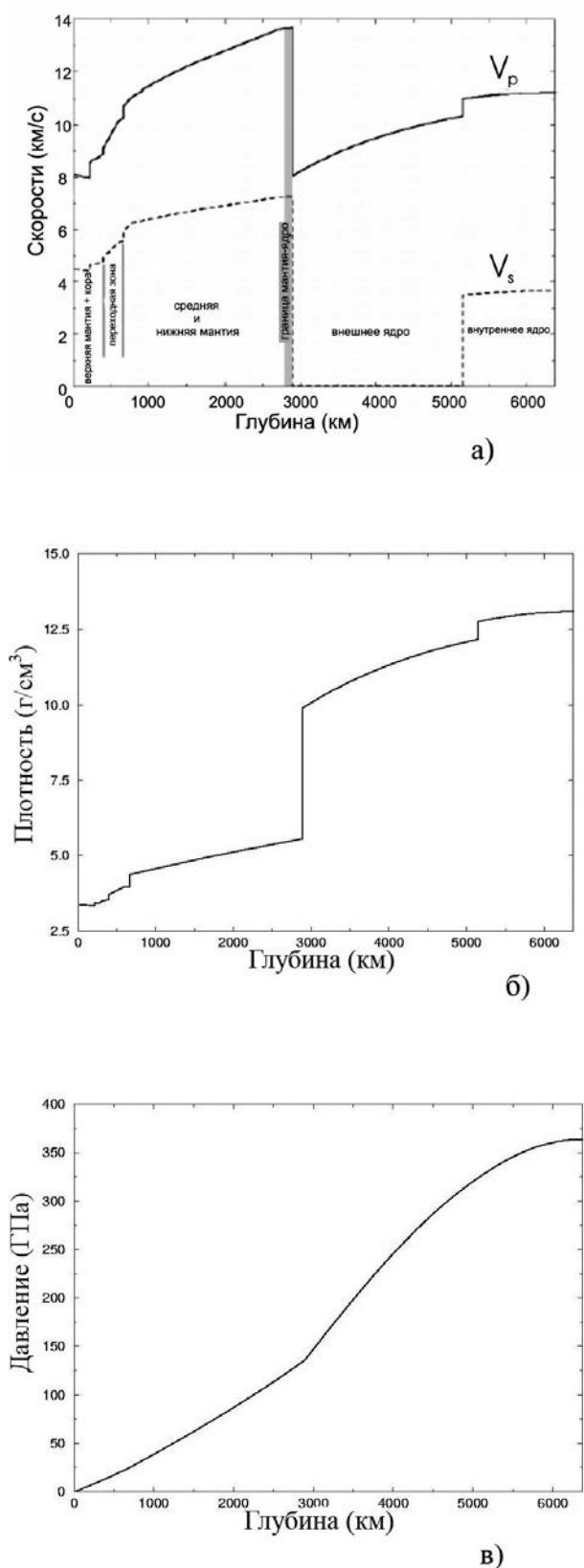


Рис. 2. Изменение: а) профилей скоростей сейсмических волн (продольных  $V_p$  и поперечных  $V_s$ ), б) плотности и в) давления в недрах Земли на основе PREM (Preliminary Reference Earth Model) модели [10]. Прерывистые изменения скоростей сейсмических волн соответствуют границе между глубинными оболочками Земли (рис. 1а). Возрастание плотности до 13 г/см<sup>3</sup> и давления до 364 ГПа в центре Земли отражено на рис. 2б и 2в

го оливину германата  $Mg_2GeO_4$ , кристаллизующегося в структурных типах оливина или шпинели. Несколько позже Ф.Бёрч [12, 13] на основе исследования упругих характеристик мантийного вещества также пришел к выводу, что глубинная зона, заключенная между 300 и 900 км, характеризуется серией фазовых превращений, одним из которых должна быть трансформация оливина в модификацию со структурой шпинели.

Развивая идеи, высказанные Гольдшмидтом и Берналом, Рингвуд в 1959 г. описал трансформацию под действием высокого давления фаялита,  $Fe_2SiO_4$ , в полиморфную модификацию со структурой шпинели, названную в его честь рингвудитом. Вслед за этим, в 1961 г., аспирант Геологического факультета МГУ С.М. Стишов и сотрудница ИФВД РАН С.В. Попова синтезировали при давлении > 8 ГПа новую плотную модификацию кремнезема со структурой рутила, получившую название стишовит [14]. Это открытие показало, что обычные породы земной коры должны полностью отличаться по своему минеральному составу и структуре от пород, слагающих переходную между верхней и нижней мантией зону. В отличие от кварца с относительно открытой каркасной структурой из связанных по вершинам  $SiO_4$ -тетраэдров, в структуре стишовита был установлен каркас из связанных не только по вершинам, но и по ребрам  $SiO_6$ -октаэдров (рис. 3а). При этом плотность  $SiO_2$  увеличивалась на 66% от 2,65 г/см<sup>3</sup> до 4,41 г/см<sup>3</sup>. Спустя год минерал с подобной структурой, названный стишовитом, был открыт в Аризоне в импактном кратере (рис. 3б). Синтез и открытие стишовита с атомами Si октаэдрической координации открыли новую эру в структурной минералогии мантии Земли. Результаты дальнейших исследований позволили предположить, что на глубинах ~ 1500 км тетрагональная структура стишовита трансформируется в ромбическую (структурный тип  $CaCl_2$ ).



Вслед за этим вблизи границы мантия – ядро (глубина ~ 2700–2900 км) образуется  $\text{SiO}_2$  со структурой  $\alpha\text{-PbO}_2$  (рис. 4а), а при давлениях ~ 200 ГПа допускается кристаллизация  $\text{SiO}_2$  со структурой пирита (рис. 4б).

Следует отметить, что образцы пород, найденные на поверхности Земли, в основном дают представление о веществе, присутствующем на глубинах не более 100 км, а это означает, что на этой основе можно предсказать минеральный состав лишь 0,02% объема Земли. В то же время оказалось возможным связать структурные трансформации минералов, исследованные в рентгеновских камерах с алмазными наковальнями, со скачками в скоростях сейсмических волн. В сочетании с данными сейсмо томографии эти результаты привели к пересмотру традиционной модели строения Земли (рис. 5) и к постановке многих новых вопросов, таких как «Происходит ли изменение состава на границе между верхней и нижней мантией?», или «Какая температура достигается внутри ядра?» [1].

Проблемы, связанные с новой альтернативной моделью мантии Земли, рассмотрены в недавно опубликованной книге «Геология мантии Земли» [15]. Ее ключевое положение – выделение между уровнями 840–1700 км средней мантии, отделенной от верхней и нижней зонами раздела мощностью соответственно 170 и 500 км, постепенно завоевывает все большее признание (рис. 5б).

Последовавшее за этим значительное усовершенствование техники экспериментов способствовало изучению при высоких давлениях широкого спектра физических и химических свойств большой группы минералов. Развитие научных представлений в этой области позволило уже теперь высказать некоторые предположения и о веществе, слагающем глубинные геосферы других планет. Предполагается, что эквивалентом верхней и нижней мантии в недрах гигантских планет могут служить плотные газовые (состоящие из водорода и инертных газов – Сатурн и Юпитер)

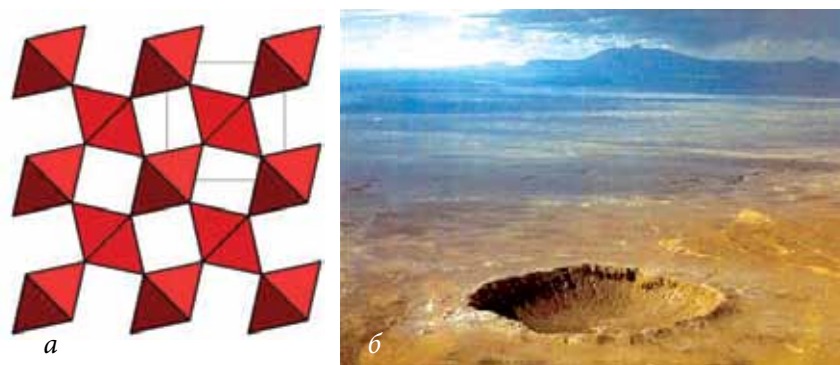


Рис. 3. (а) Структура стишовита. (б) Импактный кратер в Аризоне, где был открыт стишовит

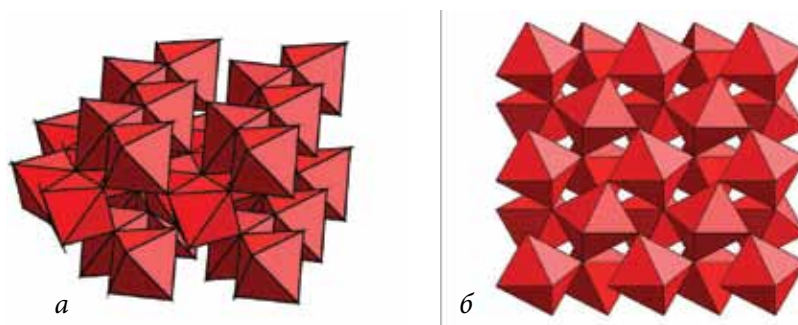


Рис. 4. Структурные типы  $\alpha\text{-PbO}_2$  (а) и пирита (б), характерные для высокобарных форм  $\text{SiO}_2$

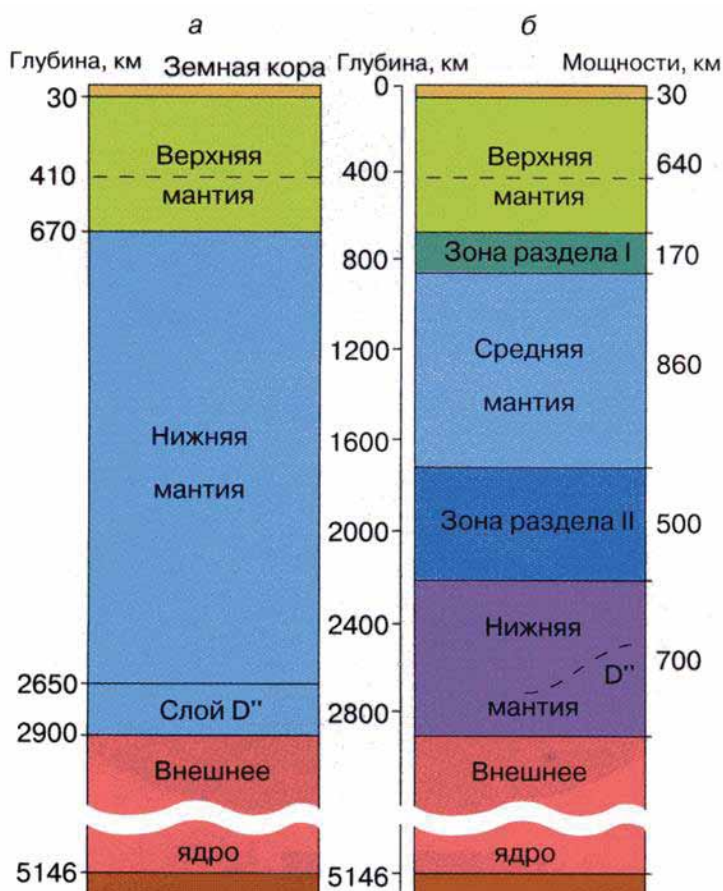


Рис. 5. Структура Земли. Слева – модель, разработанная в середине XX века а) Справа – новая модель с выделением средней мантии б) Схема основана на анализе сейсмотомографических карт, данных о минеральных преобразованиях и сейсмических границах. Мощности могут варьировать в пределах 10%



или ледяные (содержащие  $H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $CH_4$ ,  $CO_2$  – Уран и Нептун) оболочки. При этом оказалось, что в условиях высоких давлений инертные газы не всегда «инертны» и способны образовывать такие соединения как  $He(N_2)_{11}$ ,  $NeHe_2$ ,  $Ar(H_2)_2$ , а также оксиды Xe:  $XeO$ ,  $XeO_2$ ,  $XeO_3$  [16]. Недавно проведенные расчеты позволили обосновать устойчивость при давлениях выше 25 ГПа новых соединений в системе Na–Cl:  $Na_3Cl$ ,  $Na_2Cl$ ,  $Na_3Cl_2$ ,  $NaCl_3$  и  $NaCl_7$  [17]. Поразительно, что при высоких давлениях (> 30 ГПа) аргон и ксенон оказываются в кристаллическом состоянии при более высоких температурах, чем железо, которое начинает плавиться раньше этих элементов. Не менее удивительно, что обычно изоморфные в минералах земной коры железо и магний диссоциируют в структу-

рах глубинных минералов. Наоборот, несовместимые в общих позициях в структурах минералов земной коры железо и калий под влиянием высоких давлений способны образовывать сплавы. Эти и другие такого рода данные свидетельствуют о том, что минералы земной коры и глубинных геосфер существенно различаются по своим свойствам и структурам.

Обобщение полученных с использованием рентгеновских камер высокого давления результатов позволило уже сейчас оценить изменения объемных пропорций минералов при высоких давлениях (рис. 6). С каждым годом представления о минералогии глубинных оболочек Земли расширяются, а список возможных минералов непрерывно пополняется. Постепенно вырисовывается согласованная картина недр Земли, где структурной минералогии отведена центральная роль в интерпретации сейсмологических (порой весьма парадоксальных) наблюдений. Можно надеяться, что результаты новых исследований будут способствовать фундаментальному решению этой междисциплинарной научной проблемы.

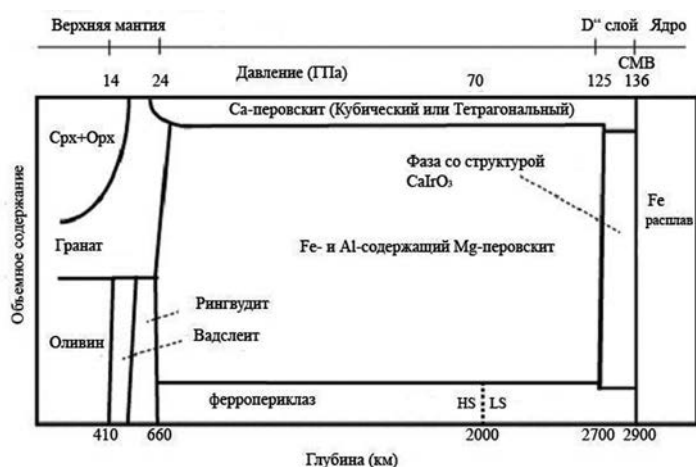


Рис. 6. Изменение объемных пропорций минералов при возрастании давления (глубины) [18]. CMB – граница ядра и мантии; Сrx + Орх – клино- и ортопироксены. HS и LS – высоко- и низкоспиновые состояния атомов железа, соответственно

Рецензент –

Любутин Игорь Савельевич

## Литература

- Hemley R.J. Editor, Ultrahigh-Pressure Mineralogy, Mineralogical Society of America, Washington. Rev. Miner. – 1998. –V. 37. 671 p.
- Пуцаровский Д.Ю. Структурная минералогия силикатов и их синтетических аналогов. М.: Недра, 1986. – 160 с.
- Пуцаровский Ю.М., Пуцаровский Д.Ю. Геосферы мантии Земли // Геотектоника. – 1999. – № 1. – С. 3–14.
- Пуцаровский Д.Ю. Минералы глубинных геосфер // Успехи физических наук. 2002. Т. 172. – № 4. – С. 480–485.
- Пуцаровский Д.Ю. Минеральные перестройки в глубинных геосферах // Вестник Моск. у-та, серия 4. Геология. – 2004. – № 2. – С. 3–10.
- Fiquet G. Mineral phases of the Earth's mantle // Z. Kristallogr. 2001. Bd. 216. S. 248–271.
- Oganov A.R., Price G.D., Scandolo S. Ab initio theory of planetary materials // Z. Kristallogr. 2005. Bd. 220. S. 531–548.
- Пуцаровский Д.Ю., Оганов А.Р. Структурные перестройки минералов в глубинных оболочках Земли // Кристаллография. 2006. Т. 51. – № 5. – С. 819–829.
- Pushcharovsky D.Yu., Pushcharovsky Yu.M. The Mineralogy and the Origin of Deep Geospheres: A Review // Earth Science Reviews. 2012, vol. 113. P. 94–109. 10.1016/j.earscirev. 2012.03.004
- Dziewonski A.M., Anderson D.L. Preliminary reference Earth model // Phys. Earth Planet. Interiors. 1981. V. 25. P. 297–356.
- Jeffreys H. On the materials and density of the Earth's crust // Monthly Notices Roy. Astron. Soc. Geophys. Suppl. 1937. V. 4. – P. 50–61.
- Birch F. The variation of seismic velocities with a simplified earth model in accordance with the theory of finite strain // Bull. Seismol. Soc. Am. 1939. – V. 29. – P. 463–479.
- Birch F. Elasticity and Constitution of the Earth's interior // J. Geophys. Res. 1952. V. 57. – P. 227–286.
- Стишов С.М., Попова С.В. Новая плотная модификация окиси кремния // Геохимия. 1961. № 10. P. 837–839.
- Пуцаровский Ю.М., Пуцаровский Д.Ю. Геология мантии Земли. М: Геос. 2010. ISBN 978-5-89118-515-9. С. 138.
- Zhu Q., Jung D.Y., Oganov A.R., Glass C.W., Gatti C., Lyakhov A.O. Stability of xenon oxides at high pressures // Nature chemistry, January 2013, – Vol. 5, – N1, – P.61–65. – DOI: 10.1038/NCHEM.1497
- Zhang W., Oganov A.R., Goncharov A.F., Zhu Q., Boufféfel S.E., Lyakhov A.O., Stavrou E., Somayazulu M., Prakapenka V.B., Konôpková Z. Unexpected stable stoichiometries of sodium chlorides // Science 20 December 2013; Vol. 342 – no. 6165 pp. 1502–1505. DOI: 10.1126/science.1244989
- Ono S., Oganov A.R. In situ observations of phase transition between perovskite and  $CaIrO_3$ -type phase in  $MgSiO_3$  and pyrolytic mantle composition // Earth Planet. Sci. Lett. 2005. – V. 236. – P. 914–932.

English

# Mineralogical crystallography and the structure of deep geospheres\*

*Dmitry Yu. Pushcharovsky* –  
Academician of RAS, Dean of Geology Department,  
Lomonosov Moscow State University,  
1, Leninskie gory, Moscow, 119234, Russia  
e-mail: dmitp@geol.msu.ru

*Yuriy M. Pushcharovsky* –  
Academician of RAS, Councillor of the Director,  
Geological Institute (RAS),  
7, Pyzhevskiy per., Moscow, 119017, Russia,  
e-mail: gin@ginras.ru

## Abstract

The structure and composition of inner geospheres are considered in the light of new data on structural transformations of minerals under high pressure. More than 100 tetrahedral complexes in silicates of the Earth's crust give way to no more than 20 structural types of minerals of this class in the Earth's mantle. The main difference in their structure is associated with the transformation of Si tetrahedra into Si octahedra. The results of recent seismological investigations and quantum-mechanical calculations enable the authors to assume that there exists new previously unknown phase transformations under the conditions of the Earth's mantle and inner core. New data on the structural transformations of minerals in deep geospheres indicate that the mineralogical diversity of the Earth's crust is substantially richer than that of deep geospheres. However, mantle mineralogy is not as primitive as it was supposed twenty or thirty years ago.

**Keywords:** Mantle mineralogy, structure of the Earth.

## References

- Hemley R.J.**  
Editor, Ultrahigh-Pressure Mineralogy, Mineralogical Society of America, Washington. Rev. Miner. – 1998. – V. 37. 671 p.
- Pushcharovsky D.Yu.**  
Structural mineralogy of silicates and their synthetic analogues. M.: Nedra, 1986. – 160 p.
- Pushcharovsky Yu.M., Pushcharovsky D.Yu.**  
Geospheres of the Earth's mantle // Geotectonics. – 1999. – № 1. – P. 3–14.
- Pushcharovsky D.Yu.**  
Minerals of deep geospheres // Uspekhi fizicheskikh nauk. 2002. V. 172. – № 4. – P. 480–485.
- Pushcharovsky D.Yu.**  
Mineral transformations in deep geospheres // Moscow University Geology Bulletin – 2004. – № 2. – P. 3–10.
- Fiquet G.**  
Mineral phases of the Earth's mantle // Z. Kristallogr. 2001. Bd. 216. S. 248–271.
- Oganov A.R., Price G.D., Scandolo S.**  
Ab initio theory of planetary materials // Z. Kristallogr. 2005. Bd. 220. S. 531–548.
- Пуцаровский Д.Ю., Оганов А.Р.**  
Структурные перестройки минералов в глубинных оболочках Земли // Кристаллография. 2006. Т. 51. – № 5. – С. 819–829.
- Pushcharovsky D.Yu., Pushcharovsky Yu.M.**  
The Mineralogy and the Origin of Deep Geospheres: A Review // Earth Science Reviews. 2012, vol. 113. P. 94–109. 10.1016/j.earscirev.2012.03.004
- Dziewonski A.M., Anderson D.L.**  
Preliminary reference Earth model // Phys. Earth Planet. Interiors. 1981. V. 25. P. 297–356.
- Jeffreys H.**  
On the materials and density of the Earth's crust // Monthly Notices Roy. Astron. Soc. Geophys. Suppl. 1937. V. 4. – P. 50–61.
- Birch F.**  
The variation of seismic velocities with a simplified earth model in accordance with the theory of finite strain // Bull. Seismol. Soc. Am. 1939. – V. 29. – P. 463–479.
- Birch F.**  
Elasticity and Constitution of the Earth's interior // J. Geophys. Res. 1952. V. 57. – P. 227–286.
- Stishov S.M., Popova S.V.**  
A new dense modification of silicon oxide // Geochemistry. 1961. № 10. P. 837–839.
- Pushcharovsky Yu.M., Pushcharovsky D.Yu.**  
Geology of the Earth's Mantle. M: Geos. 2010. ISBN 978-5-89118-515-9. P. 138.
- Zhu Q., Jung D.Y., Oganov A.R., Glass C.W., Gatti C., Lyakhov A.O.**  
Stability of xenon oxides at high pressures // Nature chemistry, January 2013, – Vol. 5, – N1, – P.61–65. – DOI: 10.1038/NCHEM.1497
- Zhang W., Oganov A.R., Goncharov A.F., Zhu Q., Boufféfel S.E., Lyakhov A.O., Stavrou E., Somayazulu M., Prakapenka V.B., Konôpková Z.**  
Unexpected stable stoichiometries of sodium chlorides // Science 20 December 2013. Vol. 342 – no. 6165 pp. 1502–1505. DOI: 10.1126/science.1244989
- Ono S., Oganov A.R.**  
*In situ* observations of phase transition between perovskite and CaFeO<sub>3</sub>-type phase in MgSiO<sub>3</sub> and pyrolytic mantle composition // Earth Planet. Sci. Lett. 2005. – V. 236. – P. 914–932.

\* The work was financially supported by RFBR (project № 12-05-00250)



**Объекты исследования  
и их обсуждение**

В качестве объектов исследования взяты следующие кристаллы со структурой граната:  $Y_3Al_5O_{12}$ , активированные ионами  $Nd^{3+}$ ,  $Tm^{3+}$ ,  $Ho^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$ ;  $Gd_3Ga_5O_{12}$ , активированные ионами  $Nd^{3+}$ ,  $Tm^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$ , а также кристаллы  $Ca_3(NbGa)_5O_{12}$ , активированные ионами  $Nd^{3+}$ ,  $Tm^{3+}$ ,  $Ho^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$ . Все указанные выше кристаллы были выращены методом Чохральского из расплава.

Химические формулы исследованных кристаллов со структурой граната и значения концентраций ионов-активаторов в них представлены в *таблице 1*.

Спектры поглощения исследованных кристаллов гранатов были зарегистрированы с помощью автоматизированной установки на базе монохроматора МДР-23 либо с помощью спектрофотометра *Lambda 950 «Perkin Elmer»*. Погрешность экспериментальных измерений при регистрации спектров поглощения в обоих случаях не превышала 10%.

При проведении сравнительного анализа спектроскопических характеристик РЗ-ионов в кристаллах со структурой граната в качестве «тестовых» кристаллов выбирались кристаллы  $Y_3Al_5O_{12}$  с соответствующим РЗ-ионом в качестве активатора. Выбор данных кристаллов в качестве «тестовых» обусловлен тем, что при малых концентрациях иона-активатора, для кристалла  $Y_3Al_5O_{12}$ , как правило, характерно наличие одного типа оптического центра РЗ-иона с симметрией локального окружения  $D_2$ . В оригинальных научных статьях и обзорах имеется значительное количество работ, посвященных исследованию спектроскопических характеристик кристаллов  $Y_3Al_5O_{12}$  с РЗ-ионами. Однако проведение собственных исследований по определению спектроскопических характеристик кристаллов  $Y_3Al_5O_{12}$  с РЗ-ионами являлось необходимым условием того, чтобы все эксперименты были выполнены в идентичных условиях, что, на наш взгляд, позволяло выполнить сравнительный анализ полу-

*Таблица 1. Химические формулы и значения концентрации РЗ-ионов активаторов в исследованных кристаллах*

Химическая формула	Концентрация РЗ ионов, см <sup>-3</sup>	Концентрация РЗ ионов, ат.%
$Y_3Al_5O_{12}:Nd$	$1,3 \cdot 10^{20}$	1,0
$Gd_3Ga_5O_{12}:Nd$	$3,5 \cdot 10^{20}$	2,8
$Ca_3(NbGa)_5O_{12}:Nd$	$2,8 \cdot 10^{20}$	2,3
$Y_3Al_5O_{12}:Tm$	$1,8 \cdot 10^{20}$	1,3
$Gd_3Ga_5O_{12}:Tm$	$2,5 \cdot 10^{21}$	19,5
$Ca_3(NbGa)_5O_{12}:Tm$	$5,3 \cdot 10^{20}$	4,2
$Y_3Al_5O_{12}:Ho$	$3,8 \cdot 10^{19}$	0,3
$Ca_3(NbGa)_5O_{12}:Ho$	$8,4 \cdot 10^{19}$	0,3
$Y_3Al_5O_{12}:Dy$	$5,0 \cdot 10^{20}$	3,5
$Gd_3Ga_5O_{12}:Dy$	$1,7 \cdot 10^{20}$	1,3
$Ca_3(NbGa)_5O_{12}:Dy$	$3,7 \cdot 10^{19}$	0,1

ченных спектроскопических характеристик РЗ-ионов наиболее корректно.

Силы осцилляторов РЗ-ионов в кристаллах со структурой граната определялись по формуле:

$$f_{J,J'} = \frac{mc^2}{\pi e^2 N \lambda^2} \int k(\lambda) d\lambda$$

Для определения параметров интенсивности  $\Omega_t$  ( $t=2, 4, 6$ ) исследованных кристаллов с РЗ-ионами применялся хорошо известный метод Джадда-Офельта [19, 20]. Особенности применения данного метода для кристаллов  $Ca_3(NbGa)_5O_{12}$ , активированных РЗ-ионами, описаны в работе [14].

**Экспериментальные результаты и их обсуждение  
силы осцилляторов и параметры интенсивности  
ионов  $Nd^{3+}$  в кристаллах  $Y_3Al_5O_{12}:Nd$ ,  
 $Gd_3Ga_5O_{12}:Nd$ ,  $Ca_3(NbGa)_5O_{12}:Nd$**

Кристаллы со структурой граната, активированные ионами  $Nd^{3+}$ , хорошо известны в качестве активных сред твердотельных лазеров. В то же время представляется интересным исследование спектроскопических характеристик кристаллов гранатов с разупорядоченной кристаллической структурой, активированных ионами  $Nd^{3+}$ , для создания на их основе перестраиваемых твердотельных лазеров и лазеров с короткой длительностью импульса. К таким кристаллам относятся кристаллы кальций-ниобий-галлиевого граната, активированные ионами  $Nd^{3+}$  ( $Ca_3(NbGa)_5O_{12}:Nd$ ).

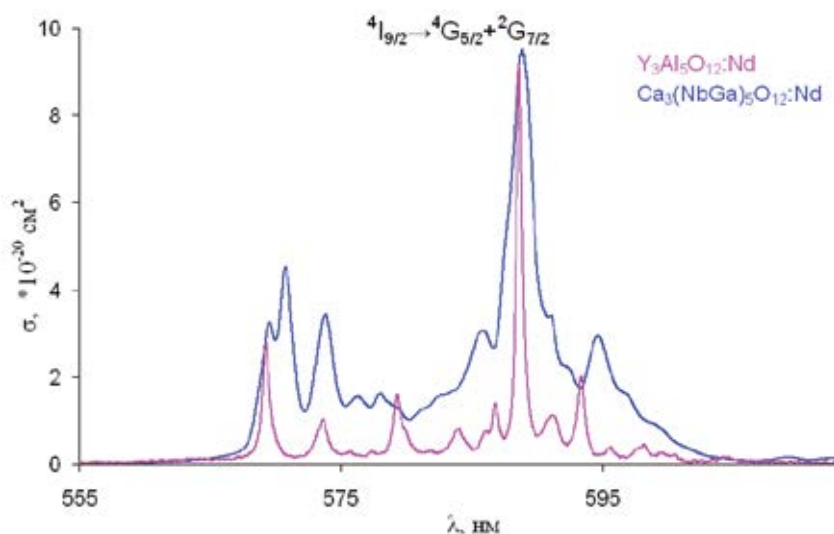
Значения интегральных сечений поглощения для переходов  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2K_{13/2} + {}^4G_{7/2} + {}^4G_{9/2}$ ,  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2} + {}^2G_{7/2}$ ,  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{7/2} + {}^4S_{3/2}$ ,  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{7/2} + {}^4S_{3/2}$ ,  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{5/2} + {}^2H_{9/2}$ ,  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$  ионов  $Nd^{3+}$  в кристаллах  $Y_3Al_5O_{12}:Nd$ ,  $Gd_3Ga_5O_{12}:Nd$ ,



$\text{Ca}_3(\text{NbGa})_5\text{O}_{12}:\text{Nd}$  приведены в *таблице 1*. Сравнительный анализ интегральных сечений поглощения для соответствующих переходов ионов  $\text{Nd}^{3+}$  в кристаллах  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Nd}$ ,  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Nd}$  и  $\text{Ca}_3(\text{NbGa})_5\text{O}_{12}:\text{Nd}$  показывает, что интегральные значения сечений поглощения для всех приведенных в *таблице f-f* переходов иона  $\text{Nd}^{3+}$  в кристаллах  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Nd}$  несколько ниже аналогичных значений этих величин в кристаллах  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Nd}$ . При этом интегральные значения сечений поглощения для переходов  ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^2\text{K}_{13/2} + {}^4\text{G}_{7/2} + {}^4\text{G}_{9/2}$ ,  ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{7/2} + {}^4\text{S}_{3/2}$ ,  ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{5/2} + {}^2\text{H}_{9/2}$ ,  ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{5/2} + {}^2\text{H}_{7/2}$ ,  ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{F}_3$  ионов  $\text{Nd}^{3+}$  в кристаллах  $\text{Ca}_3(\text{NbGa})_5\text{O}_{12}:\text{Nd}$  и  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Nd}$  отличаются друг от друга незначительным образом. В то же время для перехода  ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{5/2} + {}^2\text{H}_{7/2}$  иона  $\text{Nd}^{3+}$  интегральное значение сечения поглощения для кристалла  $\text{Ca}_3(\text{NbGa})_5\text{O}_{12}:\text{Nd}$  выше аналогичной величины в кристалле  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Nd}$  более чем в три раза. Для иллюстрации этого факта на *рис. 1* представлены спектры поглощения для перехода  ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{5/2} + {}^2\text{G}_{7/2}$  ионов  $\text{Nd}^{3+}$  для кристаллов  $\text{Ca}_3(\text{NbGa})_5\text{O}_{12}:\text{Nd}$  и  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Nd}$ .

Значения сил осцилляторов для оптических переходов с основного состояния  ${}^4\text{I}_{9/2}$  ионов  $\text{Nd}^{3+}$  на возбужденные мультиплеты, значения параметров интенсивности  $\Omega_t$  ( $t=2, 4, 6$ ) для кристаллов гранатов, активированных ионами  $\text{Nd}^{3+}$ , исследованных в настоящей работе, а также соответствующие значения параметров интенсивности для кристалла  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Nd}$ , полученные как в настоящей работе, так и взятые нами из литературных источников, представлены в *таблицах 2 и 3*.

Анализ значений сил осцилляторов, представленных в *таблице 2*, свидетельствует о том, что отношение сил осцилляторов для однотипных пере-



*Рис. 1.* Спектры поперечных сечений поглощения для перехода  ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{5/2} + {}^2\text{G}_{7/2}$  ионов  $\text{Nd}^{3+}$  для кристаллов  $\text{Ca}_3(\text{NbGa})_5\text{O}_{12}:\text{Nd}$  и  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Nd}$ ,  $T=300\text{ K}$

ходов ионов  $\text{Nd}^{3+}$  для кристаллов гранатов  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Nd}$ ,  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Nd}$ ,  $\text{Ca}_3(\text{NbGa})_5\text{O}_{12}:\text{Nd}$  не превышает величины 1,5. Исключение составляет сила осциллятора сверхчувствительного перехода  ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{5/2} + {}^2\text{G}_{7/2}$  иона  $\text{Nd}^{3+}$  в кристаллах  $\text{Ca}_3(\text{NbGa})_5\text{O}_{12}:\text{Nd}$ . Ее значение в кристаллах  $\text{Ca}_3(\text{NbGa})_5\text{O}_{12}:\text{Nd}$  выше аналогичных значений в кристаллах  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Nd}$  и  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Nd}$  более чем в 3 раза.

Из анализа значений параметров интенсивности  $\Omega_t$  ( $t=2,4,6$ ), приведенных в *таблице 4* для кристаллов различных гранатов, активированных ионами  $\text{Nd}^{3+}$ , установлено, что для них значения параметров  $\Omega_4$  и  $\Omega_6$  не проявляют значительных различий. При этом параметр интенсивности  $\Omega_2$  характеризуется малым значением для кристаллов  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Nd}$  по сравнению с аналогичной величиной в других кристаллах, а значение  $\Omega_2$  для кристаллов  $\text{Ca}_3(\text{NbGa})_5\text{O}_{12}:\text{Nd}$  примерно на порядок величины выше аналогичного значения в кристаллах других исследованных гранатов.

### Силы осцилляторов и параметры интенсивности ионов $\text{Tm}^{3+}$ в кристаллах $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Tm}$ , $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Tm}$ , $\text{Ca}_3(\text{NbGa})_5\text{O}_{12}:\text{Tm}$ .

Кристаллы со структурой граната, активированные ионами  $\text{Tm}^{3+}$ , находят применение для создания лазеров, генерирующих двухмикронное излучение на переходе  ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$  ионов  $\text{Tm}^{3+}$ , которое применяется в медицинских целях, а также для обнаружения ряда газов в атмосфере.

Значения интегральных сечений поглощения переходов с основного состояния  ${}^3\text{H}_6$  на возбужденные мультиплеты ионов  $\text{Tm}^{3+}$  для кристаллов гранатов активированных ионами  $\text{Tm}^{3+}$ , необходимые для определения сил осцилляторов соответствующих переходов, представлены в *таблице 4*.

В *таблицах 5 и 6* представлены экспериментальные значения сил осцилляторов внутрицентровых межмультиплетных f-f переходов с основного состояния  ${}^3\text{H}_6$  на возбужденные мультиплеты ионов  $\text{Tm}^{3+}$  в кристаллах  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Tm}$ ,

Таблица 2. Экспериментальные значения сил осцилляторов переходов  ${}^4I_{9/2} \rightarrow J'$  ионов  $Nd^{3+}$  в кристаллах со структурой граната ( $f_{exp} \cdot 10^6$ )

Химическая формула	${}^2K_{13/2} + {}^4G_{7/2} + {}^4G_{9/2}$	${}^4G_{5/2} + {}^2G_{7/2}$	${}^4F_{7/2} + {}^4S_{9/2}$	${}^4F_{5/2} + {}^2H_{9/2}$	${}^4F_{3/2}$
$Y_3Al_5O_{12}:Nd$	5,19	<b>8,50</b>	7,98	8,24	1,47
$Gd_3Ga_5O_{12}:Nd$	4,18	<b>5,85</b>	5,90	6,33	1,20
$Ca_3(NbGa)_5O_{12}:Nd$	8,37	<b>26,93</b>	6,69	7,71	1,70

Таблица 3. Значения  $\Omega_t$  ( $t=2,4,6$ ) для ионов  $Nd^{3+}$  в кристаллах со структурой граната

Кристалл	Точечная симметрия РЗ-иона	Параметры интенсивности $\Omega_t$		
		$\Omega_2 \cdot 10^{20} \text{ см}^2$	$\Omega_4 \cdot 10^{20} \text{ см}^2$	$\Omega_6 \cdot 10^{20} \text{ см}^2$
$Y_3Al_5O_{12}:Nd$ [21]	$D_2$	<b>0,37</b>	2,29	5,97
$Y_3Al_5O_{12}:Nd$ [22]	$D_2$	<b>0,2</b>	2,7	5,0
$Y_3Al_5O_{12}:Nd$	$D_2$	<b>0,47</b>	3,11	4,88
$Gd_3Ga_5O_{12}:Nd$ [23]	$D_2$	<b>0</b>	3,3	3,7
$Gd_3Ga_5O_{12}:Nd$	$D_2$	<b>0,02</b>	2,39	3,14
$Ca_3(NbGa)_5O_{12}:Nd$	$C_2, C_{2v}, C_1$	<b>5,26</b>	4,09	3,58

Таблица 4. Интегральные значения поперечных сечений поглощения для переходов с основного состояния  ${}^3H_6$  на возбужденные мультиплеты ионов  $Tm^{3+}$  для кристаллов  $Y_3Al_5O_{12}:Tm$ ,  $Gd_3Ga_5O_{12}:Tm$ ,  $Ca_3(NbGa)_5O_{12}:Tm$  ( $10^{-26} \text{ см}^3$ )

Переход ${}^3H_6 \rightarrow$	$Y_3Al_5O_{12}:Tm$	$Gd_3Ga_5O_{12}:Tm$	$Ca_3(NbGa)_5O_{12}:Tm$
${}^1G_4$	0,15	0,14	0,20
${}^3F_2 + {}^3F_3$	1,20	1,37	1,31
${}^3H_4$	<b>0,81</b>	<b>0,93</b>	<b>1,41</b>
${}^3H_5$	1,39	1,76	2,13
${}^3F_4$	<b>3,47</b>	<b>3,66</b>	<b>5,65</b>

$Gd_3Ga_5O_{12}:Tm$  и  $Ca_3(NbGa)_5O_{12}:Tm$  и значения  $\Omega_t$  ( $t=2,4,6$ ) для ионов  $Tm^{3+}$  в этих кристаллах.

Из сравнения спектров поглощения, представленных на рис. 2 а), б), интегральных значений сечений поглощения, сил осцилляторов для однотипных переходов в кристаллах гранатов, активированных ионами  $Tm^{3+}$  ( $Y_3Al_5O_{12}:Tm$ ,  $Gd_3Ga_5O_{12}:Tm$  и  $Ca_3(NbGa)_5O_{12}:Tm$ ), следует, что наибольшее различие в значениях сил осцилляторов в этих кристаллах характерно для сверхчувствительных

переходов  ${}^3H_6 \rightarrow {}^3F_4$ ,  ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_4$  ионов  $Tm^{3+}$ . Для кристалла  $Ca_3(NbGa)_5O_{12}:Tm$  значения сил осцилляторов этих переходов почти в два раза выше, чем в других исследуемых кристаллах. Значение параметра интенсивности  $\Omega_2$  для кристалла  $Ca_3(NbGa)_5O_{12}:Tm$  примерно в 4 раза выше по сравнению с кристаллами  $Y_3Al_5O_{12}:Tm$  и  $Gd_3Ga_5O_{12}:Tm$ . Значения  $\Omega_4$  и  $\Omega_6$  в этих кристаллах отличаются друг от друга в меньшей степени.

#### Силы осцилляторов и параметры интенсивности ионов $Ho^{3+}$ в кристаллах $Y_3Al_5O_{12}:Ho$ , $Gd_3Ga_5O_{12}:Ho$ , $Ca_3(NbGa)_5O_{12}:Ho$

Кристаллы, активированные ионами  $Ho^{3+}$ , так же, как и кристаллы, активированные ионами  $Tm^{3+}$ , ис-

Таблица 5. Экспериментальные значения сил осцилляторов переходов  ${}^4I_{9/2} \rightarrow J'$  ионов  $Nd^{3+}$  в кристаллах со структурой граната ( $f_{exp} \cdot 10^6$ )

Кристалл	$f_{exp} \cdot 10^6$				
	${}^1G_4$	${}^3F_2 + {}^3F_3$	${}^3H_4$	${}^3H_5$	${}^3F_4$
$Y_3Al_5O_{12}:Tm$	0,77	2,94	<b>1,49</b>	1,09	<b>1,29</b>
$Gd_3Ga_5O_{12}:Tm$	0,70	3,30	<b>1,69</b>	1,38	<b>1,52</b>
$Ca_3(NbGa)_5O_{12}:Tm$	0,97	3,16	<b>2,55</b>	1,68	<b>2,09</b>

Таблица 6. Значения  $\Omega_t$  ( $t=2,4,6$ ) для ионов  $Tm^{3+}$  в кристаллах со структурой граната

Кристалл	Точечная симметрия РЗ- иона	Параметры Джадда-Офельта		
		$\Omega_2 \cdot 10^{20} \text{ см}^2$	$\Omega_4 \cdot 10^{20} \text{ см}^2$	$\Omega_6 \cdot 10^{20} \text{ см}^2$
$Y_3Al_5O_{12}:Tm$	$D_2$	0,46	1,48	0,66
$Gd_3Ga_5O_{12}:Tm$	$D_2$	0,54	1,60	0,81
$Ca_3(NbGa)_5O_{12}:Tm$	$C_2, C_{2v}$	2,25	1,29	0,83

пользуются для лазеров, генерирующих излучение в двухмикронном диапазоне длин волн. Спектр люминесценции, обусловленный переходом  ${}^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$  ионов  $Ho^{3+}$ , сдвинут относительно спектра для перехода  ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$  ионов  $Tm^{3+}$  в более длинноволновую область спектра, что позволяет получать на переходе  ${}^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$  ионов  $Ho^{3+}$  лазерную генерацию в спектральном диапазоне длин волн выше 2 мкм. Лазерное излучение в этом диапазоне длин волн является актуальным для ряда практических применений, например, в медицине. Использование кристаллов, активированных ионами  $Ho^{3+}$  в лазерной физике, стимулирует исследование их спектроскопических характеристик.

Сверхчувствительным переходом для ионов  $Ho^{3+}$  является переход  ${}^5I_8 \rightarrow {}^5G_6$ . Из-за близкого расположения энергетических уровней  ${}^5G_6, {}^5F_1$  зарегистрировать отдельно переход  ${}^5I_8 \rightarrow {}^5G_6$  не представляется возможным. Поэтому зарегистрированный экспериментально спектр поглощения в спектральном диапазоне 440–480 нм представляет собой суперпози-

цию переходов с основного состояния  ${}^5I_8$  на возбужденные мультиплеты  ${}^5G_6, {}^5F_1$  ионов  $Ho^{3+}$ . На рис. 3 представлен спектр поглощения для кристаллов  $Y_3Al_5O_{12}:Ho$  и  $Ca_3(NbGa)_5O_{12}:Ho$  для переходов с основного уровня  ${}^5I_8$  на энергетические уровни  ${}^5G_6 + {}^5F_1, {}^3K_8 + {}^5F_2$ .

Значения интегральных сечений поглощения переходов с основного состояния  ${}^5I_8$  на возбужденные мультиплеты ионов  $Ho^{3+}$  для кристаллов гранатов, необходимые для определения сил осцилляторов соответствующих переходов, представлены в таблице 7.

В таблицах 8, 9 приведены экспериментальные значения сил осцилляторов межмультиплетных  $f$ -

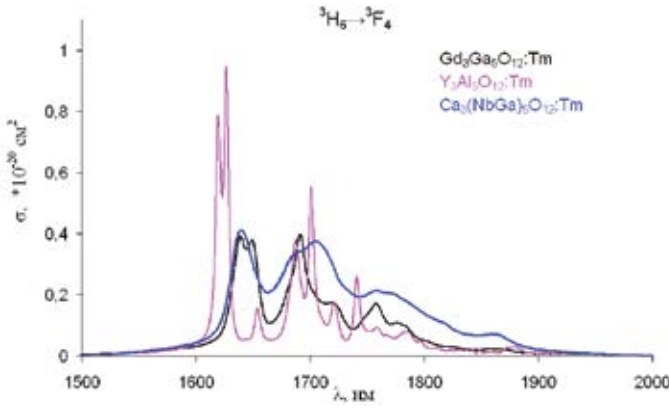
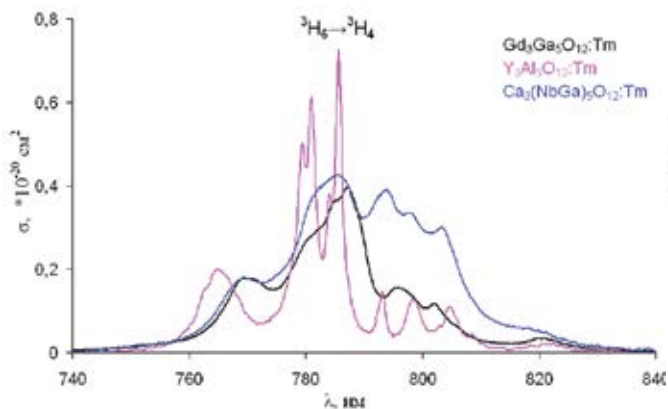


Рис. 2а. Спектры поперечных сечений поглощения для переходов а)  ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_4$  ионов  $Tm^{3+}$  кристаллов  $Gd_3Ga_5O_{12}:Tm, Y_3Al_5O_{12}:Tm, Ca_3(NbGa)_5O_{12}:Tm, T=300 \text{ K}$ .

Рис. 2б. Спектры поперечных сечений поглощения для переходов в)  ${}^3H_6 \rightarrow {}^3F_4$  ионов  $Tm^{3+}$  кристаллов  $Gd_3Ga_5O_{12}:Tm, Y_3Al_5O_{12}:Tm, T=300 \text{ K}$ .

переходов с основного состояния  $^5I_8$  на возбужденные мультиплеты ионов  $\text{Ho}^{3+}$  в кристаллах  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ho}$  и  $\text{Ca}_3(\text{NbGa})_5\text{O}_{12}:\text{Ho}$ , а также параметры интенсивности  $\Omega_t$  ( $t=2,4,6$ ) для ионов  $\text{Ho}^{3+}$  в данных кристаллах.

Из рис. 3, а также таблиц 8 и 9 видно, что интегральные значения сечений поглощения и силы осцилляторов для соответствующих переходов в кристаллах  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ho}$  и  $\text{Ca}_3(\text{NbGa})_5\text{O}_{12}:\text{Ho}$  незначительно отличаются друг от друга за исключением сверхчувствительного перехода  $^5I_8 \rightarrow ^5G_6 + ^5F_1$  ионов  $\text{Ho}^{3+}$ . Для него значение интегрального сечения поглощения для кристалла  $\text{Ca}_3(\text{NbGa})_5\text{O}_{12}:\text{Ho}$  примерно в три раза выше, чем для кристалла  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ho}$ .

Параметр интенсивности  $\Omega_2$  для кристалла  $\text{Ca}_3(\text{NbGa})_5\text{O}_{12}:\text{Ho}$  выше аналогичного параметра в кристаллах  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ho}$  более чем на порядок.

**Силы осцилляторов и параметры интенсивности ионов  $\text{Dy}^{3+}$  в кристаллах  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Dy}$ ,  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Dy}$ ,  $\text{Ca}_3(\text{NbGa})_5\text{O}_{12}:\text{Dy}$ .**

Интерес к изучению спектроскопических характеристик кристаллов, активированных ионами  $\text{Dy}^{3+}$ , вызван тем, что они могут высту-

*Таблица 7. Интегральные значения сечений поглощения для переходов с основного состояния  $^5I_8$  на возбужденные мультиплеты ионов  $\text{Ho}^{3+}$  для кристаллов  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ho}$  и  $\text{Ca}_3(\text{NbGa})_5\text{O}_{12}:\text{Ho}$  ( $10^{26} \text{ см}^2$ )*

Переход $^5I_8 \rightarrow$	$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ho}$	$\text{Ca}_3(\text{NbGa})_5\text{O}_{12}:\text{Ho}$
$^5G_5$	0,40	0,46
$^5G_6 + ^5F_1$	1,17	3,88
$^5F_2 + ^3K_8$	0,27	0,17
$^5S_2 + ^5F_4$	1,04	0,93
$^5F_5$	1,10	1,15
$^5I_6$	0,88	0,85
$^5I_7$	4,63	4,46

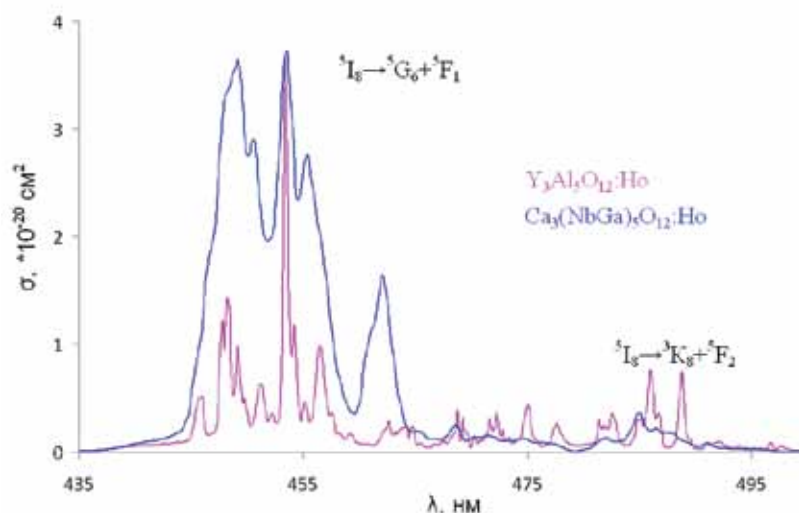


Рис. 3. Спектры поглощения для переходов  $^5I_8 \rightarrow ^5G_6 + ^5F_1$ ,  $^3K_8 + ^5F_2$  ионов  $\text{Ho}^{3+}$  в кристаллах  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ho}$  и  $\text{Ca}_3(\text{NbGa})_5\text{O}_{12}:\text{Ho}$ ,  $T=300 \text{ K}$

пать в качестве активных сред твердотельных лазеров, излучающих в видимой и средней ИК-областях спектра.

Для кристаллов  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Dy}$ ,  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Dy}$  и  $\text{Ca}_3(\text{NbGa})_5\text{O}_{12}:\text{Dy}$  были зарегистрированы спектры поглощения при  $T=300 \text{ K}$ . Спектры поглощения, обусловленные переходами с основного состояния  $^6H_{15/2}$  на возбужденные мультиплеты  $^6F_{11/2} + ^6H_{9/2}$  ионов  $\text{Ho}^{3+}$  в этих кристаллах, представлены на рис. 4.

В таблице 10 приведены интегральные значения сечений поглощения для переходов с основного состояния на возбужденные мультиплеты ионов  $\text{Dy}^{3+}$  в исследованных кристаллах гранатов.

В таблицах 11, 12 приводятся экспериментальные значения сил осцилляторов внутрицентровых межмультиплетных f-f переходов с основного состояния  $^6H_{15/2}$  на возбужденные мультиплеты ионов  $\text{Dy}^{3+}$  в

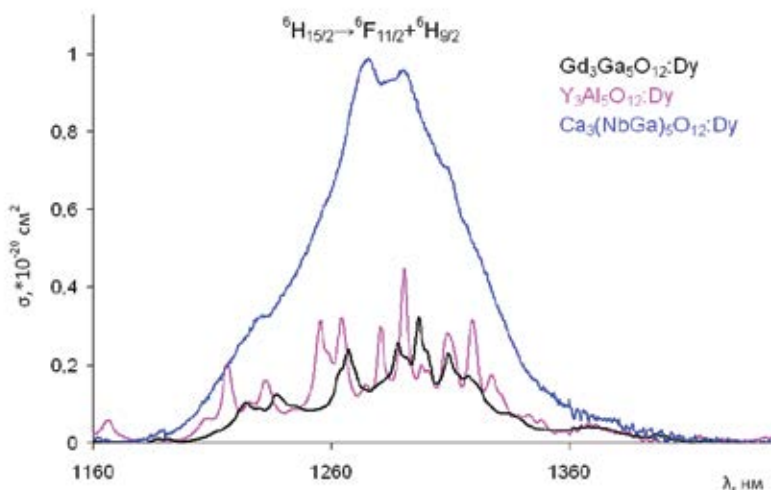


Рис. 4. Спектр поглощения для перехода  $^6H_{15/2} \rightarrow ^6F_{11/2} + ^6H_{9/2}$  ионов  $\text{Dy}^{3+}$  в кристаллах  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Dy}$  и  $\text{Ca}_3(\text{NbGa})_5\text{O}_{12}:\text{Dy}$ ,  $T=300 \text{ K}$ .



Таблица 8. Экспериментальные значения сил осцилляторов переходов  $^5I_8 \rightarrow J$  ионов  $Ho^{3+}$  в кристаллах со структурой граната ( $f_{exp} \cdot 10^6$ )

Кристалл	$f_{exp} \cdot 10^6$						
	$^1G_4$	$^5G_6 + ^5F_1$	$^5F_2 + ^3K_8$	$^5S_2 + ^5F_4$	$^5F_5$	$^5I_6$	$^5I_7$
$Y_3Al_5O_{12}:Ho$	2,58	<b>6,31</b>	1,27	4,04	2,98	0,73	1,35
$Ca_3(NbGa)_5O_{12}:Ho$	2,99	<b>20,9</b>	0,82	3,59	3,01	0,73	1,32

Таблица 9. Значения  $\Omega_t$  ( $t=2,4,6$ ) для ионов  $Ho^{3+}$  в кристаллах со структурой граната

Кристалл	Параметры Джадда-Офельта		
	$\Omega_2 \cdot 10^{20} \text{ см}^2$	$\Omega_4 \cdot 10^{20} \text{ см}^2$	$\Omega_6 \cdot 10^{20} \text{ см}^2$
$Y_3Al_5O_{12}:Ho$	0,10	2,59	1,48
$Ca_3(NbGa)_5O_{12}:Ho$	3,49	2,96	1,05

кристаллах со структурой граната, а также параметры интенсивности  $\Omega_t$  ( $t=2,4,6$ ) для данных кристаллов.

Из рис. 4, а также таблиц 10–12 видно, что интегральные значения сечений поглощения и силы осцилляторов для однопипных переходов в исследованных кристаллах  $Y_3Al_5O_{12}:Dy$ ,  $Gd_3Ga_5O_{12}:Dy$ ,  $Ca_3(NbGa)_5O_{12}:Dy$  отличаются незначительно. Исключение составляет сверхчувствительный переход  $^6H_{15/2} \rightarrow ^6F_{11/2} + ^6H_{9/2}$  ионов  $Dy^{3+}$ , значение силы осциллятора которого для кристалла  $Ca_3(NbGa)_5O_{12}:Dy$  в четыре раза выше, чем для кристаллов  $Y_3Al_5O_{12}:Dy$  и  $Gd_3Ga_5O_{12}:Dy$ .

Для значений параметров интенсивности для кристаллов, активированных ионами  $Dy^{3+}$ , наблюдается та же тенденция, что и для всех остальных исследуемых кристаллов: параметры  $\Omega_4$  и  $\Omega_6$  для кристаллов  $Y_3Al_5O_{12}:Dy$ ,  $Gd_3Ga_5O_{12}:Dy$ ,  $Ca_3(NbGa)_5O_{12}:Dy$  отличаются между собой в меньшей степени, чем параметр  $\Omega_2$ . Значение  $\Omega_2$

Таблица 10. Интегральные значения сечений поглощения для переходов с основного состояния  $^6H_{15/2}$  ионов  $Ho^{3+}$  для кристаллов  $Y_3Al_5O_{12}:Dy$ ,  $Gd_3Ga_5O_{12}:Dy$ ,  $Ca_3(NbGa)_5O_{12}:Dy$  ( $10^{-26} \text{ см}^3$ )

Переход $^3H_{15/2} \rightarrow$	$Y_3Al_5O_{12}:Dy$	$Gd_3Ga_5O_{12}:Dy$	$Ca_3(NbGa)_5O_{12}:Dy$
$^4I_{15/2}$	0,09	0,07	0,12
$^4F_{9/2}$	0,03	0	0,08
$^6F_{3/2}$	0,15	0,07	0,08
$^6F_{5/2}$	0,62	0,39	0,52
$^6H_{5/2} + ^6F_{7/2}$	1,23	0,94	1,12
$^6F_{9/2} + ^6H_{7/2}$	1,92	1,41	1,78
$^6F_{11/2} + ^6H_{9/2}$	2,05	1,96	8,13
$^6H_{11/2}$	1,85	1,02	1,95
$^6H_{13/2}$	2,52	2,06	5,80

для кристалла  $Ca_3(NbGa)_5O_{12}:Dy$  более чем в 8 раз выше соответствующих значений в исследованных кристаллах со структурой граната, активированных ионами  $Dy^{3+}$ .

### Обсуждение результатов

Как отмечалось нами во введении, механизмы проявления «сверхчувствительных» оптических f-f переходов РЗ-ионов в различных соединениях приведены в обзоре [5]. Ниже дано краткое описание этих механизмов.

1) Авторы [23] объясняют причину «сверхчувствительности» f-f переходов РЗ-ионов в рамках теории «неоднородного диэлектрика». Сущность этой теории заключается в следующем. Из-за асимметричного распределения диполей, индуцируемых в среде вокруг редкоземельного иона электромагнитным излучением, возникают «псевдоквадрупольные переходы» между соответствующими состояниями РЗ-иона. Интенсивность этих переходов, найденная из эксперимента, значительно выше (в  $10^3$ – $10^5$  раз) ожидаемой для квадрупольных переходов. Поэтому данные оптические межмультиплетные f-f переходы РЗ-иона не являются квадрупольными в чистом виде и получили название «псевдоквадрупольных». Кроме того, найденные для них экспериментальные значения сил осцилляторов пропорциональны первой, а не третьей степени энергии перехода, как это должно быть для чисто квадрупольных переходов.

2) Близкой по физическому смыслу к теории «неоднородного диэлектрика» является теория «поляризации лигандов», развитая авторами [3]. Согласно этой теории, явление чув-

Таблица 11. Экспериментальные значения сил осцилляторов переходов  ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow J$  ионов  $\text{Dy}^{3+}$  в кристаллах со структурой граната ( $f_{\text{exp}} \cdot 10^6$ )

Кристалл	$f_{\text{exp}} \cdot 10^6$								
	${}^4\text{I}_{15/2}$	${}^4\text{F}_{9/2}$	${}^6\text{F}_{3/2}$	${}^6\text{F}_{5/2}$	${}^6\text{H}_{5/2} + {}^6\text{F}_{7/2}$	${}^6\text{F}_{9/2} + {}^6\text{H}_{7/2}$	${}^6\text{F}_{9/2} + {}^6\text{H}_{11/2}$	${}^6\text{H}_{11/2}$	${}^6\text{H}_{13/2}$
$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Dy}$	0,50	<b>0,13</b>	0,30	1,09	1,65	1,88	1,43	0,71	0,36
$\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Dy}$	0,37	-	0,13	0,71	1,24	1,36	1,30	0,43	0,29
$\text{Ca}_3(\text{NbGa})_5\text{O}_{12}:\text{Dy}$	0,63	<b>0,32</b>	0,16	0,92	1,48	1,74	5,44	0,79	0,79

ствительности «псевдоквадрупольных» межмультиплетных f-f переходов РЗ-ионов к окружению лигандов обусловлено кулоновским взаимодействием между индуцированными электрическими диполями лигандов и квадрупольными моментами f-электронов РЗ-иона [3]. Данное взаимодействие обеспечивает отличный от нуля дипольный момент для РЗ-иона с симметрией локального окружения соответствующей  $D_p, C_{pv}, C_{3h}, D_{2h}, T_d$  и их подгруппам. Механизм не работает для РЗ-иона с симметрией инверсии и  $S_p$ , если  $p \geq 5$ .

Хотя теории «неоднородного диэлектрика» и «поляризации лигандов» формально отличаются, но, по мнению авторов [24], они имеют единый физический смысл, который заключается в следующем. Дипольные компоненты поля излучения индуцируют совокупность переменных электрических диполей лигандов, окружающих РЗ-ион, которые могут обеспечить смешивание 4f-электронных состояний через электростатическое квадруполь-дипольное взаимодействие (РЗ-ион-лиганд). В нецентросимметричных системах, а также центросимметричных системах при учете колебаний решетки, это индуцированное квадруполь-дипольное взаимодействие может значительным образом увеличивать вероятность электрорядупольных переходов между соответствующими энергетическими уровнями 4f оболочки РЗ-иона. При этом наблюдаемые спектральные переходы не являются чисто квадрупольными, так как в целом процесс взаимодействия излучение-ион является дипольным.

Таблица 12. Значения  $\Omega_t$  ( $t=2,4,6$ ) для ионов  $\text{Dy}^{3+}$  в кристаллах со структурой граната

Кристалл	Параметры Джадда-Оффельта		
	$\Omega_2 \cdot 10^{20} \text{ см}^2$	$\Omega_4 \cdot 10^{20} \text{ см}^2$	$\Omega_6 \cdot 10^{20} \text{ см}^2$
$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Dy}$	0,45	0,29	3,97
$\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Dy}$	0,58	0,28	2,36
$\text{Ca}_3(\text{NbGa})_5\text{O}_{12}:\text{Dy}$	4,78	0,76	2,87

полными, так как в целом процесс взаимодействия излучение-ион является дипольным.

3) Следующий механизм, влияющий на интенсивность «сверхчувствительных» переходов, обусловлен особенностями локальной симметрии РЗ-иона. Изначально в работах [19, 23] В.Р. Judd не рассматривал возможность включения в выражение для параметра интенсивности  $\Omega_2$  нечетный параметр кристаллического поля  $A_{1p}$ . Наличие данного параметра в этом выражении предполагало существование электрического поля на ядрах РЗ-ионов, которое в рамках статической модели являлось не скомпенсированным. Позже в работе [25] В.Р. Judd пересмотрел точку зрения относительно включения параметра кристаллического поля  $A_{1p}$  в выражение для  $\Omega_2$ . Он предположил, что электроны РЗ-иона могут создавать отличное от нуля электрическое поле, которое в точности компенсируется создаваемым кристаллическим полем. Целесообразность включения параметра  $A_{1p}$  в разложение потенциала кристаллического обосновано также в работах [26, 27]. Следует заметить, что присутствие параметра  $A_{1p}$  в разложении потенциала кристаллического поля возможно только для определенных типов точечной симметрии РЗ-иона, а именно:  $C_s, C_1, C_2, C_3, C_4, C_6, C_{2v}, C_{3v}, C_{4v}$  и  $C_{6v}$ .

4) Механизм сверхчувствительности отдельных f-f переходов РЗ-ионов, основанный на учете вибронного вклада в интенсивность перехода.

5) Механизм объяснения «сверхчувствительных» переходов РЗ-ионов, основанный на учете влияния ковалентности.

Обобщение результатов исследования спектроскопических характеристик P3-ионов (Nd, Tm, Ho, Dy) в кристаллах  $Y_3Al_5O_{12}$ ,  $Gd_3Ga_5O_{12}$  и  $Ca_3(NbGa)_5O_{12}$  свидетельствует о том, что силы осцилляторов сверхчувствительных f-f переходов и параметр интенсивности  $\Omega_2$  P3-ионов значительно выше в кристаллах  $Ca_3(NbGa)_5O_{12}$  по сравнению с аналогичными величинами в кристаллах  $Y_3Al_5O_{12}$ ,  $Gd_3Ga_5O_{12}$  с соответствующими P3-ионами.

Для объяснения данного факта необходимо рассмотреть особенности локального окружения P3-ионов в исследованных кристаллах гранатов. Редкоземельные ионы активаторы, в том числе, ионы  $Nd^{3+}$ ,  $Tm^{3+}$ ,  $Ho^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$  и другие ионы замещают в кристаллах гранатов преимущественно додекаэдрические узлы решетки. В кристаллах иттрий-алюминиевого и гадолиний-галлиевого гранатов реализуется изовалентный характер замещения P3-ионами ионов, находящихся в додекаэдрической позиции решетки граната. В этом случае не должно возникать дефектов, компенсирующих заряд примесного иона и иона матрицы-основы. Если учесть, что узлы решетки граната с додекаэдрическим кислородным окружением имеют симметрию локального окружения  $D_2$ , то и примесные P3-ионы (если по ряду причин их окружение не искажено) должны иметь локальную симметрию  $D_2$ .

В кристаллах кальций-ниобий-галлиевого граната в додекаэдрическую решетку входят ионы  $Ca^{2+}$ , в октаэдрическую подрешетку – большая часть ионов  $Nb^{5+}$  и частично ионы  $Ga^{3+}$ , в тетраэдрическую подрешетку входит большая часть ионов  $Ga^{3+}$  и частично ионы Nb. В этом гранате реализуется более сложный случай вхождения трехвалентных P3-ионов в додекаэдрические позиции, в которых ионы матрицы основы имеют валентность, равную +2.

Стехиометрическая формула кристалла кальций-ниобий-галлиевого граната  $Ca_3[Nb_{1,5}Ga_{0,5}](Ga_3)O_{12}$  подразумевает размещение ионов кальция в додекаэдрических позициях структуры граната, ионы галлия должны полностью заполнять тетраэдрические узлы, а октаэдрическая подрешетка должна быть занята совместно ионами ниобия и галлия в соотношении 3:1 [29]. Однако, как показали эксперименты по выращиванию монокристаллов кальций-ниобий-галлиевого граната из расплава, его конгруэнтный состав отличается от стехиометрического. Этот состав, определенный на основе химического анализа, а также метода рентгеноструктурного анализа, соответствует формуле  $Ca_3Nb_{1,68}Ga_{3,2}O_{12}$  [30]. В гранате конгруэнтного состава наблюдается избыток ниобия и недостаток галлия, при этом электронейтральность соединения обеспечивается катионными вакансиями.

Различные варианты заполнения структурными элементами ( $Nb^{5+}$ ,  $Ga^{3+}$ ) ближайших к P3 октаэдрических и тетраэдрических позиций в кристаллической

решетке кальций-ниобий-галлиевого граната, обеспечивает наличие оптических центров P3-ионов в кристаллах  $Ca_3(NbGa)_5O_{12}$  с симметрией локального окружения отличной от  $D_2$  (характерной для оптических центров в кристаллах  $Y_3Al_5O_{12}$  и других гранатах, активированных P3 ионами). В работе [31] при исследовании кристаллов  $Ca_3(NbGa)_5O_{12}:Eu$  методом поляризованной люминесценции обнаружено наличие трех основных оптических центров  $Eu^{3+}$  в кристаллах  $Ca_3(NbGa)_5O_{12}$  с симметрией локального окружения  $C_{2v}$ ,  $C_2$  и  $C_1$ . Следует заметить, что при проведении этих исследований центров с симметрией локального окружения  $D_2$  в кристаллах  $Ca_3(NbGa)_5O_{12}:Eu$  не было обнаружено.

Полученные в настоящей работе результаты, а именно более высокие значения силы осциллятора сверхчувствительных переходов и параметра интенсивности  $\Omega_2$  P3-ионов в  $Ca_3(NbGa)_5O_{12}$ , по сравнению с аналогичными значениями в исследованных кристаллах других гранатов, на наш взгляд, обусловлены наличием в кристаллах  $Ca_3(NbGa)_5O_{12}$  оптических центров P3 ионов с симметрией окружения  $C_2$ ,  $C_{2v}$  и  $C_1$ .

Полученные нами результаты свидетельствуют о том, что для оптических центров примесных P3-ионов с точечной симметрией, обеспечивающей наличие в разложении потенциала кристаллического поля члена  $A_1^p Y_{1p} Z(1, 2)$ , который может смешивать состояния  $f^N$  и  $f^{N-1} nd$  конфигураций при  $t=1$ ,  $\lambda=t+1=2$ ,  $|J - J'| \leq \lambda = 2$ , будут возникать переходы между состояниями примесного P3-иона с  $|\Delta J| \leq 2$ .

Наличие в разложении потенциала кристаллического поля для точечной симметрии примесного P3-иона  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_{2v}$  в кристаллах  $Ca_3(NbGa)_5O_{12}$ , отличного от нуля параметра  $A_{10}$ , обеспечивает высокие значения параметра интенсивности  $\Omega_2$  в данных соединениях. Для симметрии локального окружения  $D_2$ , характерной для иона, расположенного в неискаженной додекаэ-

дрической позиции решетки граната, параметр кристаллического поля  $A_{10}$  равен 0. Это находит отражение в том, что силы осцилляторов сверхчувствительных переходов РЗ-ионов и параметр интенсивности  $\Omega_2$  в кристаллах со структурой граната, в которых примесные центры ионов активаторов преимущественно имеют симметрию локального окружения  $D_2$ , характеризуются меньшими по величине значениями в ряду исследованных гранатов.

Подтверждением того, что особенности окружения РЗ-иона в кристаллах со структурой граната проявляются в значениях величин сверхчувствительных f-f переходов этих ионов, являются результаты исследования спектроскопических характеристик кристаллов  $Y_3Al_5O_{12}:Nd$  и  $Gd_3Ga_5O_{12}:Nd$ . Впервые на то, что величина параметра интенсивности

$\Omega_2$  в кристаллах  $Gd_3Ga_5O_{12}:Nd$  меньше аналогичной величины в кристаллах  $Y_3Al_5O_{12}:Nd$  обратили внимание авторы работы [21] и объяснили это тем, что ионные радиусы  $Y^{3+}$  и  $Nd^{3+}$  отличаются друг от друга в большей степени, нежели ионные радиусы  $Gd^{3+}$  и  $Nd^{3+}$ . В соответствии с этим, степень искажения координационного полиэдра в кристаллах  $Y_3Al_5O_{12}:Nd$  будет больше, нежели в  $Gd_3Ga_5O_{12}:Nd$ . В настоящей работе мы подтвердили результаты, полученные в [21].

### Заключение

В настоящей работе, в результате исследования спектроскопических характеристик (сил осцилляторов и параметров интенсивности  $\Omega_t$  ( $t=2,4,6$ )) в кристаллах со структурой граната, активированных РЗ-ионами, установлено, что для кристаллов  $Y_3Al_5O_{12}$ ,  $Gd_3Ga_5O_{12}$ ,  $Ca_3(NbGa)_5O_{12}$  величина интенсивности «сверхчувствительных» межмультиплетных f-f переходов РЗ-ионов  $Nd^{3+}$ ,  $Tm^{3+}$ ,  $Ho^{3+}$  и  $Dy^{3+}$  обусловлена особенностью локального окружения РЗ-иона в кристаллической решетке граната.

Рецензент –

**Пухов Константин Константинович**

## Литература

- Krupke W.F.**  
Phys. Rev. 145 (1966) 325.
- Judd B.R. J.**  
Chem Phys. 44 (1966) 839.
- Mason S.F., Peacock R.D., Stewart B.**  
Mol. Phys. 30. (1975) 1829.
- Казанская Н.А.**  
// Опт. и спектр. 1970. – Т. 29. – С. 1100.
- Peacock R.D.**  
Structure and Bonding. Springer-Verlag. 22 (1975) 83.
- Krupke W.F., Shinn M.D., Marion J.E., Caird J.A., Stokowski S.E.**  
J. Opt. Soc. Am. B. 3 (1986) 102.
- Georgescu S., Ionescu C., Voicu I., Zhekov V.I.**  
Rev. Roum. phys. 30. (1985) 265.
- Антюпенко Б.М., Томашев Ю.В.**  
// Оптика и спектроскопия. – 1978. – Т.44, №2. – С.272–275.
- Kaminsky A.A., Petrosyan A.G., Denisenko G.A.**  
// Phys. status solidi (d). –1982. – Vol. 71, N 2. – P.291–313.
- Le Boulanger P., Doualan J.-L., Girard S., Margerie J., Moncorgé R.**  
Phys. Rev. B., 60 (1999) 11380.
- Dhiraj K. Sardar, William M. Bradley, John J. Perez, John B. Gruber, Bahram Zandi, J. Andrew Hutchinson, C. Ward Trussell, Milan R. Kokta. J.**  
Appl. Phys. 93 (2003) 2602.
- Gheorghe C., Lupei A., Lupei V., Ikesue A., Enculescu M.**  
Optical Materials. 33 (2011) 501.
- G. Gheorghe, A.Lupeî, V. Gheorghe, A. Ihesue, M. Enculescu.**  
Optical Materials 33, 501 (2011).
- Воронько Ю.К., Малов А.В., Нищев К.Н., Рябочкина П.А., Соболев А.А., Ушаков С.Н.**  
Параметры интенсивности для ионов Er в кристалле кальций-ниобий-галлиевого граната// Оптика и спектроскопия. – 2007. – № 5. – С. 788–793.
- Белова И.А., Большицков Ф.А., Воронько Ю.К., Малов А.В., Попов А.В., Рябочкина П.А., Соболев А.А., Ушаков С.Н.**  
Интенсивность f-f переходов редкоземельных ионов  $Nd^{3+}$ ,  $Er^{3+}$ ,  $Tm^{3+}$  в кристаллах кальций-ниобий-галлиевого граната// ФТТ. – 2008. – Т.50; Вып. 9. – С. 1552–1558.
- Большакова Е.В., Малов А.В., Рябочкина П.А., Ушаков С.Н., Нищев К.Н.**  
Интенсивности сверхчувствительных переходов в кристаллах гранатов, активированных ионами  $Er^{3+}$ // Оптика и спектроскопия. – 2011. – Т. 110; № 6. – С. 944–950.
- Ryabochkina P., Bolshakova E., Ushakov S., Malov A., Nishchev K.**  
Journal of Luminescence 132 (2012) 240.
- Ryabochkina P., Antoshkina S., Bolshakova E., Ivanov M., Kochurihin V., Malov A., Ushakov S., Shchuchkina N., Nishchev K.**  
Hypersensitive transitions of  $Tm^{3+}$ ,  $Ho^{3+}$  and  $Dy^{3+}$  rare-earth ions in garnet crystals// Journal of Luminescence. – 2012. – Vol.132; № 8. – P. 1900–1905.
- Ryabochkina P., Voronko Yu., Malov A., Marychev M., Sobol A., Ushakov S., Chuprunov E.**  
// SOLID STATE LASERS AND AMPLIFIERS III. Proceedings of SPIE. 2008. Vol. 6998, Article Number 69981B.
- Judd B.R.**  
Phys. Rev. 127 (1963) 750.
- Ofelt G.S.**  
J. Chem. Phys. 37 (1962) 511.
- Krupke W.F.**  
Opt. Commun. 1974. 12. 210.
- Каминский А.А., Лу Л.**  
Спектроскопия кристаллов. – Л. Наука. – 1978. – С. 45.
- Jorgensen C.K., Judd B.R.**  
Mol. Phys. 30 (1975) 1829.
- Davis S., Richardson F.S.**  
Inorg. Chem. 23 (1984) 4607.
- Judd B.R.**  
J. Chem. Phys. 44 (1966) 839.
- Nieuwpoort W.C., G Blasse Solid.**  
State Commun. 4 (1966) 227.
- Kiss Z.J., Weakliem H.A.**  
Phys. Rev. Letters. 15 (1965) 457.
- Henrie D.E., Choppin G.R.**  
J. of Chem. Phys. 49 (1968) 477.
- Шварц А.А., Духовская Е.Л., Аграновская А.И.**  
// Изв. АН СССР. Неорг. материалы. – 1965. – Т. 1, № 9. – С.1617–1619.
- Каминский А.А., Белоконева Е.Л., Буташиин А.В. и др.**  
Изв. АН СССР. Неорг. материалы. 1978. Т.14. №12.
- Воронько Ю.К., Еськов Н.А., Королев С.Н., Соболев А.А., Ушаков С.Н.**  
//Неорг. матер. 1994. 30. 104.



English

# Hypersensitive Transitions of Rare-Earth Ions Nd<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup> in Crystals With Garnet Structure\*

*Polina A. Ryabochkina* –  
Doctor of Science, Associate Professor,  
Department of General Physics,  
Ogarev Mordovia State University,  
68, Bolshevistskaya Str.,  
Saransk, Republic of Mordovia, 430005, Russia  
e-mail: dmitp@geol.msu.ru

*Evgeny V. Chuprunov* –  
Doctor of Science, Professor,  
Head of the Chair of Crystallography  
Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod  
23, Gagarina Pr., Nizhni Novgorod, 603950, Russia  
e-mail: chuprunov@phys.unn.ru

## Abstract

The paper presents the results of investigations of the spectroscopic characteristics (oscillator strength, intensity parameters) intracenter intermultiplet f-f transitions of Nd<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup> ions in crystals with the garnet structure. Our results demonstrated that the magnitude of the intensity of the hypersensitive intermultiplet f-f transitions of rare-earth ions in crystals with garnet structure is determined by the peculiarities of the local environment of these ions.

**Keywords:** Crystals with garnet structure, rare-earth ion, the oscillator strength, the intensity parameters, the point symmetry.

## References

- Krupke W.F.*  
Phys. Rev. 145 (1966) 325.
- Judd B.R. J.*  
Chem Phys. 44 (1966) 839.
- Mason S.F., Peacock R.D., Stewart B.*  
Mol. Phys. 30. (1975) 1829.
- Kazanskaya N.A.*  
Opt. Spectrosk. 29 (1970) 1100.
- Peacock R.D.*  
Structure and Bonding. Springer-Verlag. 22 (1975) 83.
- Krupke W.F., Shinn M.D., Marion J.E., Caird J.A., Stokowski S.E.*  
J. Opt. Soc. Am. B. 3 (1986) 102.
- Georgescu S., Ionescu C., Voicu I., Zhekov V.I.*  
Rev. Roum. phys. 30. (1985) 265.
- Antipenko B.M., Tomashevich Y.B.*  
// Opt. and Spectrosc. 44 (1978) 272.
- Kaminsky A.A., Petrosyan A.G., Denisenko G.A.*  
// Phys. status solidi (d). –1982. – Vol. 71, N 2. – P.291–313.
- Le Boulanger P., Doualan J.-L., Girard S., Margerie J., Moncorgé R.*  
Phys. Rev. B., 60 (1999) 11380.
- Dhiraj K. Sardar, William M. Bradley, John J. Perez, John B. Gruber, Bahram Zandi, J. Andrew Hutchinson, C. Ward Trussell, Milan R. Kokta. J.*  
Appl. Phys. 93 (2003) 2602.
- Gheorghe C., Lupei A., Lupei V., Ikesue A., Enculescu M.*  
Optical Materials. 33 (2011) 501.
- G. Gheorghe, A. Lupei, V. Gheorghe, A. Ihesue, M. Enculescu.*  
Optical Materials 33, 501 (2011).
- Voronko Yu.K., Malov A.V., Nishchev K.N., Ryabochkina P.A., Sobol A.A., Ushakov S.N.*  
Optics and Spectroscopy 102 (2007) 722.15.
- Belova I.A., Bolshchikov F.A., Voronko Yu.K., Malov A.V., Popov A.V., Ryabochkina P.A., Sobol A.A., Ushakov S.N.*  
Physics of the Solid State 50 (2008) 1611.
- Bolshakova E.V., Malov A.V., Ryabochkina P.A., Ushakov S.N., Nishchev K.N.*  
Optics and Spectroscopy 110 (2011) 910.
- Ryabochkina P., Bolshakova E., Ushakov S., Malov A., Nishchev K.*  
Journal of Luminescence 132 (2012) 240.
- Ryabochkina P., Antoshkina S., Bolshakova E., Ivanov M., Kochurihin V., Malov A., Ushakov S., Shchuchkina N., Nishchev K.*  
Hypersensitive transitions of Tm<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup> and Dy<sup>3+</sup> rare-earth ions in garnet crystals// Journal of Luminescence. – 2012. – Vol.132; № 8. – P. 1900–1905.
- Ryabochkina P., Voronko Yu., Malov A., Marychev M., Sobol A., Ushakov S., Chuprunov E.*  
// SOLID STATE LASERS AND AMPLIFIERS III. Proceedings of SPIE. 2008. Vol. 6998, Article Number 69981B.
- Judd B.R.*  
Phys. Rev. 127 (1963) 750.
- Ofelt G.S.*  
J. Chem. Phys. 37 (1962) 511.
- Krupke W.F.*  
Opt. Commun. 1974. 12. 210.
- Kaminski A.A.*  
Spectroscopy of crystals. – L. Science. – 1978. – P. 45.
- Jorgensen C.K., Judd B.R.*  
Mol. Phys. 30 (1975) 1829.
- Davis S., Richardson F.S.*  
Inorg. Chem. 23 (1984) 4607.
- Judd B.R.*  
J. Chem. Phys. 44 (1966) 839.
- Nieuwpoort W.C., G Blasse Solid.*  
State Commun. 4 (1966) 227.
- Kiss Z.J., Weakliem H.A.*  
Phys. Rev. Letters. 15 (1965) 457.
- Henrie D.E., Choppin G.R.*  
J. of Chem. Phys. 49 (1968) 477.
- Shvatz A.A., Dukhovskaya E.L., Agranovskaya A.I.*  
At al. Izvestiya AN SSSR Neorg. mater. (in Russian) – 1965. – T. 1, № 9. – P.1617–1619.
- Kaminski A.A., Belokoneva E.L., Butashcin A.V.*  
At al. Izvestiya AN SSSR Neorg. mater. (in Russian) 14 (1978) №12.
- Voronko Yu.K., Eskov N.A., Korolev S.V., Sobol A.A., Ushakov S.N.*  
Neorg. Mater. 1994. 30. 104.

\* The work was financially supported by RFBR (project № 07-02-00055-a)

# Получение упорядоченных органических наноразмерных систем на основе стеаратов металлов и их структурная диагностика\*

Просеков П.А., Дьякова Ю.А., Марченкова М.А., Серегин А.Ю., Марченков Н.В., Терещенко Е.Ю., Благов А.Е., Писаревский Ю.В., Ковальчук М.В.

\* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 12-02-31387 мол\_а)

Получение упорядоченных органических наноразмерных систем, изучение процессов их самоорганизации и структурных особенностей является актуальной задачей в области нанотехнологий и наноматериалов [1]. Такие наносистемы представляют собой перспективные объекты для различных биотехнологических применений, к числу которых относится использование белково-липидных планарных структур в качестве активных элементов биосенсоров, разработка биокатализаторов, создание функциональных гибридных материалов, синтетических нанобиоструктурных материалов и т.д. [2, 3].

При разработке и получении упорядоченных органических наноразмерных систем на кристаллических подложках необходимо проведение исследований поверхности, при-

поверхностных слоев, структурного совершенства материалов, как самих подложек, так и разрабатываемых наносистем, в том числе, исследований внутренних границ раздела, интердиффузии элементов, изучение процессов самоорганизации. При этом необходимо контролировать процесс создания таких наносистем на различных стадиях их формирования: выбор и подготовка подложек, нанесение монослоев, получение многослойной структуры. Для получения вышеуказанных данных рентгеновские методы (рентгенодифракционные, фазочувствительные и спектральные рентгеновские методы) являются весьма эффективными в силу неразрушающего характера воздействия и высокой чувствительности к структурным особенностям исследуемых объектов [4–6].

В настоящей работе исследования посвящены получению упорядоченных органических наноразмерных систем на основе стеаратов металлов. Была развита методическая база для получения таких систем на основе стеаратов ряда металлов (Pb, Zn, Mn, Cd, Y) на кристаллических подложках кремния (Si) и парателлурита (TeO<sub>2</sub>) с применением ленгмю-



**ПРОСЕКОВ**  
**Павел Андреевич**  
кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Института кристаллографии имени А.В. Шубникова РАН.



**ДЬЯКОВА**  
**Юлия Алексеевна**  
научный сотрудник, Институт кристаллографии имени А.В. Шубникова РАН.



**МАРЧЕНКОВА**  
**Маргарита Александровна**  
младший научный сотрудник, Институт кристаллографии имени А.В. Шубникова РАН.



**СЕРЕГИН**  
**Алексей Юрьевич**  
кандидат физико-математических наук, научный сотрудник, Институт кристаллографии имени А.В. Шубникова РАН.



**МАРЧЕНКОВ**  
**Никита Владимирович**  
аспирант, Институт кристаллографии имени А.В. Шубникова РАН.



**ТЕРЕЩЕНКО**  
**Елена Юрьевна**  
кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, Институт кристаллографии имени А.В. Шубникова РАН.



**БЛАГОВ**  
**Александр Евгеньевич**  
кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Института кристаллографии имени А.В. Шубникова РАН.



**ПИСАРЕВСКИЙ**  
**Юрий Владимирович**  
доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией Института кристаллографии имени А.В. Шубникова РАН.



**КОВАЛЬЧУК**  
**Михаил Валентинович**  
член-корреспондент РАН, доктор физико-математических наук, директор НИЦ «Курчатовский институт».







стеарата свинца не наблюдается изменение слоистой структуры. При последовательном отжиге до 80°C и 100°C происходит ухудшение слоистой структуры, при непосредственном отжиге до 100°C наблюдается ее сильная деградация. При увеличении температуры выше температуры плавления стеарата свинца 104°C происходит деградация упорядоченной слоистой структуры. Показано, что введение дополнительных слоев сополимера приводит к большей термической стойкости (до 120°C) многослойных пленок стеарата свинца. Максимальный эффект достигается при расположении слоев сополимера снизу и сверху пленки.

Проведено исследование интердиффузии атомов металлов и изменений структурной организации сло-

истых систем PbSt и стеарата цинка (ZnSt) под действием температуры. Получены профили распределения электронной плотности и профили распределения атомов Pb и Zn по глубине пленки при постадийном нагреве исследуемых образцов. Полученные данные показали, что при увеличении температуры выше 100°C происходит деградация упорядоченной слоистой структуры. При нагреве до 130°C происходит разрушение слоистой структуры, профили распределения элементов Pb и Zn совмещаются.

## Литература ●

1. Ковальчук М.В.  
// Вестн. РАН. – 2003. – Т. 73, № 5. – С. 405.
2. Минкин В.И.  
// Изв. РАН. Сер. хим. – 2008.
3. Разумов В.Ф.  
// Изв. РАН. Сер. физ. – 2012. – Т. 76, № 2. – С. 223.
4. Благов А.Е., Декапольцев М.В., Ковальчук М.В. и др.  
// Кристаллография. – 2010, том 55, № 6. – С. 1003–1008.
5. Благов А.Е., Ковальчук М.В., Кон В.Г. и др.  
// Кристаллография. – 2010. – том 55, №1. – С. 12–17.
6. Благов А.Е., Марченков Н.В., Писаревский Ю.В. и др.  
// Кристаллография. – 2013. – Т. 58, № 1. – С. 51–56.
7. Марченкова М.А., Дьякова Ю.А., Серегин А.Ю. и др.  
// Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2013, № 11. – С. 1–6.



## Выявление особенностей структуры легированных монокристаллов высшего силицида марганца методами дифракции обратно рассеянных электронов и просвечивающей электронной микроскопии\*

Орехов А.С., Орехов А.С., Архарова Н.А.

\*

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 12-02-31444 мол\_а)

Среди термоэлектрических материалов высший силицид марганца (ВСМ) –  $\text{MnSi}_{1,71+1,75}$  является одним из наиболее безопасных и дешевых, сочетающий в себе высокую термоэлектрическую эффективность, низкую стоимость исходных материалов, простоту в получении, экологическую безопасность, физико-химическую и механическую устойчивость и прочность, высокую надежность, способность работать на воздухе и в вакууме, не требуя защиты поверхности. Было показано [1, 2], с помощью легирования кристаллов высшего силицида марганца можно достичь более высоких значения термоэлектрической эффективности, а наивысших показателей – при применении комплексного легирования алюминием, германием и молибденом [3]. Для такой комбинации легирующих элементов было показано 30% увеличение термоэлектрической добротности по отношению к нелегированному кристаллу ВСМ.

В настоящее время существует ряд работ, посвященных исследованию термоэлектрических свойств легированных кристаллов ВСМ, однако отсутствуют систематические структурные исследования. Таким образом, актуальность данной работы определялась необходимостью проведения структурных исследований комплексно-легированных кристаллов ВСМ для понимания и оптимизации условий роста.

В работе исследовались кристаллы высшего силицида марганца, легированные Al, Ge и Mo, с общей формулой  $(\text{Mn}_{0,98}\text{Mo}_{0,02})[(\text{Si}_{0,98}\text{Ge}_{0,02})_{1,75}\text{Al}_{0,99}]$ , выращенные по методу Бриджмена при температуре 1423 К с температурным градиентом 3 К/мм в течение часа в атмосфере чистого аргона. Для установления структуры и химического состава был применен

комплекс электронно-микроскопических методик, включающий: ретроэлектронную микроскопию с энергодисперсионной спектроскопией – для получения интегральной информации о микроструктуре и химическом составе кристалла вдоль всего поперечного среза; дифракцию обратно рассеянных электронов – для определения фазы и блочности матричного кристалла и выделений в нем; просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ) и высокоразрешающую ПЭМ – для локального анализа фаз, химического состава и структуры границ раздела выделений с матричным кристаллом. Применение данного комплекса методов позволило получить полную и статистически достоверную информацию о структуре выращенного кристалла ВСМ.

Было выявлено, что при любых концентрациях легирующих примесей происходит фазообразование с участием примесей, причем распределение этих выделений крайне неравномерно. В центральной части кристалла максимальный размер выделений несколько сотен нанометров, в то время как размер этих же фаз по краям кристалла может быть несколько сотен микрон. Происходит исчез-



**ОРЕХОВ**

**Андрей Сергеевич**

младший научный сотрудник  
Института кристаллографии  
имени А.В. Шубникова РАН.



**ОРЕХОВ**

**Антон Сергеевич**

аспирант Института кристалло-  
графии имени А.В. Шубникова  
РАН.



**АРХАРОВА**

**Наталья Андреевна**

аспирант Института кристалло-  
графии имени А.В. Шубникова  
РАН.











# Спиновый переход $\text{Fe}^{2+}$ в рингвудите $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$ при высоких давлениях\*

Иванова А.Г., Пресняков М.Ю., Старчиков С.С.

\* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 12-05-31342-мол\_а)

Согласно современным представлениям, мантия Земли подразделяется на три основных зоны: верхнюю (30–410 км), переходную (410–670 км) и нижнюю (670–2900 км), и содержит в своем составе сравнительно небольшую группу химических элементов: Si, Mg, Fe, Al, Ca и O [1]. Особый интерес представляет изучение при высоких давлениях Fe-содержащих минеральных фаз, поскольку их структура и магнитные свойства могут существенно определять процессы тепло-массопереноса мантийного вещества.

Минерал рингвудит представляет собой высокобарическую  $\gamma$ -модификацию  $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$  со структурой шпинели и слагает большую часть нижнего слоя переходной зоны мантии мощностью ~150 км. Он образуется на глубине примерно 520 км ( $P \sim 18$  ГПа) из минерала вадслеита (искаженной шпинелеподобной  $\beta$ -модификации  $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$ ), который, в свою очередь, является результатом структурной перестройки ромбического оливина со структурой на основе гексагональной плотнейшей упаковки вблизи раздела 410 км. В результате недавнего исследования первой находки образца земного рингвудита [2] в его структуре обнаружено около 1 вес.% воды, что подтвердило высказывавшиеся ра-

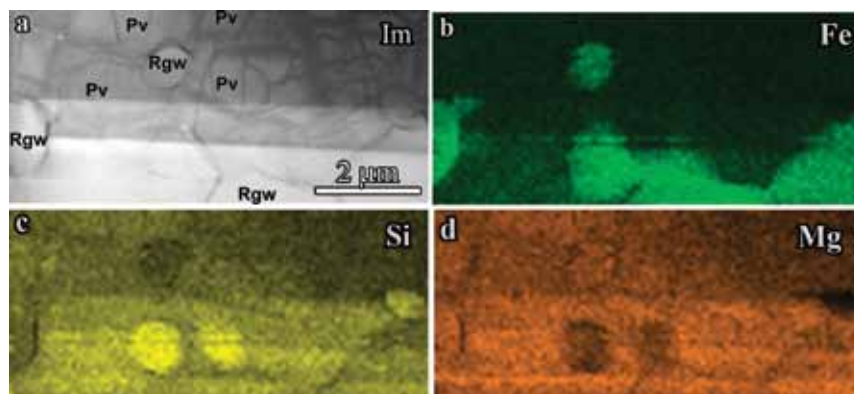


Рис. 1. Результаты энергодисперсионного рентгеновского микроанализа: а) темнопольное изображение участка образца и карты распределения элементов б) - Fe, в) - Si и д) - Mg

нее предположения о значительных водных запасах в переходной зоне мантии, связанных с этим минералом [3]. На рубеже 670 км, где давление составляет ~24 ГПа, рингвудит трансформируется в  $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$  перовскит и магнизовюстит  $(\text{Fe,Mg})\text{O}$  [1].

В настоящей работе методами электронной микроскопии в НИЦ «Курчатовский институт» выполнено детальное исследование фазового состава и структуры Mg, Fe-силикатов, синтезированных в условиях, соответствующих границе переходной зоны и нижней мантии ( $P=22$  ГПа,  $T=1800$  К). На основании структурного исследования выполнена интерпретация эволюции мессбауэровских спектров и спинового состояния железа в рингвудите при давлениях до 82 ГПа.

Из электронно-дифракционного анализа было определено, что исследуемый образец, преимущественно состоящий из  $(\text{Mg}_{0.95}\text{Fe}_{0.05})\text{SiO}_3$  перовскита (пр.гр. *Pnma*,  $a=4,933 \text{ \AA}$ ,  $b=6,902 \text{ \AA}$ ,  $c=4,784 \text{ \AA}$ ), содержит так же рингвудит  $(\text{Mg}_{0.75}\text{Fe}_{0.25})_2\text{SiO}_4$  (пр.гр. *Fd-3m*,  $a=8.06 \text{ \AA}$ ). При этом из анализа карт распределения элементов (рис. 1) установлено, что рингвудит ха-



**ИВАНОВА**  
Анна Геннадьевна  
кандидат химических наук, ст. научный сотрудник лаборатории рентгеновских методов анализа и синхротронного излучения Института кристаллографии имени А.В. Шубникова РАН.



**ПРЕСНЯКОВ**  
Михаил Юрьевич  
аспирант, лаборатории электронной микроскопии Федерального государственного бюджетного учреждения «Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт».



**СТАРЧИКОВ**  
Сергей Сергеевич  
аспирант лаборатории резонансных методов исследований Института кристаллографии имени А.В. Шубникова РАН.



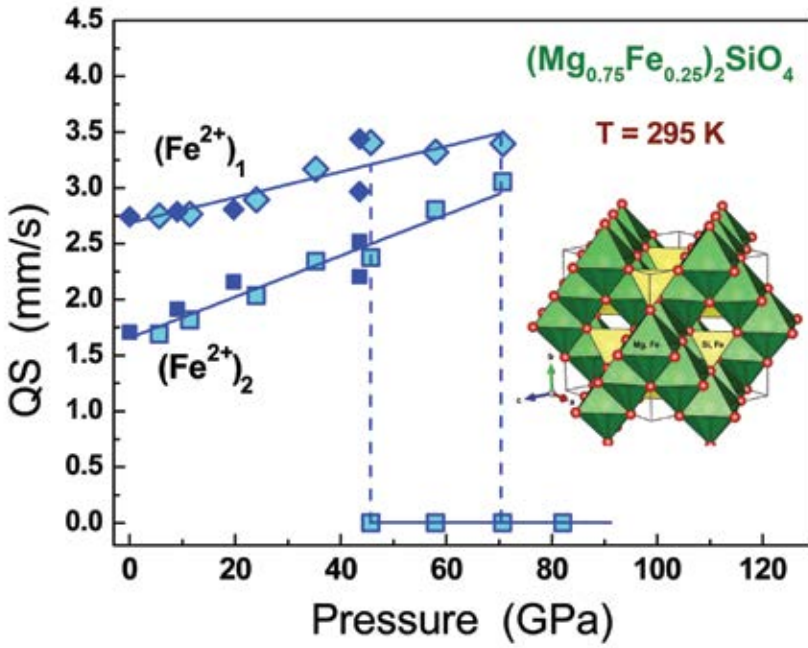


Рис. 2. Квадрупольное расщепление  $Fe^{2+}$  в двух позициях (светлые символы – при увеличении, темные – при снижении давления)

рактируются повышенным коэффициентом железистости и концентрирует в своей структуре большую часть ионов железа образца и, следовательно, дает основной вклад в мессбауровские спектры.

Согласно предложенной модели два интенсивных дублета синхротронного мессбауровского спектра с величинами квадрупольного расщепления (QS) 2,68 и 1,65 мм/с отвечают двум неэквивалентным позициям железа в структуре рингвудита  $(Mg_{0.75}Fe_{0.25})_2SiO_4$ : октаэдрической –  $(Fe^{2+})_1$  и тетраэдрической –  $(Fe^{2+})_2$  соответственно (рис. 2). В диапазоне давлений 45–70 ГПа в рингвудите впервые установлен обратимый спиновый переход  $Fe^{2+}$  в обеих структурных позициях из высокоспинового ( $s=2$ ) в низкоспиновое состояние ( $s=0$ ) [4].

Литература ●

1. Пуцаровский Д.Ю., Пуцаровский Ю.М. Состав и строение мантии Земли // Соросовский образовательный журнал. – 1998, №1. – С. 111–119.
2. Pearson D.G., Brenker F.E., Nestola F., McNeill J., Nasdala L., Hutchison M.T., Matveev S., Mather K., Silversmit G., Schmitz S., Vekemans B., Vincze L. Hydrous mantle transition zone indicated by ringwoodite included within diamond // Nature. – 2014. – V. 507, № 7491. P. 221–224.
3. Smyth J.R., Holl C.M., Frost D.J., Jacobsen S.D. High pressure crystal chemistry of hydrous ringwoodite and water in the Earth’s interior // Physics of the Earth and Planetary Interiors. – 2004. – V. 143–144. – P. 271–278.
4. Lyubutin I.S., Lin J.-F., Gavriluk A.G., Mironovich A.A., Ivanova A.G., Roddatis V.V., Vasiliev A.L. Spin transition of  $Fe^{2+}$  in ringwoodite  $(Mg,Fe)_2SiO_4$  at high pressures. // American Mineralogist. – 2013. – V. 98, №10. – P. 1803–1810.



**Подписано в печать 02.08.2014. Формат 60 x 90 <sup>1</sup>/<sub>8</sub>.  
Печ. л. 12,3. Тираж 1100 экз.**

Оригинал-макет ЗАО «ИТЦ МОЛНЕТ»  
123104, г. Москва, Малый Палашевский пер., д. 6  
Тел./факс: (495) 927 0198,  
e-mail: info@molnet.ru  
Печать ООО «ТрансАвтоматизация»  
121433, г. Москва, ул. Б. Филевская, д. 41, кор.1