_

Номер 4, 2020

Формирование точечных дефектов и мезопор в структуре металл-органического координационного полимера UiO-66-NDC В В Бутова К С Ветациина-Новикова И А Панкин А В Создатов	3
Определение среднестатистических положений атомов в структуре корунда из данных нейтрон-дифракционного эксперимента на сильно фрагментированных кристаллах α -Al ₂ O _{3 – δ}	5
Е. Н. Максимова, В. И. Максимов, А. Н. Пирогов, Р. М. Абашев, А. И. Сюрдо, В. И. Соколов	10
О возможном волновом механизме, приводящем к повышению выхода низкоэнергетических ядерных реакций в кристаллических структурах	
А. А. Крайский, А. В. Крайский	20
Подготовка поверхности нанопроволочных кремниевых полевых транзисторов как этап создания биосенсора: обзор	
А. М. Никонов, О. В. Наумова, В. М. Генералов, А. С. Сафатов, Б. И. Фомин	24
Влияние каталитической добавки на формирование слоев наноструктурированного углерода на поверхности хлорированного поливинилхлорида при воздействии мощного ионного пучка	
В. С. Ковивчак	35
Стойкость к высокотемпературному окислению многослойных покрытий ZrN/SiN _x и CrN/SiN _x , сформированных магнетронным распылением	
И. А. Солодухин, Г. Абади, В. В. Углов, С. В. Злоцкий, А. А. Малашевич	40
Блистерообразование в пленках нитридов циркония, алюминия и хрома, облученных ионами гелия	
В. В. Углов, Г. Абади, С. В. Злоцкий, И. А. Солодухин, А. А. Малашевич, А. Л. Козловский, М. В. Здоровец	49
Эволюция механизмов плазменных возбуждений в процессе термического восстановления оксида графена	
В. П. Афанасьев, Г. С. Бочаров, А. С. Грязев, А. В. Елецкий, П. С. Капля, О. Ю. Ридзель	57
Мессбауэровские исследования имплантации Fe-57 в металлические Ta, Мо и нержавеющую сталь	
В. А. Андрианов, К. А. Бедельбекова, А. Н. Озерной, М. Ф. Верещак, И. А. Манакова, А. С. Дегтярёва	63
Исследования монет средневековой Волжской Болгарии методами нейтронной дифракции и томографии	
Б. А. Бакиров, С. Е. Кичанов, Р. Х. Храмченкова, А. В. Белушкин, Д. П. Козленко, А. Г. Ситдиков	69
Изучение топографии и свойств поверхностных слоев морозостойких резин, модифицированных углеродными нанотрубками	
Т. И. Муравьёва, О. О. Щербакова, Д. Л. Загорский, В. А. Лапицкая, Т. А. Кузнецова	76
Субмикроструктура и характеристика ближнего атомного порядка аморфного поверхностного сплава на основе Ti–Ni–Ta–Zr, сформированного	
на поверхности тим электронно-пучковым способом $P \cap C_{anuu}$ Л. Л. Майанар A Найман $F \cap C_{anuu}$ Л. Л. Майанар A	01
В. О. Семин, Л. Л. Мейскер, А. А. Неимин, Е. В. Лковлев Электропию микроскопищеские исследования породого пространства карбонати и	04
пород-коллекторов нефти и газа	101
D. А. Лузомин Исследование выязия поровото изистоящимоской рознотии отлани ного блого	101
интерферометра на перераспределение полей леформании в блок-кристалле	
Г. Р. Дрмеян	108

_

-

No. 4, 2020

Formation of Local Defects and Mesopores in the Structure of Metal-Organic Framework UiO-66-NDC	
V. V. Butova, K. S. Vetlitsyna-Novikova, I. A. Pankin, A. V. Soldatov	3
Evaluation of the Mean-Statistic Site Locations of Atoms in the Corundum Structure from the Data of Neutron-Diffraction Experiment Performed on Strong-Fragmented Crystals of α -Al ₂ O _{3-δ}	
E. N. Maksimova, V. I. Maksimov, A. N. Pirogov, R. M. Abashev, A. I. Surdo, V. I. Sokolov	10
About a Possible Wave Mechanism to Increase the Yield of Low-Energy Nuclear Reactions in the Crystal Structures	
A. A. Kraiski, A. V. Kraiski	20
Preparation of the Surface of Silicon Field Effect Transistors as a Stage of Biosensor Creation: Review	
A. M. Nikonov, O. V. Naumova, V. M. Generalov, A. S. Safatov, B. I. Fomin	24
Effect of a Catalytic Additive on the Formation of Nanostructured Carbon Layers on the Surface of Chlorinated Polyvinylchloride under Irradiation with High Power Ion Beam	
V. S. Kovivchak	35
Stability to High-Temperature Oxidation of Multilayered ZrN/SiN_x and CrN/SiN_x Coatings Formed by Magnetron Sputtering	
I. A. Saladukhin, G. Abadias, V. V. Uglov, S. V. Zlotski, A. A. Malashevich	40
Blister Formation in Zirconium, Aluminum and Chromium Nitride Films Irradiated with Helium Ions	
V. V. Uglov, G. Abadi, S. V. Zlotski, I. A. Solodukhin, A. A. Malashevich, A. L. Kozlovskiy, M. V. Zdorovets	49
Evolution of Plasma Excitation Mechanisms in the Process of Thermal Reduction of Graphene Oxide	
V. P. Afanas'ev, G. S. Bocharov, A. S. Gryazev, A. V. Eletskii, P. S. Kaplya, O. Yu. Ridzel	57
Mossbauer Study of the Implantation of Fe-57 Ions Into Metallic Ta and Mo and Stainless Steel	
V. A. Andrianov, K. A. Bedelbekova, A. N. Ozernoy, M. F. Vereshchak, I. A. Manakova, A. S. Dektereva	63
Studies of Coins of Medieval Volga Bulgaria by Neutron Diffraction and Tomography	
B. A. Bakirov, S. E. Kichanov, R. Kh. Khramchenkova, A. V. Belushkin, D. P. Kozlenko, A. G. Sitdikov	69
Study of the Topography and Properties of Surface Layers of Frost-Resistant Rubber Modified by Carbon Nanotubes	
T. I. Muravyeva, O. O. Shcherbakova, D. L. Zagorskiy, V. A. Lapitskaya, T. A. Kuznetsova	76
Microstructure and Characteristics of the Short-Range Atomic Orderin an Amorphous Ti–Ni–Ta–Zr-Based Surface Alloy Formed on TiNi Substrate by Electron-Beam Method	
V. O. Semin, L. L. Meisner, A. A. Neiman, E. V. Yakovlev	84
Electron-Microscopic Study of Pore Space of Carbonate Rocks-Collectors of Oil and Gas	
V. A. Kuzmin	101
Study of the Influence of Rotation of the Crystal Lattice of a Separate Interferometer Block on the Redistribution of Deformation Fields in the Block-Crystal	
H. R. Drmeyan	108

ПОВЕРХНОСТЬ. РЕНТГЕНОВСКИЕ, СИНХРОТРОННЫЕ И НЕЙТРОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ, 2020, № 4, с. 3–9

УДК 544.723.212

ФОРМИРОВАНИЕ ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ И МЕЗОПОР В СТРУКТУРЕ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКОГО КООРДИНАЦИОННОГО ПОЛИМЕРА UiO-66-NDC

© 2020 г. В. В. Бутова^{*a*, *}, К. С. Ветлицына-Новикова^{*a*, **}, И. А. Панкин^{*a*, *b*}, А. В. Солдатов^{*a*}

^a Международный исследовательский институт интеллектуальных материалов, Южный федеральный университет, Pocmoв-на-Дону, 344090 Poccuя ^bDepartment of Chemistry and NIS Interdepartmental Center, University of Torino, via Giuria 7 Torino, I-10125 Italy *e-mail: butovav86@gmail.com **e-mail: kristinavetlitsyna@gmail.com Поступила в редакцию 25.07.2019 г. После доработки 23.08.2019 г. Принята к публикации 23.08.2019 г.

Металл-органический координационный полимер со структурой типа UiO-66 был синтезирован с помощью сольвотермального метода. Каркас полученного соединения состоит из кластеров $Zr_6O_4(OH)_4$, соединенных линкерами 1,4-нафталиндикарбоксилата. В процессе синтеза вводили две органические кислоты для контроля изменения свойств материала. Показано, что при добавлении уксусной кислоты формируются локальные дефекты, бензойная кислота приводит к образованию мезопор. Полученные образцы были всесторонне охарактеризованы. По данным порошковой рентгеновской дифракции во всех экспериментах получены однофазные образцы с кубической структурой типа UiO-66. Термическая стабильность была исследована методами термогравиметрического анализа и рентгеновской дифракции *in situ* при нагреве. Было обнаружено, что локальные дефекты не оказывают существенного влияния на термическую стабильность и образец сохраняет структуру до 500°C, присутствие мезопор приводит к разрушению каркаса уже при 300°C. Термогравиметрический анализ, измерения спектров рентгеновского поглощения и пористости позволили проследить образование дефектов — от локальных до крупномасштабных.

Ключевые слова: UiO-66, металл-органический координационный полимер, адсорбент, пористый материал, дефекты, микропоры, мезопоры.

DOI: 10.31857/S1028096020040056

введение

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) – новый класс пористых соединений с высокой удельной площадью поверхности [1, 2]. Спектр их применения достаточно широк: селективная сорбция и хранение газов [3-8], катализ [9–14], биомедицина [15, 16] и другие [17-22]. Успех данного класса соединений в столь разных областях обусловлен в первую очередь разнообразием их структур и составов. МОКП состоят из вторичных структурных единиц, соединенных органическими молекулами – линкерами – в трехмерный каркас [23]. Под вторичными структурными единицами понимают отдельные или окруженные анионами неметаллов катионы металлов [24]. Ряд соединений с общим обозначением UiO (по месту открытия – университет Осло) описан впервые в 2008 г. [25]. Эти полимеры

отличаются исключительной термической и химической стабильностью и высокой пористостью [26]. В узлах кристаллической решетки UiO расположены кластеры $Zr_6O_4(OH)_4$, которые переходят в Zr_6O_6 при удалении растворителя из пор [27–29]. Они могут объединяться в трехмерный каркас с помощью разных линкеров. Первый представитель данного семейства UiO-66. Линкерами в его случае служат молекулы 1,4-бензолдикарбоксилата.

В 2009 г. была предложена концепция "координационных модуляторов", согласно которой дополнительное введение одноосновных карбоновых кислот в ходе синтеза МОКП позволяет регулировать скорость роста и морфологию кристаллов [30]. Она позже была успешно применена к полимерам на основе меди – HKUST-1 [31, 32]. Согласно концепции модулятор в ходе синтеза

Обозначение образца	Моляр	рное со	отнош	ение ис	сходны	х веществ	Удельная площадь поверхности, м ² /г*	Объем пор, см ³ /г**	Параметры элементарной ячейки***	
	ZrCl ₄	NDC	H ₂ O	BA	AA	ДМФА			<i>a</i> , Å	Объем, Å ³
UiO-NDC	1	1	3	_	_	300	551.5	0.265	20.8279(16)	9035.1(12)
UiO-NDC-60AA	1	1	3	_	60	300	647.3	0.284	20.8274(13)	9034.5(10)
UiO-NDC-60BA	1	1	3	60	_	300	840.2	0.325	20.8130(8)	9015.8(6)

Таблица 1. Молярные соотношения прекурсоров, использованные при синтезе образцов, и их основные характеристики

* Удельная площадь поверхности рассчитана методом Брунауэра-Эммета-Теллера [39].

** Объем пор определен при относительном давлении $P/P_0 = 0.97$.

*** Данные профильного анализа в программном пакете Jana2006.

ВА – бензойная кислота, АА – уксусная кислота.

конкурирует с линкерами за координацию ионов металла, что уменьшает количество зародышей, а также замедляет рост кристаллов. Применение данной концепции к МОКП типа UiO-66 позволило увеличить не только размер кристаллов, но и удельную площадь поверхности, а также улучшить каталитические свойства [33, 34]. К настоящему моменту многие кислоты, как неорганические, так и органические, были применены в качестве модуляторов в синтезе МОКП типа UiO-66 [26, 35–37]. Наиболее часто применяют уксусную и бензойную кислоты [38].

Ранее [37] было изучено влияние бензойной кислоты на свойства МОКП UiO-66 с 1,4-нафталиндикарбоксилатом в качестве линкера (UiO-66-NDC). Было показано, что относительно невысокие концентрации бензойной кислоты приводят к формированию точечных дефектов в структуре МОКП, а именно к вакансиям на месте линкеров. В то же время при высоких концентрациях кислоты наблюдается тенденция к агломерации точечных дефектов, в результате из структуры выпадают не линкеры, а группировки вторичных структурных единиц и координирующих их 12 линкеров. На месте пропусков формируются мезопоры, что значительно изменяет свойства материала. Так, введение бензойной кислоты приводит к увеличению размеров кристаллов и пористости. С увеличением концентрации кислоты эта тенденция более выражена. Кроме того, наблюдается снижение термической стабильности UiO-66-NDC при высокой концентрации дефектов.

В настоящей работе исследовано влияние двух модуляторов — уксусной и бензойной кислот на свойства МОКП UiO-66-NDC. Концентрацию и условия синтеза фиксировали для того, чтобы оценить влияние природы модулятора на процессы формирования дефектов в кристаллической решетке полимера.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез

Исходные реактивы – ZrCl₄, уксусная кислота (99.5%), бензойная кислота, диметилформамид (ДМФА), дихлорметан (CH_2Cl_2) производства Alfa Aesar – были использованы без дополнительной очистки. Деионизированную воду получали из дистиллированной в системе очистки воды Simplicity UV. В ходе стандартного синтеза тетрахлорид циркония (ZrCl₄) растворяли в ДМФА в конической колбе. Затем к раствору добавляли воду, модулятор и NDC после его полного растворения (табл. 1). Колбу накрывали часовым стеклом и помещали в предварительно разогретую до 120°С печь на 24 ч. Полученный белый осадок отделяли декантацией и промывали два раза новыми порциями ДМ Φ A и один раз CH₂Cl₂, затем высушивали при 60°С на воздухе.

Методики анализа

Порошковые дифрактограммы были измерены на дифрактометре Bruker D2 PHASER (Cu K_{α} , $\lambda = 1.5417$ Å) с шагом 0.02°. Анализ профиля выполняли с использованием программного обеспечения Jana2006 [40]. Термическую стабильность образцов дополнительно проверяли методом порошковой рентгеновской дифракции в температурном интервале 25-500°С в условиях линамического вакуума в нагревательной ячейке Anton Paar на дифрактометре ARL X'TRA (Thermo Scientific) с использованием излучения CuK_{α} . Удельную площадь поверхности измеряли на оборудовании ASAP2020 Micromeritics. Перед измерением порошки проходили процедуру дегазации – их нагревали до 200°С в условиях динамического вакуума в течение 24 ч. Изотермы адсорбции азота измеряли при -196°С. Термогравиметрический анализ (ТГА) проводили на анализаторе (Netzsch). Образцы помещали в корундовые тигли в непрерывном потоке воздуха,

скорость нагрева составляла 10 град/мин. Спектры рентгеновского поглощения вблизи и за К-краем Zr измеряли на рентгеновском лабораторном спектрометре Rigaku R-XAS Looper. Источником излучения служила рентгеновская трубка с вольфрамовыми катодом и анодом, рабочие значения тока и напряжения 70 мА и 26 кВ соответственно. В качестве монохроматора был использован изогнутый кристалл Si (840), обеспечивающий энергетическое разрешение 2 эВ в диапазоне 17.8-18.4 кэВ. Измерения проводили при комнатной температуре в стандартной геометрии эксперимента "на прохождение". Детектор падающего на образец рентгеновского излучения представлял собой ионизационную камеру, заполненную Аг под давлением 300 мбар. Для измерения интенсивности отраженного пучка использовали рентгеновский сцинтилляционный детектор SC-70. Порошкообразные образцы были измельчены для обеспечения высокой степени однородности и спрессованы в таблетки диаметров 13 мм. Масса образцов была оптимизирована для получения наилучшего скачка поглощения, однако при подготовке образцов UiO-NDC с добавлением уксусной (UiO-NDC-60AA) и бензойной (UiO-NDC-60BA) кислот массы вещества МОКП были эквивалентны.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным порошковой рентгеновской дифракции все полученные образцы изоструктурны, все наблюдаемые рефлексы соответствуют кубической симметрии, пространственной группе *Fm*3*m* (№ 225) (рис. 1). Однако можно отметить разную степень кристалличности полученных образцов. Так, например, рефлексы в интервале 20 43°-44° (557 и 0010) в образце UiO-NDC в значительной степени перекрываются, в случае образцов UiO-NDC-60АА и UiO-NDC-60ВА они представляют собой два хорошо различимых пика. Кроме того, при добавлении уксусной кислоты параметр а кубической элементарной ячейки полученных МОКП уменьшается незначительно, добавление бензойной кислоты уменьшает его почти на 0.1% (табл. 1). Последнее можно объяснить более высокой концентрацией дефектов в образце UiO-NDC-60ВА.

Изотермы адсорбции азота приведены на рис. 2. При добавлении уксусной кислоты наблюдается небольшое увеличение удельной площади поверхности, а в случае бензойной кислоты значительно возрастает пористость материала (табл. 1). Для интерпретации данной тенденции было изучено распределение пор по размеру методом Баррета-Джойнера-Халенды [41] (рис. 2). Из диаграммы видно, что при добавлении бензойной кислоты наблюдается резкое увеличение количества дефектных пор диаметром 2–2.5 нм. Это ука-



Рис. 1. Порошковые рентгеновские дифрактограммы синтезированных образцов. Профили приведены со смещением по оси ординат, после пунктирной линии интенсивности рефлексов умножены на 6. Профиль UiO-66-NDC рассчитан из кристаллографических данных [37].

зывает на различную форму дефектов, зависящую от природы модулятора. Небольшое увеличение пористости в образце UiO-NDC-60AA можно объяснить формированием точечных дефектов. Так как вакансии на месте линкеров не вносят серьезных изменений в структуру МОКП, форма изотермы и распределение пор по размерам практически не изменяются, а удельная площадь поверхности возрастает. В случае бензойной кислоты наблюдается формирование крупных дефектов, обусловленных вакансиями в позициях вторичных структурных единиц. Поэтому образец содержит мезопоры на диаграмме распределения пор по размерам, и удельная площадь поверхности возрастает в 1.5 раза по сравнению с образцом UiO-NDC.

Термическая стабильность полученных образцов была изучена методом прокаливания и путем измерения порошковых дифрактограмм in situ (рис. 3). Как следует из приведенных данных, образец UiO-NDC сохраняет стабильность при нагреве до 400°С включительно. При дальнейшем нагреве до 500°С полимер разлагается с образованием частиц тетрагонального оксида циркония (рис. 3a). В образие UiO-NDC-60AA наблюдается сохранение структуры МОКП вплоть до 300°С, при дальнейшем нагреве до 400°С полимер частично аморфизируется, хотя отдельные пики исходной фазы хорошо различимы. При 500°С образец полностью разлагается с образованием единственного кристаллического продукта – ZrO₂ (рис. 3б). Ситуация резко изменяется при переходе к образцу UiO-NDC-60BA – уже при 300°С фаза становится почти полностью аморфной. Можно различить только два первых наиболее интенсивных рефлекса. Оксид циркония также



Рис. 2. Изотермы адсорбции-десорбции азота образцов: UiO-NDC (1); UiO-NDC-60AA (2); UiO-NDC-60BA (3). Ветви адсорбции обозначены заполненными символами, десорбции – открытыми. На вставке – распределение пор по размерам в соответствующих образцах, рассчитанное по модели Баррета–Джойнера-Халенды [41].

формируется только при 500°С (рис. 3в). Таким образом, можно сделать вывод о незначительном снижении термической стабильности образца, полученного с использованием уксусной кислоты, стабильность образца UiO-NDC-60BA снижается практически вдвое.

Результаты ТГА полностью соответствуют данным порошковой дифракции при нагревании (рис. 4). Кривые образцов UiO-NDC и UiO-NDC-60AA имеют ярко выраженное плато в диапазоне температур 300-450°С, после которого наблюдается резкая потеря массы, связанная с разрушением структуры и сгоранием линкеров. Напротив, кривая образца UiO-NDC-60BA демонстрирует плавную потерю массы начиная с 250°С, что указывает на менее стабильную структуру. Кроме анализа термической устойчивости данные ТГА можно использовать для оценки дефектности образцов [27]. Можно заметить, что масса оксила циркония, формирующегося при разложении образцов, уменьшается в следующем порядке: UiO-NDC, UiO-NDC-60AA, UiO-NDC-60ВА. Так как цирконий в структуре МОКП содержится только во вторичных структурных единицах, можно сделать вывод об уменьшении их количества, а, следовательно, о наличии крупных дефектов.

На рис. 5 представлены нормированные спектры рентгеновского поглощения вблизи (XANES – X-ray Absorption Near Edge Structure) и за K-краем Zr (EXAFS – Extended X-ray Absorption Fine Struc-



Рис. 3. Данные порошковой рентгеновской дифракции в образцах UiO-NDC (a), UiO-NDC-60AA (б) и UiO-NDC-60BA (в) при температуре: 25 (1); 200 (2); 300 (3); 400 (4); 500°C (5). Кривые смещены по шкале интенсивности для лучшего представления.



Рис. 4. Кривые ТГА образцов UiO-NDC (1), UiO-NDC-60AA (2), UiO-NDC-60BA (3). На вставке – увеличенная область в температурном диапазоне 600–700°C.

ture) для образцов UiO-NDC, UiO-NDC-60AA и UiO-NDC-60BA. Как и ожидалось, спектры рассматриваемых образцов не демонстрируют существенных различий. Важно отметить лишь умень-

2020



Рис. 5. Нормированные спектры рентгеновского поглощения вблизи и за *К*-краем Zr для образцов UiO-NDC (*1*), UiO-NDC-60AA (*2*) и UiO-NDC-60BA (*3*). На вставке – область спектра, выделенная прямоугольником.

шение интенсивности основного максимума в случае образца UiO-NDC-60BA, что может также свидетельствовать о более дефектной структуре образца и, в частности, о большей степени разупорядочения локальной атомной структуры вблизи атомов Zr. Тем не менее, качественный анализ EXAFS-спектров, чувствительных только к изменению длин связей, но не к углам, демонстрирует, что большая плотность дефектов типа потери линкера, наблюдаемая для образца UiO-NDC-60BA, не приводит к существенному изменению длин связей в первой и второй координационных сферах Zr, обусловленных преимущественно однократным рассеянием Zr-O и Zr-Zr. Однако прослеживаются несущественные изменения формы фурье-трансформанты EXAFSсигнала для двух образцов с добавлением модуляторов по сравнению с образцом сравнения UiO-66-NDC (рис. 66, 6г). Количественный EXAFS-анализ затруднен вследствие низкого качества спектров и большого набора параметров подгонки ввиду нетривиальности структуры МОКП UiO-66.

Как было ранее продемонстрировано в [37], анализ ненормированных спектров рентгеновского поглощения позволяет оценить относительное содержание поглощающего элемента в сравниваемых образцах. Более низкая концентрация атомов Zr была обнаружена в образце UiO-NDC-60BA по сравнению с UiO-NDC-60AA (рис. 6а). Учитывая, что на рентгеновских дифрактограммах не было обнаружено оксидной фазы ZrO₂ (при комнатной температуре) или ка-



Рис. 6. Спектры рентгеновского поглощения вблизи и за *K*-краем Zr: а – ненормированные для образцов UiO-NDC-60AA (*1*) и UiO-NDC-60BA (*2*); б – k^2 -взвешенные модули фурье-трансформанты сигнала $\chi(k)$ без учета коррекции фаз для образцов UiO-NDC (*1*), UiO-NDC-60AA (*2*), UiO-NDC-60BA (*3*); в – k^2 -взвешенный сигнал (затемненная область указывает интервал в *k*-представлении, использованный для фурье-трансформанты); г – мнимая часть фурье-трансформанты без учета коррекции фаз.

ПОВЕРХНОСТЬ. РЕНТГЕНОВСКИЕ, СИНХРОТРОННЫЕ И НЕЙТРОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ № 4 2020



Рис. 7. Схематическое изображение дефектов, формирующихся в образцах: а – идеальная структура; б – точечные дефекты, вызванные вакансиями на месте линкеров; в – мезопоры на месте вакансий в позициях вторичных структурных единиц. Темно-серыми шариками обозначены атомы кислорода, светло-серыми – углерода, серыми – циркония.

кой-либо другой сторонней фазы, содержащей Zr, можно предположить, что уменьшение скачка поглощения в образце UiO-NDC-60BA обусловлено вакансиями в позициях вторичных структурных единиц (рис. 7в) в соответствии с данными рентгеноструктурного анализа и изотерм адсорбции—десорбции азота. Экспериментально наблюдаемый скачок поглощения в образцах UiO-NDC-60AA и UiO-NDC-60BA составил 1.77 и 1.60, соответственно, что позволяет предположить отсутствие порядка 10% вторичных структурных единиц в структуре МОКП при использовании бензойной кислоты в качестве модулятора, что согласуется с ранее полученными результатами [37].

выводы

В ходе работы было установлено, что одинаковые количества уксусной и бензойной кислот, добавленных в качестве модуляторов в ходе синтеза МОКП UiO-66-NDC, индуцируют образование дефектов двух типов (рис. 7). Уксусная кислота провоцирует образование локальных дефектов – вакансий на месте линкеров (рис. 7б). Это увеличивает удельную площадь поверхности получаемого материала, практически не снижая термической стабильности. Бензойная кислота инициирует формирование в микропористой структуре мезопор, что значительно увеличивает доступный объем пор, но также серьезно снижает термическую стабильность образца (рис. 7в). Таким образом, было показано, что использование соответствующих модуляторов позволяет "настраивать" свойства материала для конкретных применений.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (грант № 16.3871.2017/4.6).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Furukawa H., Cordova K.E., O'Keeffe M., Yaghi O.M.* // Science. 2013. V. 341. № 6149. P. 1230444.
- 2. The Chemistry of Metal-Organic Frameworks: Synthesis, Characterization, and Applications / Ed. Kaskel S. Weinheim: John Wiley & Sons, 2016.
- 3. *Li J.R., Kuppler R.J., Zhou H.C.* // Chem. Soc. Rev. 2009. V. 38. № 5. P. 1477.
- 4. *Murray L.J., Dinca M., Long J.R.* // Chem. Soc. Rev. 2009. V. 38. № 5. C. 1294.
- 5. Metal-Organic Frameworks: Applications from Catalysis to Gas Storage / Ed. Farrusseng D. Weinheim: Wiley, 2011.
- 6. *Sumida K., Rogow D.L., Mason J.A. et al.* // Chem. Rev. 2012. V. 112. № 2. P. 724.
- 7. Sapchenko S.A., Dybtsev D.N., Samsonenko D.G. et al. // Chem. Commun. 2015. V. 51. № 73. P. 13918.
- Bolotov V.A., Kovalenko K.A., Samsonenko D.G. et al. // Inorg. Chem. 2018. V. 57. № 9. P. 5074.
- 9. *Ma L.Q., Abney C., Lin W.B.* // Chem. Soc. Rev. 2009. V. 38. № 5. P. 1248.
- Corma A., Garcia H., Xamena F. // Chem. Rev. 2010. V. 110. № 8. P. 4606.
- 11. *Ranocchiari M., van Bokhoven J.A.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2011. V. 13. № 14. P. 6388.
- Metal Organic Frameworks as Heterogeneous Catalysts / Ed. Xamena F.L., Gascon J. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2013.
- 13. Sapchenko S.A., Dybtsev D.N., Fedin V.P. // Russ. Chem. Bull. 2014. V. 63. № 10. P. 2363.
- 14. *Chughtai A.H., Ahmad N., Younus H.A. et al.* // Chem. Soc. Rev. 2015. V. 44. № 19. P. 6804.
- 15. *Horcajada P., Gref R., Baati T. et al.* // Chem. Rev. 2012. V. 112. № 2. P. 1232.

- He C.B., Liu D.M., Lin W.B. // Chem. Rev. 2015. V. 115. № 19. P. 11079.
- 17. *Kitagawa S., Kitaura R., Noro S.* // Ang. Chem. Int. Ed. 2004. V. 43. № 18. P. 2334.
- 18. Ferey G. // Chem. Soc. Rev. 2008. V. 37. № 1. P. 191.
- 19. *Dybtsev D.N., Ponomareva V.G., Aliev S.B. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2014. V. 6. № 7. P. 5161.
- 20. Furukawa H., Muller U., Yaghi O. M. // Ang. Chem. Int. Ed. 2015. V. 54. № 11. P. 3417.
- 21. Butova V.V., Soldatov M.A., Guda A.A. et al. // Russ. Chem. Rev. 2016. V. 85. № 3. P. 280.
- Lysova A., Samsonenko D., Dybtsev D., Fedin V. // Crystals. 2018. V. 8. № 1. P. 7
- 23. *Yaghi O.M., O'Keeffe M., Ockwig N.W. et al.* // Nature. 2003. V. 423. № 6941. P. 705.
- Tranchemontagne D.J., Mendoza-Cortes J.L., O'Keeffe M., Yaghi O.M. // Chem. Soc. Rev. 2009. V. 38. № 5. P. 1257.
- 25. Cavka J.H., Jakobsen S., Olsbye U. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2008. V. 130. № 42. P. 13850.
- 26. *Shearer G.C., Chavan S., Bordiga S. et al.* // Chem. Mater. 2016. V. 28. P. 3749.
- 27. Valenzano L., Civalleri B., Chavan S. et al. // Chem. Mater. 2011. V. 23. № 7. P. 1700.
- 28. *Chavan S., Vitillo J.G., Gianolio D. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2012. V. 14. № 5. P. 1614.

- 29. *Jakobsen S., Gianolio D., Wragg D.S. et al.* // Phys. Rev. B. 2012. V. 86. № 12. P. 125429.
- 30. *Tsuruoka T., Furukawa S., Takashima Y. et al.* // Ang. Chem. Int. Ed. 2009. V. 48. № 26. P. 4739.
- 31. *Diring S., Furukawa S., Takashima Y. et al.* // Chem. Mater. 2010. V. 22. № 16. P. 4531.
- 32. Umemura A., Diring S., Furukawa S. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2011. V. 133. № 39. P. 15506.
- 33. Vermoortele F., Bueken B., Le Bars G. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2013. V. 135. № 31. P. 11465.
- 34. *Wu H., Chua Y.S., Krungleviciute V. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2013. V. 135. № 28. P. 10525.
- 35. Vandichel M., Hajek J., Vermoortele F. et al. // Cryst-EngComm. 2015. V. 17. № 2. P. 395.
- 36. *Liang W.B., Coghlan C.J., Ragon F. et al.* // Dalton Transac. 2016. V. 45. № 11. P. 4496.
- 37. Butova V.V., Budnyk A.P., Guda A.A. et al. // Cryst. Growth Design. 2017. V. 17. № 10. P. 5422.
- Schaate A., Roy P., Godt A. et al. // Chem. Eur. J. 2011. V. 17. № 24. P. 6643.
- 39. Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. // J. Am. Chem. Soc. 1938. V. 60. № 2. P. 309.
- 40. Petříček V., Dušek M., Palatinus L. // Z. Kristallogr. 2014. V. 229. № 5. P. 345.
- 41. *Barrett E.P., Joyner L.G., Halenda P.P.* // J. Am. Chem. Soc. 1951. V. 73. № 1. P. 373.

Formation of Local Defects and Mesopores in the Structure of Metal-Organic Framework UiO-66-NDC

V. V. Butova^{1, *}, K. S. Vetlitsyna-Novikova^{1, **}, I. A. Pankin^{1, 2}, A. V. Soldatov¹

¹The Smart Materials Research Institute, Southern Federal University, Rostov-on-Don, 344090 Russia

²Department of Chemistry and NIS Interdepartmental Center, University of Torino, via Giuria 7 Torino, I-10125 Italy

*e-mail: butovav86@gmail.com

**e-mail: kristinavetlitsyna@gmail.com

Metal-organic framework with a UiO-66 type structure has been synthesized by the solvothermal method. The framework of the obtained compound consists of $Zr_6O_4(OH)_4$ clusters connected by 1,4-naphthalenedicarboxylate linkers. In the synthesis process, two organic acids have been introduced to control changes in the properties of the material. It is shown that acetic acid additive results in a material with local defects, benzoic acid leads to the formation of mesoporous. The samples obtained have been comprehensively characterized. According to X-ray powder diffraction data, single-phase samples with a cubic structure of the UiO-66 type have been obtained in all synthesis. Thermal stability has been studied by thermogravimetric analysis and in situ X-ray diffraction upon heating. Local defects are found to not significantly affect thermal stability and sample retains its structure up to 500°C; mesoporous result in framework destruction at 300°C. Thermogravimetric analysis, measurements of the X-ray absorption spectra and porosity make it possible to trace defect formation, from local to large-scale.

Keywords: UiO-66, metal-organic framework, adsorbent, porous material, defects, micropores, mesoporous.

УДК 538.911+548.4

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СРЕДНЕСТАТИСТИЧЕСКИХ ПОЛОЖЕНИЙ АТОМОВ В СТРУКТУРЕ КОРУНДА ИЗ ДАННЫХ НЕЙТРОН-ДИФРАКЦИОННОГО ЭКСПЕРИМЕНТА НА СИЛЬНО ФРАГМЕНТИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛАХ α-Al₂O_{3 – 8}

© 2020 г. Е. Н. Максимова^{*a*}, В. И. Максимов^{*a*}, *, А. Н. Пирогов^{*a*}, *b*</sup>, Р. М. Абашев^{*b*}, *c*</sub>, А. И. Сюрдо^{*b*}, *c*</sup>, В. И. Соколов^{*a*}

^аИнститут физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург, 620108 Россия ^bУральский федеральный университет, Екатеринбург, 620002 Россия ^cИнститут промышленной экологии УрО РАН, Екатеринбург, 620990 Россия *e-mail: kokailo@rambler.ru Поступила в редакцию 20.08.2018 г. После доработки 21.09.2019 г. Принята к публикации 21.09.2019 г.

Впервые проведено нейтронографическое исследование реальной структуры анионодефицитных монокристаллов корунда или α -Al₂O_{3 – δ} с уровнем расстехиометрии $\delta \sim 0.001$, применяемых в дозиметрах рентгеновского, гамма- и бета-излучений. Измерения были выполнены на двух кристаллах, выращенных методом Степанова: с концентрацией анионных вакансий $C_a = 8 \times 10^{16}$ см⁻³ (радиационно-чувствительный) и $C_a < 10^{14}$ см⁻³ (отожженный в атмосфере кислорода, не чувствительный к радиации). В обоих случаях (при существенной фрагментированности образцов) подтверждено соответствие структуре корунда и определены параметры ее решетки, координаты атомов. Для кристалла с меньшим дефицитом кислорода ($C_a < 10^{14}$ см⁻³) при обработке данных рассмотрено три разных подхода относительно коррекции измеренной интенсивности. Наилучшие решения, численно идентичные в рамках рассмотренных подходов, дает модель "совершенного кристалла". Полученный результат проверен для структуры с $C_a = 8 \times 10^{16}$ см⁻³.

Ключевые слова: нейтронография, $Al_2O_{3-\delta}$, монокристаллы, реальная структура, дефекты в кристаллах, атомные смещения.

DOI: 10.31857/S1028096020040093

введение

Альфа-фаза оксида алюминия или α-Al₂O₃ как природный материал известен человечеству с древнейших времен под обшим названием корунд. Его окрашенные примесями разновидности в виде монокристаллов являются драгоценными, например, рубин, сапфир. Благодаря своей высокой прочности, оптической прозрачности, радиационной стойкости, возможностям к целенаправленному созданию активных оптических центров, моно- и поликристаллический α -Al₂O₃ имеет широкий спектр практических применений [1]. В твердотельной дозиметрии ионизирующих излучений на протяжении последних 30 лет активно используется анионодефицитная модификация (или разновидность) корунда или $\alpha\text{-Al}_2O_{3\ -\ \delta}$ с отклонением от стехиометрии δ ~ ~ 0.001, что соответствует концентрации анионных вакансий $C_{\rm a}$ ~ 10¹⁷ см⁻³. Разновидность корунда α Al₂O_{3 – δ} обладает повышенной радиационной чувствительностью в отношении термо- и оптически стимулированной люминесценции, что позволило создавать новые детекторные материалы для дозиметров ионизирующих излучений [2–4].

Структура α-Al₂O₃ (пространственная группа

 $D_{3d}^{6} - R-3c$, тригональная сингония), представляет собой слабо искаженную гексагональную плотную упаковку ионов кислорода (O^{2–}), в которой ионы алюминия (A1³⁺) занимают 2/3 октаэдрических пустот в порядке, называемом "корундовым мотивом" [1, 5–7]. Фактически, из-за несоответствия размеров иона Al и занимаемой им структурной пустоты в анионной подрешетке октаэдры с вершинами на центрах ионов кислорода в плотноупакованных плоскостях образуют треугольники разной величины, что дает искажение в сетках кислородных слоев – отклонение в углах на 4.3° от идеальных 60° [1].



Рис. 1. Схематический чертеж гексагональной элементарной ячейки кристаллической решетки, идеализированно представляющей структуру корунда. Обозначения: O^{2-} – расположение ионов кислорода, Al^{3+} – ионы алюминия, SV – структурные вакансии (октаэдрические пустоты).

Как следует из идеализированной модели кристалла корунда, схематично представленной на рис. 1 по данным [1, 5–7], неотъемлемой чертой структуры α-Al₂O₃ являются вакансии. Это позволяет предполагать в реальном кристалле нарушения корундового мотива, ведущие к формированию сверхструктур, особенно вследствие целенаправленного воздействия на электронную структуру соединения. Ранее [8] нами было показано, что сверхструктуры действительно образуются, по крайней мере, в случае анионодефицитных образцов, прошедших дополнительную термообработку. Поэтому изучение реальной структуры α-Al₂O_{3 - δ} приобретает особое значение как для потребностей практики, заключаюшихся в необходимости точного определения механизмов радиационной чувствительности и создания одновременно радиационно-стойких детекторных материалов [9], так и с фундаментальной точки зрения (с целью выявления закономерностей формирования известных типов сверхструктур и стабильности структур дефектных соединений с выраженной направленностью межатомных связей [10, 11]).

В настоящей работе представлены статистически обработанные результаты нейтронографических исследований для двух монокристаллических образцов α -Al₂O_{3 – δ}, вырезанных из одной були. Один из них являлся исходным и радиационно-чувствительным, другой был отожжен в атмосфере кислорода, что привело к снижению C_a до недетектируемого уровня и к утрате его радиационной чувствительности. Для обоих образцов подтверждено соответствие их структуры структуре корунда; определены параметры их решеток и координаты ионов.

Основная методическая трудность при обработке и интерпретации данных заключалась в том, что эксперимент был проведен на фрагментированных кристаллах, вследствие чего дифракционные отражения от самого крупного блока и от многочисленных более мелких фрагментов, образующих ярко выраженную субструктуру первого порядка [1], накладываются.

МЕТОДИКА ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ ОБРАЗЦОВ

Объемные кристаллы α -Al₂O_{3- δ}были выращены методом Степанова в виде цилиндрических стержней диаметром 5 мм. Для изучения реальной структуры были подготовлены два образцамонокристалла: первый с $C_a = 8 \times 10^{16}$ см⁻³ был радиационно-чувствительным, второй с $C_a < 10^{14}$ см⁻³, отожженный в атмосфере кислорода при температуре T = 1700 К в течение 70 часов, являлся нечувствительным к радиации. Образцы имели цилиндрическую форму, высотой и диаметром ~5 мм.

Эксперименты по упругому рассеянию тепловых нейтронов проводились при T = 300 К на многодетекторном дифрактометре Д7-б, предназначенном для исследования монокристаллов (реактор ИВВ-2М, г. Заречный). Длина волны падающих на образец нейтронов λ составляла 1.57 Å.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Нейтронографические исследования двух исследованных нами кристаллов α -Al₂O_{3 – δ}, исходного и отожженного, показали, что их структура соответствует корундовому мотиву. На рис. 2 приведены кривые качания (полученные методом ω -сканирования) для структурных рефлексов (006), (110) и (300) обоих кристаллов. Как следует из рис. 2а–2в, для кристалла с наибольшим анионным дефицитом характерны единичные интенсивные отражения на фоне неоднородного га-



Рис. 2. Кривые сканирования кристаллов α-Al₂O_{3 – δ}: анионно-дефицитного, с содержанием кислородных вакансий 8×10^{16} см⁻³ (а–в) и отожженного, с недостатком по кислороду менее 10^{14} см⁻³ (г–е). Точки – эксперимент, сплошные линии – описание данных, пунктирные линии – компоненты профиля. На вставке рис. 2в предстален результат сканирования рефлекса $30\overline{3}0'$ одного из блоков анионно-дефицитного кристалла.

ло, т.е. кристалл представляет собой скопление фрагментов, разориентированных относительно основного массива (в пределах ±1.5°-2°). Как следует из данных, представленных на вставке рис. 2в, структура слабо разориентированных относительно наибольшего кристаллита блоков имеет существенно худшее качество, о чем свидетельствует уширение рефлексов от мелких блоков в 3-4 раза по сравнению с идентичными рефлексами основного кристалла. Очевидно, что кристаллическая решетка внутри каждого такого блока значительно повреждена, что в случае направленно созданного недостатка по кислороду в соединении заставляет предполагать в них наибольшее содержание анионных вакансий. В любом случае, мелкие фрагменты, слабо разориентированные друг относительно друга и относительно основного массива, исходя из полученных нами данных, можно считать концентраторами деформаций.

Согласно рис. 2г–2е, на сканах кристалла, отожженного в атмосфере кислорода, на фоне рефлекса от основного массива просматриваются единичные пики с полуширинами, примерно равными полуширине основного рефлекса. Следовательно, примененная процедура отжига, по всей видимости, устраняет сложный характер слабо-разориентированной фрагментации. В данном исследовании структуры кристаллов α -Al₂O_{3 – δ} мы не рассматриваем детально тонкие эффекты рассеяния, описанные в работе [8] и интерпретируемые как признаки сформированных суб- и сверхструктур, поэтому наиболее информативными для нас являются профили структурных рефлексов, полученные в радиальных направлениях.

На рис. 3 приведены результаты сканирования рефлексов (0006) и (00012) вдоль направления [0001] в гексагональной установке для обоих кристаллов. Как видно из представленных на рис. 3 данных, соотношения пиковых интенсивностей рефлексов кристалла с уровнем анионного дефицита 10¹⁷ см⁻³ на качественном уровне повторяют соотношения для кристалла после отжига.

Вставки на рис. За, Зб иллюстрируют измеренные профили в увеличенном масштабе. Кристаллы с разным уровнем анионного дефицита в обоих случаях демонстрируют на профилях, сканированных в радиальных направлениях, признаки деформированного состояния, не равного нулю при усреднении в макрообъемах, причем описать аномальные формы экспериментально измеренных профилей можно путем введения суммы компонент. При этом профили структурных рефлексов кристалла с наибольшим анионным де-



Рис. 3. Картины нейтронной дифракции монокристаллов α -Al₂O_{3 – δ}: анионно-дефицитного, с содержанием кислородных вакансий 8 × 10¹⁶ см⁻³ (а) и отожженного, с недостатком по кислороду менее 10¹⁴ см⁻³ (б), измеренные при 300 К относительно узла (006) обратной решетки в радиальных направлениях. На вставках приведены соответствующие профили рефлексов (0006) и (0012) в увеличенном масштабе. Точки – эксперимент, сплошные линии – описание данных, пунктирные линии – функции компонент, суммированием которых достигается удовлетворительное описание.

фицитом описываются суммой двух функций Гаусса, тогда как для отражений отожженного образца оказывается необходимым вводить асим-

Таблица 1. Оценки интегральных интенсивностей из данных сканирования рефлексов, измеренных вдоль радиальных направлений: $I_{\rm I}^{\rm a-d}$ – кристалла с наибольшим анионным дефицитом, $I_{\rm I}^{\rm otz}$ – ото-жженного кристалла

Рефлекс	$I_{\mathrm{I}}^{\mathrm{a-d}},$ %	$I_{\rm I}^{\rm otz},\%$
3030	100	100
1120	9	10
0006	81	81
00012	90	89

метричные компоненты. В общем случае, исходя из сложившихся к сегодняшнему дню подходов к анализу дифракционных картин на конкретных примерах [12–18], разница в полученных описаниях картин рассеяния для двух кристаллов указывает на то, что их "сети дефектов" существенно различаются.

На основе дифракционных данных двух кристаллов с разным уровнем анионного дефицита, координаты ионов алюминия и кислорода в обоих рассмотренных случаях были определены из интегральных интенсивностей структурных рефлексов. Как следует из рис. 2, если параметры кривых одноименных брэгговских рефлексов от основного массива для монокристаллов с разным уровнем анионного дефицита практически совпадают, то для оценок интегральной интенсивности нам достаточно использовать профили, измеренные в радиальных направлениях. Эти оценки были получены нами с помощью программы Winplotr версии 2011 [19].

Расчет интегральных интенсивностей рефлексов, измеренных вдоль радиальных направлений, показал, что расхождения в наборах (с использованием нормированных результатов эксперимента) для двух кристаллов $Al_2O_{3-\delta}$ не превышают 2%. В табл. 1 представлены результаты для четырех тщательно измеренных профилей рефлексов обоих кристаллов.

Так как оба кристалла сильно фрагментированы и демонстрируют признаки субструктуры, представляемой совокупностью слабо разориентированных блоков, то для последующего извлечения характеристик структуры, полученные нами наборы экспериментальных интегральных интенсивностей, требуют введения поправок (коррекций). Следовательно, задача нашего нейтронографического эксперимента (в свою очередь) требует переформулировки: получить среднестатистические значения координат атомов для основного массива, при этом наиболее оптимально учесть влияние блочности структуры на результат.

В рамках настоящей работы мы проводили обработку нейтронографических данных средствами пакета FullProf [20] в опциональном режиме, предусмотренном для результатов дифракционных измерений на монокристаллах. При этом мы рассмотрели три подхода относительно корректировки значений интегральных интенсивностей, оцененных из данных эксперимента:

При первом подходе (1) обработка выполняется без коррекции интенсивностей: обрабатываются данные, полученные непосредственно из экспериментально измеренных профилей.

Второй подход (2) заключается в коррекции интегральных интенсивностей через данные кривых отражения по пиковой интенсивности. На

рис. 4а приведен наглядный пример анализа результатов сканирования рефлекса (0006) кристалла, отожженного в атмосфере кислорода. Как видно из представленной картины рассеяния, к дифракционным отражениям, формируемым основным массивом, добавляется вклад от блоков, повышающий пиковую интенсивность. Измеренный в тангенциальном направлении рефлекс описывается суммой вкладов от основного массива и от блоков (при этом используется исключительно функция Гаусса), после чего составляются отношения $I_{\rm m}^{\rm R}/I_{\rm m}^{\rm noл \rm H}$, где $I_{\rm m}^{\rm R}$ – пиковая ин-тенсивность рефлекса основного массива (по данным фитинга), а $I_{\rm m}^{\rm полн}$ — пиковая интенсивность из данных эксперимента. Таким образом, в этом подходе значения интегральных интенсивностей для обработки брались за вычетом доли расхождения пиковых значений в описании рефлекса.

Третий подход (3) связан с коррекцией интенсивности с учетом поля зрения детектора дифрактометра. В этом подходе к корректировке из данных кривых отражения мы оценивали интегральные интенсивности только в пределах поля зрения сканирующего детектора. На рис. 46 приведена оптическая схема нашего нейтронографического эксперимента. Для определения числового значения угла ϕ , необходимого в коррекционных расчетах, мы использовали геометрические параметры дифрактометра Д7-б: расстояние от образца до детектора (1550 мм) и ширину щели перед счетчиком (8 мм); линейный размер образца в экваториальной плоскости мы приняли равным 5 мм. Согласно расчетам, угол ф приближенно равен 0.48°.

В пределах этого углового диапазона рассматривалось описание профиля кривых отражения и составлялись отношения $I_1^R/I_1^{\text{полн}}$, где I_1^R – интегральная интенсивность профиля, формируемого основным массивом (по результатам фитинга), а $I_1^{\text{полн}}$ – интегральная интенсивность по данным эксперимента. Описанный подход к коррекции данных наглядно иллюстрирует рис. 4в, полученный на примере результатов сканирования рефлекса (0006) отожженного кристалла. Откорректированные значения интегральных интенсивностей брались в соответствии с указанными отношениями для каждого тщательно измеренного рефлекса.

Введенная выше нумерация подходов к корректировке данных (1 – без коррекции интенсивностей, 2 – коррекции интегральных интенсивностей через данные кривых отражения по пиковой интенсивности; 3 – коррекции интенсивности с учетом поля зрения детектора дифрактометра) соответствует всем последующим на них ссылкам



Рис. 4. Иллюстрация подходов к коррекции интегральной интенсивности: а – описание кривой отражения рефлекса (0006) кристалла с наименьшим анионным дефицитом, б – оптическая схема эксперимента на дифрактометре Д7-6; в – определение вклада отражений от блоков в интегральную интенсивность рефлекса (0006) в пределах поля зрения счетчика дифрактометра.

(в т.ч. данным рисунков и таблиц) в настоящей работе.

Значения интегральных интенсивностей, оцененные непосредственно из экспериментально измеренных профилей рефлексов, сканированных в радиальных направлениях, и результаты проведенных коррекций вместе с процентным изменением первоначально полученных чисел приведены в табл. 2. Как видно из представленных в табл. 2 данных, наименьшие изменения значений характерны для набора интегральных интенсивностей для кристалла с наименьшим анионным дефицитом при коррекции по пиковым интенсивностям, тогда как при коррекции с учетом поля зрения детектора этот набор показал наибольший разброс в процентном отношении необходимых вычитаний. Для данных, получен-

Dachuako		Koppe	кция 1	Коррекция 2				
Тефлекс	вез коррекции	значение	отн. изм., %	значение	отн. изм., %			
	Отожженный							
$1 1\overline{2} 0$	8700	8700	—	8420	-3			
0006	73350	72120	-2	63730	-13			
1123	65590	65590	—	62110	-5			
$1 1 \overline{2} 6$	64360	61350	-5	47530	-26			
$30\overline{3}0$	90010	90010	—	88510	-2			
1129	63870	63870	—	53230	-17			
0 0 0 12	80010	78670	-2	69510	-13			
2246	53320	53320	—	39380	-26			
	1	Анионно-д	ефицитный					
$1 \ 1 \ \overline{2} \ 0$	3510	3230	-8	3030	-14			
0006	33680	31660	-6	29310	-13			
$30\overline{3}0$	41400	40570	-2	37230	-10			
0 0 0 12	37290	33560	-10	32450	-13			

Таблица 2. Интегральные интенсивности, оцененные из данных профилей рефлексов кристаллов α-Al₂O_{3 – δ} с содержанием кислородных вакансий менее 10^{14} см⁻³ (отожженный) и 8 × 10^{16} см⁻³ (анионно-дефицитный), вместе с результатами корректировок, включая пересчет в проценты

ных от кристалла с наибольшим анионным дефицитом, корректировка по пиковым интенсивностям привела к более существенной разнице в вычитаемых процентах, тогда как коррекция по интегральным интенсивностям в пределах поля зрения дала более равномерные доли вычитаемого вклада от блоков.

Параметры гексагональной элементарной ячейки для структур обоих кристаллов, приведенные в табл. 3, вычислены из положений центров тяжести структурных рефлексов. Значения параметров *a* и *c*, полученные в нашем эксперименте, для обоих кристаллов оказались немного выше соответствующих значений, приведенных в литературе для сапфира при нормальных условиях (a == 4.759 Å, c = 12.992 Å [1]), что объясняется

Таблица 3. Параметры гексагональной элементарной ячейки кристаллов α -Al₂O_{3 – δ} со структурой корунда (в фигурных скобках приведены значения для кристалла с наибольшим недостатком по аниону) и вычисленные координаты атомов: 1) без коррекции интенсивности, 2) при коррекции интенсивности через данные кривых отражения, 3) при коррекции интенсивности с учетом поля зрения счетчика дифрактометра

Решение	a, Å	<i>c</i> , Å	$Z_{\rm Al}, z/c$	$X_{\rm O}, x/a$	R_F
1	4.768(5)	13.045(5)	0.139(5)	0.250(5)	5.7
2	{4.774(5)}	{13.023(5)}	0.138(5)	0.249(5)	5.8
3			0.136(5)	0.249(5)	7.7

деформированным состоянием структуры исследованных образцов, обусловленным, в том числе, и влиянием обнаруживаемых в них субструктур [8]. Последующая обработка нейтронографических данных средствами пакета Fullprof показала, что варьирование значений параметров элементарной ячейки в достаточно широких пределах, включающих также их величины из литературы [1], практически не влияют на статистические результаты расчета координат атомов, характеризуемые наилучшими показателями сходимости.

В нашем случае, в рамках "известной" структуры корунда со строго определенной пространственной группой *R*-3*c* и позициями 12*c* и 18*e*, занимаемыми ионами Al и O, соответственно, уточняемыми параметрами являлись координаты Z_{A1} и Хо для ионов кислорода и алюминия, коэффициенты экстинкции и так называемый "масштабный фактор" [20, 21]. Мы не варьировали числа заполнения позиций, поскольку наибольший анионный дефицит для исследованных нами кристаллов составлял порядок 0.001 на формульную единицу, т.е. пренебрежимо мал. Поскольку число рефлексов, измеренных в нашем эксперименте на монокристаллах $Al_2O_{3-\delta}$ с достаточной точностью, не превышало 10, т.е. статистически мало, при проведении расчетов мы использовали однопараметрическую модель экстинкции [18].

Используя для описания структуры корунда гексагональную установку ромбоэдрической ре-

шетки получаем [21], что координаты ионов задаются следующей записью:

Al (12c):
$$\pm (0,0,u), \pm (0,0,u+1/2), rh,$$

O (18e):
$$\pm (v, 0, 1/4), \pm (-v, -v, 1/4), rh,$$

где *rh* подразумевает добавление (1/3, 2/3, 2/3) и (2/3, 1/3, 1/3) к предшествующим координатам [22, 23]. При этом, согласно о данным работы [23], u = 0.35219(1), v = 0.30633(5).

Данные, полученные нами на сильно фрагментированных кристаллах, отражают значения "средних по кристаллу" величин. В качестве стартовых значений для определения координат атомов нам было удобнее взять u = 0.148(5), v = 0.306(5), что в пределах измерительной точности нашего дифрактометра вполне отвечает структурной модели корунда из работ [22, 23].

Как следует из соображений симметрии [21], в задаче определения координат ионов в структуре корунда (пр. гр. R-3c) уточняемые параметры Z_{A1} (соответствующий параметру и в работе [22]) и Хо (отвечающий параметру v в работе [22]) имеют смысл координат z и x ионов (соответственно) алюминия и кислорода в пределах асимметричной ячейки. Эти параметры сначала были уточнены при использовании данных для кристалла с наименьшим анионным дефицитом, представленных тремя наборами интегральных интенсивностей (в соответствии с выше введенными обозначениями 1, 2 и 3 в зависимости от подхода к коррекции) восьми рефлексов согласно табл. 2. Результаты расчетов представлены в табл. 3, в которой подходы к коррекциям также пронумерованы соответственно 1, 2 и 3, а значения приведены в относительных координатах: $Z_{Al} = z/c$, $X_0 = x/a$. Полученные высокие значения параметра экстинкции формально соответствуют структуре "идеального кристалла" [20, 24, 25].

Как видно из табл. 3, полученные числовые значения координат атомов при трех подходах относительно коррекции исходных данных оказались идентичны, т.е. слабо чувствительны к проведенной корректировке. В последней колонке табл. 3 также приведены значения кристаллографических R-факторов R_{F} , характеризующих качество проведенного анализа. Пригодность результатов, полученных из оценок интегральных интенсивностей кристалла с наименьшим анионным дефицитом, была установлена и для набора данных от четырех рефлексов радиационно-чувствительного образца α -Al₂O_{3- δ}, примерно с теми же самыми значениями *R*-факторов. Координаты атомов, приведенные в табл. 3, оказываются подходящими для описания структуры обоих изученных в работе кристаллов, что на качественном уровне наглядно показывает неизменность статистических характеристик реальной структуры в пределах исследованной анионной дефектности при усреднении на макрообъемах исследованных образцов.

В табл. 4 приведены результаты пересчета координат и значения межионных расстояний (в Å) для структур обоих образцов в соответствии с определенными параметрами элементарных ячеек. Полученные таким образом характеристики позволяют сравнить "идеализированную модель" структуры корунда, достаточно подробно описанную в [1], с результатом синтеза структуры, полученным в настоящей работе. Наглядная иллюстрация этого сравнения приведена на рис. 5. На рис. 5а. 56 представлена схема расположения атомов структурного фрагмента, построенного на паре центральных ионов Al-Al. Межатомные расстояния на рис. 5а указаны в соответствии с [1]. Напомним, что в идеализированной модели структуры корунда параметры решетки в гексагональной установке при нормальных условиях равны a = 4.759 Å и c = 12.992 Å. Значения координат ионов Al³⁺ и O²⁻ в асимметричной ячейке в относительных единицах равны соответственно $Z_{\rm Al} = 0.148(5), X_{\rm O} = 0.306(5).$ Записанные таким образом характеристики структуры мы опробовали в обработке набора интегральных интенсивностей без коррекции от кристалла с наименьшим анионным дефицитом. Полученная функция $F_{obs}^2(F_{calc}^2)$, характеризующая наилучшее решение (которое в ходе обработки также оказалось отвечающим идеальному кристаллу) с $R_F = 8.2$, приведена на рис. 5в.

Поскольку (согласно данным табл. 3, 4) полученные в настоящей работе значения структурных характеристик при всех трех подходах к коррекции интегральных интенсивностей оказались для обоих кристаллов численно идентичными, сравнение на рис. 5 "идеализированной модели" структуры корунда с результатом синтеза структуры, полученным в настоящей работе, в достаточной степени иллюстрируется данными обработки набора рефлексов кристалла с наименьшим анионным дефицитом без каких-либо коррекций. На рис. 56 приведена схема структурного фрагмента, аналогичного изображенному на рис. 5а, с указанием расстояний, соответствующих решению 1 из табл. 4 для отожженного кристалла. На рис. 5г приведена разностная кривая для этого решения. Как следует из схемы рис. 56, в синтезированной нами структурной модели значения расстояний между ионами Al-Al, образующими центральную пару, при сравнении с идеальной структурой корунда оказываются значительно повышенными. В результате этого межатомные расстояния Al-O инвертируются.

Полученный нами в настоящей работе воспринимающийся парадоксально результат следует понимать исключительно статистически. Син-

Таблица 4. Пересчет координат и межионные расстояния, согласно результатам проведенной обработки данных, в структуре кристаллов α -Al₂O_{3 – δ} с содержанием кислородных вакансий менее 10¹⁴ см⁻³ (отожженный) и 8 × 10¹⁶ см⁻³ (анионно-дефицитный)

Решение		$Z_{\rm Al}$, Å	<i>X</i> ₀ , Å	Al–Al ^(c)	$Al-O^{(1)}$	Al-O ⁽²⁾	Al-Al ^(ab)
1		1.813	1.192	2.90	1.88	1.96	2.85
2	Отожженный	1.800	1.187	2.92	1.88	1.96	2.85
3		1.774	1.187	2.97	1.90	1.95	2.86
1		1.810	1.194	2.89	1.87	1.96	2.85
2	Анионно-дефицитный	1.797	1.189	2.92	1.88	1.96	2.85
3		1.771	1.189	2.97	1.90	1.95	2.87

тез кристаллов α -Al₂O₃ в рамках направленного создания множественных дефектов в анионной подрешетке методом Степанова подразумевает высокие градиенты температур, существенную

термодинамическую неравновесность. Названные условия приводят к неконтролируемой генерации трехмерных образований из собственных дефектов, задающих формирование разных типов



Рис. 5. Схемы расположения атомов структурного фрагмента на паре центральных ионов Al–Al с указанием межатомных расстояний в соответствии с [1] (а) и с полученным нами решением (б), с функциями F_{obs}^2 (F_{calc}^2) для решения с параметрами из [1] (в) и для наилучшего решения в рамках настоящей работы (г).

ПОВЕРХНОСТЬ. РЕНТГЕНОВСКИЕ, СИНХРОТРОННЫЕ И НЕЙТРОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ № 4 2020

субструктур [1, 8], обуславливающих, в том числе, деформированные состояния с характеристиками деформации не равными нулю при усреднении в макрообъемах. Поэтому в полученной нами структурной модели значительные смещения атомов относительно их положений в идеальной структуре отражают статистику, определяемую сильно поврежденной реальной структурой. Как мы уже отмечали при рассмотрении данных рис. 3, существенные различия в структуре двух кристаллов отражаются в разных проявлениях сети дефектов. При этом, на первый взгляд, наиболее правилен подход к коррекции интегральных интенсивностей с учетом поля зрения детектора дифрактометра. Именно в рамках указанного подхода следовало бы ожидать самый точный результат настоящей работы. Однако, среди значений *R*-фактора, приведенных в табл. 3, для решения, полученного исходя из обсуждаемого подхода, фактор сходимости R_F хуже, чем в двух других рассмотренных случаях. Заметим здесь же, что значение $R_F = 8.2$ для решения, получающегося подстановкой характеристик структуры корунда из литературы, того же порядка, что и R_{F} , приведенные в табл. 3.

Таким образом, применение среднестатистического подхода к извлечению характеристик структуры из дифракционных данных, полученных на сильно фрагментированных кристаллах, даже при попытках учесть влияние фрагментированности с самой высокой точностью, приводит к существенному искажению результата или "миражу" относительно реальных положений атомов. Для получения более достоверных сведений о реальной структуре из дифракционных измерений, особенности результата которых рассмотрены в настоящей работе, следует вводить адекватные модели повреждений структуры, соответствующие в каждом конкретном случае наблюдаемым признакам "деталей состава" "сети дефектов". Высказанные таким образом соображения определенно указывают на необходимость существенного усложнения анализа данных и подразумевают весьма кропотливую работу относительно выбора подходов к моделированию дефектности структуры. Это связано с тем, что в рассматриваемом случае неравномерно распределенные точечные дефекты, дислокации, дефекты упаковки и трехмерные образования при разных сочетаниях всех возможных типов повреждений обуславливают проявление на дифракционных картинах признаков макродеформации в материале.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании полученных данных нейтронного рассеяния на сильно фрагментированных кристаллах анионно-дефицитного сапфира выполнено моделирование структуры. Достигнутый результат описывает картины рассеяния на качественном уровне. Данные проанализированы при использовании трех подходов к коррекции оценок интегральной интенсивности рефлексов от основного массива. Наилучшие решения в модели "совершенного кристалла" однотипны для обоих кристаллов при всех трех подходах.

Среднестатистические значения координат атомов показывают повышенные (в сравнении со справочными данными) расстояния между центральной парой ионов алюминия, что качественно меняет "структурный рельеф" в идеализированном представлении. Полученный результат следует понимать, как отражение деформационных тенденций, поскольку он основывается на характеристиках "качества структуры" основного фрагмента без учета природы деформированного состояния и особенностей рассеяния на блоках концентраторах деформаций.

Физической основой инвариантности статистических характеристик, выявленной для двух кристаллов, может служить разница в деформированных состояниях через различия в "сети дефектов" обеих структур. Для большего доверия к установленной статистике, а также с целью выхода на получение надежных данных о реальной структуре исследованных объектов, требуются исследования на менее фрагментированных кристаллах.

Вместе с тем, объемная доля "концентраторов деформаций" в анионно-дефицитном кристалле соизмерима с основным массивом, что не позволяет снять с нее ответственность за необычные электронно-оптические свойства материала.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием "УНУ НМК ИФМ" в рамках государственного задания по теме "Поток" Г.р. АААА-А18-118020190112-8 при частичной поддержке гранта № 18-10-2-22 программы фундаментальных исследований УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Добровинская Е.Р., Литвинов Л.А., Пищик В.В. Энциклопедия сапфира. Харьков: Институт монокристаллов, 2004. 508 с.
- 2. *Yukihara E.G.* Optically Stimulated Luminescence: Fundamentals and Applications / Ed. Yukihara E.G., McKeever S.W.S. Chichester: Wiley, 2011. 370 p.
- Мильман И.И. Моисейкин Е.В., Никифоров С.В. // Журн. прикладной спектроскопии. 2005. Т. 72. № 1. С. 140. https://doi.org/10.1007/s10812-005-0047-z
- Surdo A., Abashev R., Milman I., Vlasov M. // Radiation Measurements. 2016. V. 90. P. 192. https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2015.12.027

- 5. *Келли А., Гровс Г.* Кристаллография и дефекты в кристаллах: пер.с англ. М.: Мир, 1974. 496 с.
- Kronberg M.L. // Acta Metallurgica. 1957. V. 5. № 9. P. 507.
- https://doi.org/10.1016/0001-6160(57)90090-1
- Huang T., Parrish W., Masciocchi N. et al. // Adv. X-Ray Anal. 1990. V. 33. P. 295.
- Maksimov V.I., Sokolov V.I., Surdo A.I. et al. // IOP Conference Series: Material Science and Engineering. 2017. V. 169. P. 012017-1. https://doi.org/10.1088/1757-899X/169/1/012017.
- 9. Сюрдо А.И. Радиационно-оптические и эмиссионные свойства широкозонных анионодефектных оксидов с пониженной симметрией: дис. ... д-ра физ.-мат. наук: 01.04.07. Екатеринбург. Уральский государственный технический университет, 2007. 405 с.
- Крегер Ф. Химия несовершенных кристаллов. М.: Мир, 1969. 656 с.
- 11. *Ремпель А.А., Гусев А.И*. Нестехиометрия в твердом теле. М.: Физматлит, 2018. 640 с.
- 12. Пинес Б.Я. Лекции по структурному анализу. Харьков: Изд-во Харьковского университета, 1967. 477 с.
- 13. *Grzinic G.* // Philos. Mag. A. 1985. V. 52. № 2. P. 161. https://doi.org/10.1080/01418618508237617
- Nikolin B., Babkevich A. // Phase Transitions. 1989. V. 16/17. P.555.
- https://doi.org/10.1080/01411598908245731 15. *Yi J., Canright G.S.* // Phys. Rev. B. 1996. V. 53. № 9.
 - P. 5198. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.53.5198

- Hansen T.S., Koza M.M., Kuhs W.F. // J. Phys.: Condens. Matter. 2008. V. 20. P. 285104-1. . https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/28/285104
- Turneaure S.J., Gupta Y.M. // J. Appl. Phys. 2009. V. 106. P. 033513-1. https://doi.org/10.1063/1.3187929
- Gosk J. B. // Cryst. Res. Technol. 2010. V. 45. № 5. P. 465. https://doi.org/10.1002/crat.200900695
- 19. *Roisnel T., Rodriguez-Carvajal J.* Winplotr, a grafic tool for powder diffraction. LLB, CEA-CNRS, France (2017). Available: http://www.cdifx.univ-rennes1.fr/ winplotr/winplotr.htm.
- 20. FULLPROF Suite. Crystallographic tools for Rietveld, profile matching & integrated intensity refinements of X-ray and/or neutron data. 2006. The FullProf team. Available: https://www.ill.eu/sites/fullprof/
- 21. International Tables for Crystallography. Vol. A. Space Group Symmetry. / Ed. Hahn T. The international union of crystallography. Springer, 2005. 911 p.
- Izumi F., Asano H., Murata H. et al. // J. Appl. Crystallogr. 1987. V. 20. № 5. P. 411. https://doi.org/10.1107/S0021889887086382
- Darriba G.N., Renteria M., Petrilli H.M. et al. // Phys. Rev. B. 2012. V. 86. P. 075203-1. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.075203
- 24. Бэкон Д. Дифракция нейтронов. Москва: Изд-во иностранной литературы, 1957. 256 с.
- 25. Нозик Ю.З., Озеров Р.П., Хенниг К. Структурная нейтронография. Т. 1. Москва: "Атомиздат", 1979. 344 с.

Evaluation of the Mean-Statistic Site Locations of Atoms in the Corundum Structure From the Data of Neutron-Diffraction Experiment Performed on Strong-Fragmented Crystals of α -Al₂O_{3- δ}

E. N. Maksimova¹, V. I. Maksimov¹, *, A. N. Pirogov^{1, 2}, R. M. Abashev^{2, 3}, A. I. Surdo^{2, 3}, V. I. Sokolov¹

¹M.N. Mikheev Institute of Metal Physics of Ural Branch of Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, 620108 Russia ²Ural Federal University Named After the First President of Russia B.N. Yeltsin, Ekaterinburg, 620002 Russia ³Institute of Industrial Ecology of Ural Branch of Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, 620990 Russia *e-mail: kokailo@rambler.ru

The real structures of α -Al₂O_{3- δ} anion-deficient corundum crystals characterized by $\delta \sim 0.001$ lack-stoichiometry level allowed to use these crystals in X-Ray, gamma and beta dosimetry have been neutronographically investigated for the first time. The neutron scattering measurements were performed on two crystals sintered by Stepanov's method, the anion vacancies contents were $C_a = 8 \times 10^{16}$ cm⁻³ for the radiation-sensitive crystal and $C_a < 10^{14}$ cm⁻³ for the crystal taken after annealing on the oxygen atmosphere and lost to its sensitivity to radiation. With pronounced indications on essential fragmentness revealed from attestation of these two crystals, in both cases the corundum structure was recognized, the lattice parameters and atomic coordinates were found. Three approaches are considered to process the neutron scattering data obtained from the smallest oxygen deficient crystal ($C_a < 10^{14}$ cm⁻³), with measured intensities corrected by different ways. The best results being numerically identity in the frame over all three considered approaches are extracted from the "ideal crystal" model. The obtained results were verified for the structure characterized by $C_a = 8 \times 10^{16}$ cm⁻³.

Keywords: neutronography, $Al_2O_{3-\delta}$, single crystals, real structure, crystal defects, atomic displacements.

УДК 539.17:535.44

О ВОЗМОЖНОМ ВОЛНОВОМ МЕХАНИЗМЕ, ПРИВОДЯЩЕМ К ПОВЫШЕНИЮ ВЫХОДА НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ЯДЕРНЫХ РЕАКЦИЙ В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУРАХ

© 2020 г. А. А. Крайский^{*a*}, А. В. Крайский^{*b*, *}

^аИнститут общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, 119991 Россия ^bФизический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, 119991 Россия *e-mail: kraiski@sci.lebedev.ru Поступила в редакцию 04.04.2019 г. После доработки 10.05.2019 г. Принята к публикации 14.05.2019 г.

Рассматривается возможность применения одного из свойств распространения волн в периодических структурах для объяснения известного эффекта повышения выхода ядерных DD-реакций в кристаллических пленках. Эффект наблюдается при бомбардировке низкоэнергетическими дейтронами (менее 100 кэВ) дейтерированных мишеней из металлической фольги с оксидной пленкой в большинстве металлов: выход многократно повышается по сравнению с ожидаемым выходом при экстраполяции данных, полученных для высокоэнергетических дейтронов. Исходя из аналогии уравнений, описывающих распространение световой волны в фотонном кристалле и частицы в кристалле, сделан вывод об аналогии свойств волновых функций частиц в кристалле и светового поля в фотонном кристалле. Для частиц в спектре могут быть запрещенные зоны с окнами прозрачности, свойства которых также аналогичны свойствам окон в фотонном кристалле. В них амплитуда волновой функции налетающей на кристалл массивной частицы может увеличиваться, что нужно учитывать при рассмотрении увеличения выхода ядерных реакций с участием движущихся частиц.

Ключевые слова: ядерные реакции, кристаллы, увеличение выхода, дейтроны. **DOI:** 10.31857/S1028096020020107

введение

В литературе отмечается (например, [1, 2]), что измерение сечений ядерных реакций синтеза при низких энергиях (не более 100 кэВ) представляет значительный интерес, и так как прямое измерение сечений в этой области затруднено, их вычисляют с помощью экстраполяции из области высоких энергий, где их измеряют на ускорителях. В экспериментах на ускорителях с низкими энергиями (менее 10 кэВ) при использовании твердотельных мишеней с имплантированным в них дейтерием наблюдается значительное увеличение выхода DD-реакции по сравнению данными, полученными экстраполяцией из области высоких энергий. В [3, 4] исследовано свыше 70 элементов периодической системы, и в большинстве исследованных металлов, кроме шести, этот эффект обнаружен. При более высоких плотностях тока и меньшей энергии ионов (0.8–2.5 кэВ) наблюдается еще большее увеличение выхода этой реакции [5], а при энергии ионов 1.0 кэВ коэффициент увеличения выхода реакции составил 10⁹ [6].

В [1] использовали мишень из фольги Pd с пленкой оксида PdO на поверхности. Перед экс-

периментом образцы насышали дейтерием. В [2] брали образцы из фольги Ті со слоем оксида, которые также насыщали дейтерием. Энергия ионов составляла от 10 до 25 кэВ. В обоих материалах наблюдалось увеличение выхода DD-реакции с уменьшением энергии ионов. В титановой мишени выход при 10 кэВ увеличивался в два раза, в палладиевой – в четыре. Таким образом, эффект обусловлен столкновениями инжектированных дейтронов с дейтронами, абсорбированными кристаллической решеткой. Он зависит от ориентации мишени – при разной ориентации выход может различаться в несколько раз. Эти данные в совокупности с данными [3-6] вызывают необходимость рассмотреть значимый аспект распространения волн в периодических структурах, который может играть большую роль в повышении выхода подобных реакций для дейтронов.

Цель настоящей работы — определить механизм увеличения амплитуды волновой функции налетающих дейтронов внутри кристалла, что хорошо известно в оптике видимого, ИК- и радиодиапазона, т.е. эффект, связанный с движением налетающего дейтрона в периодическом поле кристалла. Все вопросы, касающиеся ядерных реакций, выходят за рамки настоящей работы.

СОПОСТАВЛЕНИЕ СВОЙСТВ ДВИЖЕНИЯ МАССИВНОЙ ЧАСТИЦЫ И СВЕТА В ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СРЕДЕ

В работе речь пойдет о возможном увеличении внутри кристалла по сравнению с вакуумом концентрации налетающих (падающих) дейтронов при определенных значениях их энергии (и, соответственно, длинах волн де Бройля). Вопросы об изменениях концентрации частиц-мишеней, абсорбированных кристаллической решеткой, здесь не рассматриваем. Будем исходить из свойства увеличения амплитуды падающей световой волны при некоторых значениях энергии в фотонном кристалле (впервые рассмотрено в [7], далее развито, например, в [8]). Спектр пропускания светового излучения такого кристалла имеет ряд запрещенных зон с центрами, соответствующими резонансному брэгговскому отражению, внутри которых излучение практически не распространяется. Резонанс осуществляется, когда длина волны в среде (или ее гармоника, т.е. длина волны, уменьшенная в целое число раз) совпадает с соответствующим удвоенным периодом решетки. Для фотонного кристалла конечной толщины вне запрещенных зон вблизи их границ при отсутствии потерь вследствие поглощения и светорассеяния наблюдается ряд максимумов полного пропускания, называемых окнами прозрачности. Расчет показывает, что повышение интенсивности светового излучения внутри кристалла при длине волны излучения, соответствующей полному пропусканию света, может достигать многих порядков. Это подтверждается рядом экспериментов, в частности, при генерации второй гармоники [9], спонтанном [10] и вынужденном комбинационном рассеянии света [11].

Световое поле в одномерном фотонном кристалле описывается выражением:

$$-\frac{1}{\varepsilon(x)}\frac{\partial^2}{\partial x^2}u(x) = \frac{\omega^2}{c^2}u(x), \qquad (1)$$

где ω — частота, $\varepsilon(x)$ — диэлектрическая проницаемость, u(x) — комплексная амплитуда электрического вектора светового поля. Волновая функция $\psi(x)$ массивной частицы (налетающей частицы) описывается уравнением:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + U(x)\right]\psi(x) = E\psi(x), \qquad (2)$$

где m — масса частицы, U(x) — периодическое поле кристалла, E — энергия частицы.

Как показано в [7, 8, 12, 13], интенсивность падающей световой волны в фотонном кристалле в окнах прозрачности сильно повышается, максимум распределения интенсивности по толщине кристалла растет как N^2 , где N – число слоев. Рассмотрим, насколько глубока аналогия между задачами на собственные значения (1) и (2) в применении к падающим волнам (налетающим частицам). Как и в случае фотонного кристалла (1), в случае массивной частицы (2) должно быть ненулевое отражение от одного слоя. Как и в случае (1), в (2) при выполнении брэгговских условий в кристалле возможно существование запрещенных зон. Оба оператора в левых частях уравнений периодические. В случае конечного кристалла сшивка решений на его границах происходит аналогично сшивке в фотонном кристалле. Следовательно, можно сделать вывод, что и для налетающих массивных частиц (2), возможно, будут возникать окна прозрачности вблизи запрещенной зоны с увеличением амплитуды волновой функции в них, и характер увеличения амплитуды волновой функции будет подобен увеличению амплитуды падающей световой волны в фотонном кристалле. Увеличение квадрата модуля волновой функции падающих частиц в окнах прозрачности означает увеличение вероятности присутствия налетающей частицы в данной точке, что может приводить к соответствующему увеличению выхода реакций ядерного синтеза [1-6]. Подчеркнем, что речь идет об увеличении по сравнению с отсутствием кристаллической решетки концентрации налетающих частиц при тех же параметрах падающего пучка (та же концентрация и энергия частиц в нем) за пределами кристалла. Величина этого эффекта кардинально зависит от энергии налетающих частиц и максимальна при попадании в окно прозрачности [13].

В [13] без конкретизации профиля диэлектрической проницаемости фотонного кристалла и без нахождения собственных функций для поля с помощью теории возмущений показана в общем виде известная [8] для окон прозрачности зависимость коэффициента повышения интенсивности излучения внутри фотонного кристалла от его параметров, а также зависимость от этих же параметров положения и ширин этих окон. Интенсивность волны пропорциональна квадрату числа периодов.

Простая оценка показывает, что при периоде 0.366 нм, относительной амплитуде переменной части потенциала, равной 0.01, и толщине кристалла 36.6 мкм увеличение амплитуды волновой функции составляет 10³ (по сравнению с отсутствием кристаллической решетки), что соответствует повышению интенсивности 10⁶. Это увеличение носит чисто оценочный характер и справедливо только для очень узкого спектрального диапазона. Тем не менее, для частиц с соответствующей энергией в узком энергетическом диапазоне (попадающем в окно прозрачности) можно утверждать, что в случае кристалла в 10 раз большей толщины выход реакций в единицу времени должен быть в 100 раз больше. Хотя это вы-

ходит за рамки настоящей работы, заметим, что рассматриваемые дейтроны (с энергией порядка 10 кэВ) достаточно энергичны для туннелирования под кулоновским барьером. Оценку вероятности такого туннелирования, т.е. отношение квадрата модуля волновой функции до барьера и после (в области ядра) можно провести, следуя методу, изложенному в [14] (стр. 218, задача 2). Там рассматривается туннелирование частицы с моментом l = 0 (при не равном нулю моменте l амплитуда волновой функции частицы уменьшается к центру как r^{l} , и, соответственно, вероятность оказаться в центре отсчета, совпадающим с ядром, близка к нулю). При рассмотрении движения частицы с l = 0 задача становится одномерной, и можно применить формулу ([14], формула (50.5)):

$$w \sim \exp\left(-\frac{2}{\hbar}\int_{r_0}^{\alpha/E}\sqrt{2m\left(\frac{\alpha}{r}-E\right)}dr\right).$$
 (3)

Здесь r_0 – радиус ядра, α – кулоновская константа взаимодействия $\alpha = Z_1 Z_2 e^2$, e – заряд электрона, $Z_1 e$ и $Z_2 e$ – заряды взаимодействующих частиц. Проводя интегрирование с учетом предельного перехода $r_0 \rightarrow 0$, получаем для вероятности туннелирования w выражение:

$$w \sim \exp\left(-\frac{\pi\alpha}{\hbar}\sqrt{\frac{2m}{E}}\right) = \exp\left(-\frac{2\pi\alpha}{\hbar\nu}\right),$$
 (4)

при условии, когда $\alpha/(\hbar v) \ge 1$. По формуле (4) можно оценить вероятность туннелирования дейтрона под кулоновским барьером с энергией *E*.

Для падающего дейтрона с энергией 10 кэВ вероятность составляет 0.76 × 10⁻⁶, с энергией 24 кэB – 1.1×10^{-4} . Вероятность мала, но такую "малость" вполне может компенсировать рост амплитуды волновой функции из-за наличия кристалла. В случае оптики увеличение амплитуды световой волны пропорционально росту числа слоев, а интенсивности (аналог квадрата модуля волновой функции) - квадрату числа слоев. Приведенные выше оценки дают рост квадрата модуля волновой функции перед барьером в 10⁶ раз. Следовательно, сравнивая вероятности надбарьерного прохождения в отсутствие кристалла (считая его вероятность близкой к единице) и туннелирования дейтрона с энергией 10 кэВ в кристалле, видим, что они будут близки. Для достижения такого же результата при энергии дейтронов 24 кэВ необходимо в 10 раз меньшее число периодов решетки. Самое низкое значение энергии, при которой возможен резонанс, будет при совпадении длины волны частицы с периодом кристаллической решетки. Для такого периода длина волны де Бройля составляет 0.732 нм, что соответствует энергии дейтрона 7.65 \times 10⁻⁴ эВ и его скорости 271 м/с. Следует отметить, что это основной резонанс, т.е. запрешенная зона с минимальной энергией дейтрона (или максимальной длиной волны), при которой возможен эффект. Частицы с энергией порядка 10-20 кэВ попадают в область запрещенных зон с достаточно большой энергией. Однако эффекты увеличения могут иметь место и для частиц с такой энергией, попадающей в окно прозрачности. Эти рассуждения основаны на принципах [13]. Ситуация в случае коротких длин волн при рассмотрении движения частицы и одном периоде потенциала аналогична работе интерферометра Фабри-Перо в оптике, когда расстояние между зеркалами много больше длины волны света. И как в оптике, где можно поставить последовательно ряд зеркал, которые образуют составной интерферометр Фабри-Перо (что хорошо известно), так и в рассматриваемом случае ряд последовательных периодов образует подобную структуру с одинаковыми расстояниями между границами. Около таких зон также располагаются окна прозрачности. Однако условия их работы требуют специального рассмотрения.

Отметим, что все изложенное выше относится к установившемуся стационарному состоянию. В случае входа в кристалл одиночной частицы надо учитывать динамический процесс, что может изменить течение процесса, скорее всего, количественно. Этот вопрос требует специального рассмотрения. Стоит также отметить, что в области дефектов в кристалле может повышаться амплитуда волновой функции, аналогично тому, как это происходит в фотонном кристалле. В качестве примера можно привести так называемые "таммовские состояния", когда нарушается периодичность. Тогда возле дефекта даже внутри запрещенной зоны интенсивность световой волны в фотонном кристалле может увеличиваться сильнее, чем в окне прозрачности. В [1, 2] на фольгу из металла был нанесен оксил. т.е. применяли неоднородные системы. Отмеченный эффект мог иметь место в случае резкого изменения свойств периодичности. Поэтому для интерпретации результатов с помощью этого механизма важна структура слоев мишени (моно- или поликристаллической, в последнем случае - соотношение размеров кристалликов с толщиной слоя и характер их контактов).

В трехмерном кристалле рассмотрение в рамках одномерной модели возможно в случае пренебрежимо малой связи рассматриваемой моды с другими модами, когда обмен частицами между этими модами ничтожен. В противном случае необходимо специальное рассмотрение. Отметим, что в трехмерном случае, видимо, не требуется обязательное существование полной запрещенной зоны, т.е. наличие зоны во всех направлениях и полный запрет распространения по всем направлениям при какой-либо энергии. Для эффекта достаточно наличия зоны (или энергетической щели) в каком-либо направлении.

Все сказанное выше можно отнести не только к ядерным реакциям между движущимися внутри

твердого тела и адсорбированными кристаллической решеткой дейтронами, но и к ядерным реакциям движущегося внутри твердого тела дейтрона с составляющими самой решетки, вероятность выхода которых также может повышаться. Следует заметить, что ранее были предприняты попытки объяснить увеличение выхода таких реакций путем бозе-конденсации дейтронов [15, 16].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в работе, исходя из аналогии уравнения, описывающего распространение света без потерь в среде с периодической диэлектрической проницаемостью, и уравнения Шредингера с периодическим потенциалом, описывающим движение массивной заряженной частицы внутри кристаллической решетки, высказывается предположение, что, как и в случае светового поля в окнах прозрачности [7, 8, 12, 13], в случае материальной частицы также может происходить увеличение амплитуды волновой функции в возникающих "окнах прозрачности", расположенных возле запрещенных зон, что может приводить к увеличению выхода ядерных реакций с участием движущихся частиц.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Багуля А.В., Далькаров О.Д., Негодаев М.А. и др. // Краткие сообщения по физике ФИАН. 2012. Т. 39. № 9. С. 3.
- Багуля А.В., Далькаров О.Д., Негодаев М.А. и др. // Краткие сообщения по физике ФИАН. 2012. Т. 39. № 12.С. 3.

- Raiola F, Migliardi P., Gyurky G. et al. // Eur. Phys. J. A. 2002. V. 13. P. 377.
- Raiola F., Migliardi P., Gang L. et al. // Phys. Lett. B. 2002. V. 547. P. 193.
- 5. Липсон А.Г., Русецкий А.С., Карабут А.Б., Майли Дж. // ЖЭТФ. 2005. Т. 127. № 6. С. 1334.
- 6. Bosch H.S., Halle G.M. // Nucl. Fusion. 1994. V. 32. P. 611.
- 7. *Капаев В.В.* // Квантовая электроника. 1989. Т. 16. № 11. С. 2271.
- Bendickson J.M., Dowling J.P., Scalora M. // Phys. Rev. E. 1996. V. 53. P. 4107.
- De Angelis C., Gringoli F., Midrio M., Modotto D., Aitchison J.S., Nalesso G.F. // J. Opt. Soc. Am. B. 2001. V. 18. P. 348.
- Dovbeshko G., Fesenko O., Boyko V., Romanyuk V., Gorelik V., Moiseenko V., Sobolev V., Shvalagin V. // Ukr. J. Phys. 2012. V. 57. № 2. P. 154.
- Gorelik V.S., Kudryavtzeva A.D., Tcherniega N.V., Vodchits A.I., Orlovich V.A. // J. Russ. Laswe Res. 2013. V. 34. № 1. P. 1.
- Hopman W.C.L., Hoekstra H.J.W.M., Dekker R., Zhuang L., de Ridder R.M. // Optics Express. 2007. V. 15. P. 1851.
- 13. *Крайский А.А., Крайский А.В.* // Краткие сообщения по физике ФИАН. 2018. № 2. С. 37. (*Kraiski А.А., Kraiski А.V.* // Bull. of the Lebedev Physics Institute. 2018. V. 45. Iss. 2. Р. 56.)
- 14. *Ландау Л.Д. Лифшиц Е.М. //* Квантовая механика. М.: Наука, 1974. С. 752.
- 15. Kim Y.E., Kim Y.J., Zubarev A.L., Yoon J.H. // Phys. Rev. C. 1997. V. 55. P. 801.
- Kim Y.E., Zubarev A.L. Mixtures of Charged Bosons Confined in Harmonic Traps and Bose-Einstein Condensation Mechanism for Low-Energy Nuclear Reactions and Transmutation Processes in Condense Matters // Proceed. Int. Conf. Cold Fusion-11. Marseilles, 2006. P. 711.

About a Possible Wave Mechanism to Increase the Yield of Low-Energy Nuclear Reactions in the Crystal Structures

A. A. Kraiski¹, A. V. Kraiski^{2, *}

¹Prokhorov General Physics Institute RAS, Moscow, 119333 Russia ²Lebedev Physical Institute RAS, Moscow, 119333 Russia *e-mail: kraiski@sci.lebedev.ru

The possibility of using one of the properties of wave propagation in periodic structures to explain the known effect of increasing of the yield of nuclear DD reactions in crystalline films is considered. The effect is observed when bombarding deuterated metal foil targets with an oxide film in most metals by low-energy deuterons (less than 100 keV): the yield increases many times compared to the expected yield when extrapolating the data obtained for high-energy deuterons. Based on the analogy of the equations describing the propagation of a light wave in a photonic crystal and of a particle through a crystal, the properties of the wave functions of particles in a crystal and of the light field in a photonic crystal are concluded to be analogous. For particles, forbidden zones with transparency windows may exist in the spectrum, their properties are also similar to the properties of windows in a photonic crystal. In these windows, the amplitude of the wave function of a massive particle incident on a crystal may increase, what must be taken into account when considering the increase in the yield of nuclear reactions with the participation of moving particles.

Keywords: nuclear reactions, crystals, increase yield, deuterons.

УДК 538.975:544.72:57.088

ПОДГОТОВКА ПОВЕРХНОСТИ НАНОПРОВОЛОЧНЫХ КРЕМНИЕВЫХ ПОЛЕВЫХ ТРАНЗИСТОРОВ КАК ЭТАП СОЗДАНИЯ БИОСЕНСОРА: ОБЗОР

© 2020 г. А. М. Никонов^{*a*}, О. В. Наумова^{*b*}, В. М. Генералов^{*a*}, *, А. С. Сафатов^{*a*}, **, Б. И. Фомин^{*b*}

^аГосударственный научный центр вирусологии и биотехнологии "Вектор" Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Новосибирская область, р. п. Кольцово, 630559 Россия ^bИнститут физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, Новосибирск, 630090 Россия *e-mail: general@vector.nsc.ru **e-mail: safatov@vector.nsc.ru Поступила в редакцию 14.08.2019 г. После доработки 25.09.2019 г. Принята к публикации 25.09.2019 г.

Рассмотрены вопросы индикации целевых биомолекул-мишеней с помощью биосенсоров на базе нанопроволочных кремниевых полевых транзисторов. Приведены этапы пробоподготовки поверхности нанопроволок (сенсорных элементов) для эффективной высокочувствительной и селективной индикации различных аналитов. Рассмотрены способы очистки и активации поверхности кремниевых нанопроволок. Описаны "жидкостный" и "сухой" методы очистки, стратегии модификации поверхности сенсорных элементов. Особое внимание уделено модификации путем связывания с производными силана (силанизации) и прикрепления линкеров. Описаны причины нежелательного эффекта экранирования поверхности нанопроволок при индикации аналита в растворах. Обозначены основные требования и стратегии на различных этапах подготовки поверхности сенсоров для улучшения их параметров.

Ключевые слова: биочип, полевой транзистор, кремний, нанопроволока, поверхность, очистка поверхности, модификация поверхности, экранирующий эффект. **DOI:** 10.31857/S1028096020040111

введение

Биосенсоры на основе нанопроволочных полевых транзисторов являются универсальными устройствами [1-4] для индикации белков [5-11], ДНК [12–15], вирусов [16, 17] и других объектов. Широко распространены биосенсоры на основе полевых транзисторов с нанопроволоками [2, 18-21], покрытыми диоксидом кремния (SiO₂). Принцип действия биосенсоров основан на изменении потенциала на поверхности нанопроволочного сенсорного элемента в ходе реакции с аналитом. Как следствие, изменяются плотность свободных носителей заряда в нанопроволоке и ее проводимость [22, 23]. Таким образом, для индикации целевых биомолекул-мишеней требуется создание на поверхности нанопроволок аффинного монослоя (или слоя рецепторов, зондов), который селективно взаимодействует с мишенью непосредственно или с помощью бифункционального

линкера (кросс-линкера). Поскольку селективный слой не всегда может быть непосредственно иммобилизован на поверхности сенсора, основной стратегией его иммобилизации является введение дополнительного, пограничного (между твердотельной поверхностью сенсора и зондами) слоя, который, в идеале, образует ковалентные связи как с поверхностью сенсорного элемента, так и зондами. Данный этап подготовки поверхности назван ее модификацией.

Целью обзора является обобщение средств, методов, последовательности этапов пробоподготовки поверхности кремниевых нанопроволочных сенсоров для эффективной высокочувствительной и селективной индикации различных аналитов. Основное внимание уделено стадиям очистки и активации, а также разным методам модификации поверхности сенсорных элементов.



Рис. 1. Основные типы групп на поверхности SiO_x: 1 - силандиольные; 2 - силанольные; 3 - силоксановые [26].

ОЧИСТКА И АКТИВАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ

После изготовления нанопроволочного кремниевого полевого транзистора поверхность нанопроволоки тщательно очищают и покрывают слоем специально, например термически, выращенного SiO₂ или слоем естественного оксида кремния SiO_x [24, 25]. Окисленная поверхность кремния содержит как минимум группы трех типов: силанольные, силандиольные и силоксановые (рис. 1, 2) [26, 27]. Соотношение между их концентрациями определяется режимом формирования оксида (температурой, содержанием паров воды). Из всех групп химически наиболее активными являются силанольные, с полярными (обладающими дипольным моментом) гидроксильными группами - ОН. Они делятся на изолированные (сингулярные) силанолы и силанолы, связанные водородной связью. Последние, в свою очередь, делятся на силанолы, образующие водородную связь с соседней силанольной группой (парные или вицинальные силанольные группы), и силанолы, связанные с посторонней молекулой (например, с молекулой воды). Образование водородных связей понижает электронную плотность на атоме кислорода силанольной группы, поэтому такие группы менее реакционноспособны, чем изолированные.

В случае нагревания до 200°С вся физически сорбированная вода удаляется с поверхности нанопроволоки, и она становится гидроксилированной. При этом количество силанольных групп максимально, а силоксановых – минимально. Если продолжить нагревание, силанольные группы переходят в силоксановые с отщеплением воды. Силоксановые группы могут также перехолить в силанольные за счет гидролиза [27-29]. Время термообработки для дегидратации поверхности при 200°С оценивается в 10 ч [26]. Увеличение количества изолированных силанольных групп на поверхности оксида кремния также достигается в результате химических или плазменных обработок, например, раствором "пиранья" (H₂O₂/H₂SO₄) или кислородной плазмой [18, 30-32].

Во время хранения готовых нанопроволочных кремниевых полевых транзисторов на их поверхности адсорбируется влага и целый ряд микроза-грязнений, содержащих различные ионы (F⁻, Cl⁻,



Рис. 2. Основные типы силанольных групп на поверхности SiO₂: *А* – изолированные; *Б* –связанные водородными связями: внутримолекулярными (*Б1*) и межмолекулярными (*Б2*) [26].

 NO_3^- , SO_4^{2-} , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , среди которых доминируют ионы натрия) и органические соединения (преимущественно имеющие полярные группы -C=Ou - S=O) [33]. Основной причиной адсорбции органических частиц считают формирование водородных связей между полярными группами этих частиц и полярными группами –OH на поверхности оксида. Полярными свойствами обладают также группы –COOH, –OH, –NH₂, –CHO органических молекул, которые могут быть использованы на стадии модификации поверхности.

Таким образом, целью очистки и активации поверхности кремниевых нанопроволок перед их модификацией является удаление нежелательных загрязнений и формирование преимущественно полярных групп – ОН. В редких случаях для модификации поверхности сенсоров необходима терминированная водородом (с группами Si–H) поверхность кремния [25]. Основными требованиями к состоянию поверхности на данном этапе подготовки являются воспроизводимость, стабильность, большая плотность активных групп. Для очистки поверхности кремниевых нанопроволок применяют "жидкостный" и "сухой" методы [34, 35].

Жидкостный метод очистки

Традиционно поверхности кремниевых нанопроволок очищают "жидкостным" методом. При изготовлении кремниевых полупроводниковых приборов для обработки кремниевых пластин широкое распространение получил метод, разработанный компанией RCA [34, 36, 37]. Он включает в себя последовательное применение двух растворов, известных как RCA Standard Clean: SC-1 и SC-2 при T = 80-120°C. Раствор SC-1 первой стадии обработки состоит из смеси NH₄OH, H_2O_2 и H_2O . Он удаляет органические остатки, растворяет природный оксидный слой с очень низкой скоростью и образует новый слой оксида на поверхности кремния. Регенерация оксидного слоя является важным фактором удаления частиц и химических загрязнений. Перед применением SC-1 иногда используют горячий раствор "пиранья" (обычно смесь трех объемных частей H₂SO₄ и одной объемной части 30%-ного раствора H_2O_2) для удаления органических загрязнений и ионов металлов. После обработки следует отмывка Siпластин в деионизированной воде. Однако следует отметить, что эффективные для очистки пластин Si режимы обработок SC-1 и "пиранья" способны разрушать элементы кристалла с нанопроволочными кремниевыми транзисторами, содержащие открытые слои SiO₂, металлические контактные площадки и нанопроволочные кремниевые элементы. Причина состоит в том, что обработка "пираньей" приводит к травлению металлов, например, Al, Ag, Ni, Ti [35, 38, 39], а перекисно-аммиачная обработка, основанная на окислении и последующем травлении оксида, может приводить к увеличению шероховатости поверхности кремния и оксида и даже к частичному разрушению наноразмерных сенсорных элементов. Это требует адаптации режимов обработок (температуры, длительности, концентрационного состава) для очистки от металлических и органических загрязнений поверхности кристаллов с нанопроволочным кремниевым полевым транзистором или использования других видов обработок. Раствор SC-2 состоит из смеси HCl, H₂O₂ и H₂O. Этот раствор разработан для растворения и удаления с кремниевой поверхности щелочного остатка и любых следов металлов и их гидроксидов. Он не вступает в реакцию с Si или SiO₂, но его использование требует защиты металлических площадок кристаллов с нанопроволочным кремниевым полевым транзистором.

Для удаления органических загрязнений с поверхности Si и SiO₂ используют также растворы H_2O_2 : H_2O_3 , толуол, ацетон, этанол, обработку ультразвуком в деионизированной воде и другие способы [11, 32, 38, 40]. В работах [41, 42] для первоначальной очистки поверхности оксидной пленки толщиной 8.7 нм использовали промывку этанолом, затем ультразвуковую обработку в моющем 2%-ном растворе Hellmanex (фирмы Hellma, Германия) в течение 5 мин, вновь промывку деионизированной водой и, в заключение, - ультразвуковую обработку в течение 3 мин в деионизированной воде. Для окончательной очистки поверхности кремния часто применяют раствор плавиковой кислоты (HF). Он удаляет оксид с поверхности кремниевой нанопроволоки и вместе с ним молекулы веществ, адсорбированные из раствора или газовой фазы. Применительно к нанопроволочным кремниевым полевым транзисторам, в которых сенсорные элементы не только покрыты слоем оксида, но и размещены на слое SiO₂ (например, в случае полевых транзисторов, изготовленных на структурах кремний-на-изоляторе), использование HF-обработки должно проводиться с учетом скорости травления этих слоев.

Раствор HF: $H_2O = 1:50$ используют в течение 40 с, а HF: CH₃OH = 1:50 – в течение 30 с [11, 32, 38]. Калугин [43] предлагает удалять слой SiO₂ в водном 2%-ном растворе HF, так как более высокая концентрация приводит к увеличению шероховатости поверхности. Время обработки выбирают в зависимости от толщины слоя SiO₂, который следует удалить. Зависимость толщины удаляемого слоя SiO₂ от времени обработки в водном 2%-ном растворе HF представлена в [43] и носит линейный характер в течение 8 мин.

Скорость травления оксида зависит от метода окисления, состава травящего раствора, его концентрации и температуры. Скорость травления термического оксида при комнатной температуре в 49%-ном растворе HF составляет ~1.7 нм/с [44]. В случае разбавленной в 10 раз 49%-ной плавиковой кислоты скорость травления такого оксида оценивается в ~0.4 нм/с [39]. Скорость травления естественного оксида в водном 2%-ном растворе HF [43] можно оценить в ~0.095 нм/с. После полного удаления оксида поверхность кремния начинает покрываться слоем естественного оксида SiO_x приблизительно через 100 мин пребывания в обычных атмосферных условиях, который в течение нескольких часов достигает толщины 1.5 нм [37].

Для активации поверхности SiO₂ в [30, 31, 41, 45] исследовали шесть разных растворов: CH₃OH : HCl = 1 : 1; CH₃OH : HCl = 1 : 1 + конц. H₂SO₄; раствор "пиранья" (30% H₂O₂ : конц. H₂SO₄ = = 1 : 3); конц. H₂SO₄; K₂Cr₂O₇ + H₂SO₄ и 1 M NaOH. Наилучшие результаты показал первый из них, который был наиболее эффективным с точки зрения открытия связей Si–O и образования групп Si–H и Si–OH. Изменение толщины первоначального термического оксида (8.7 нм) за 30 мин составило 0.4 нм.

Сухой метод очистки

Для метода "сухой" очистки применяют кислородную, водородную или аргоновую плазму [18, 32, 46-48]. В технологии обработки нанопроволочных кремниевых полевых транзисторов чаще всего применяют кислородную плазму как более эффективную, поскольку в ней процессы очистки и активации происходят одновременно [48]. Режимы обработок подбирают таким образом, чтобы избежать травления наноразмерных элементов транзисторов, чтобы глубина воздействия плазмы была незначительна и сохранились объемные свойства кремния. Для активации поверхности в кислородной плазме важны время экспозиции и приложенная мощность ионизации. Слишком маленькие мощность или время могут привести к неполному образованию гидроксильных групп – ОН. Слишком высокие значения указанных параметров могут привести к образованию шероховатых и толстых слоев SiO₂. Очистка поверхности в кислородной плазме имеет и свои недостатки. Кислородная плазма может повреждать до двух монослоев нижележащего оксида кремния [49] и тем самым ухудшать электрические характеристики нанопроволочных кремниевых полевых транзисторов.

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ

Существует несколько различных стратегий модификации поверхности нанопроволок, например, путем ковалентного и нековалентного связывания производных силана (силанизация), прикрепления линкеров, использование липидных мембран, а также гидросилилирование [20]. Выбор стратегии осуществляют с учетом целевого назначения биосенсора, решения конкретной задачи индикации целевого аналита: ДНК, белков, вирусов, бактерий, химического аналита. Задачу решают путем присоединения к сенсорному элементу функциональных зондов: олигонуклеотидов, аптамеров, антител, лигандов. Именно они обеспечивают селективное распознавание целевых частиц аналита в результате взаимодействия с сенсорным элементом. Таким образом, основная задача этапа модификации – создать слой с активными группами для закрепления функциональных зондов или прямого связывания аналита с поверхностью сенсоров.

Силанизация поверхности нанопроволоки

Наиболее распространенным методом связывания органических соединений с поверхностью кремниевого нанопрволочного сенсора является силанизация. Наличие изолированных полярных групп – ОН на активированной поверхности сенсоров позволяет молекулам силанов с функциональными группами (-NH₂, -COOH, -OH, -CHO и другими) формировать монослой с высокой химической и физической стабильностью [50]. Наиболее устойчивой из всех возможных комбинаций связей, приводящих к закреплению органических молекул на поверхности SiO₂, считается образующаяся в результате силанизации цепочка связей — Si—O—силан и — Si—C—силан [26, 41, 51, 52]. Прочность граничного монослоя и следующего за ним слоя зондов чрезвычайно важна в технологии биосенсоров, так как в дальнейшем они подвергаются долговременному воздействию со стороны буферного раствора. Любое изменение или деградация слоев могут существенно повлиять на свойства биосенсора (например, создавать ложные сигналы обнаружения, пропуска целевых биомолекул). Эта проблема особенно важна при измерении белков с низкой концентрацией [49].

Для связывания биомолекул со слоем SiO₂ или SiO_x на поверхности сенсоров обычно применяют короткоцепочечные силаны, например: (3-аминопропил) триэтоксисилан ((3-aminopropyl) triethoxvsilane. APTES (синонимы: APRTS: APTS [52–54]); (3-аминопропил) триметоксисилан (APTMS) [42]; (3-аминопропил) диметилэтоксисилан (APDMES); 3-альдегид пропилтриметоксисилан (3-aldehyde propyltrimethoxysilane (APMS), синонимы: aldehyde-terminated trimethoxysilane (ALDTMS): 3-(trimethoxysilyl)propyl aldehvde (TMSPA)) и другие (рис. 3). Благодаря низкой стоимости одним из самым популярных из них является APTES, который имеет три этоксигруппы (-ОСН₂СН₃) на одном конце и аминогруппы (-NH₂) на другом [55-58]. Для связывания биомолекул с поверхностью сенсоров применяют также хлорсиланы (SiH_nCl_{4 – n}) или алкосиланы ((RO)₄Si), где R – трифторметил-, меркапто-, амино-, диметиламино-, изоцианат-, карбамат- и другие функциональные группы [59]. Особенно широко используют в биосенсорах взаимодействие аминогрупп алкосиланов с альдегидом, карбоновой кислотой и эпоксигруппами, которые присутствуют на белках и других биомолекулах [2].

Для нанесения силана на поверхность сенсорных элементов применяют методы осаждения из органического растворителя [15, 60], водного осаждения [61] и парофазного осаждения [56, 62]. Начальная стадия гидролиза может происходить либо в растворе, либо на поверхности сенсора, в зависимости от количества воды, присутствуюшей в системе [52, 63]. Переизбыток воды приводит к чрезмерной полимеризации в фазе растворителя, а дефицит воды приводит к образованию неполного монослоя силана [52, 64]. Чрезмерная полимеризация снижает однородность монослоя. В частности, аминогруппа APTES может адсорбироваться водородной связью и присоединяться к силановым группам на поверхности оксида [54]. Схематически идеальный и фактический слои APTES изображены на рис. 4.

В [56] для осажденного из раствора толуола APTES наблюдались агломераты высотой более 300 нм, несмотря на то, что теоретическая длина одной молекулы APTES составляет 0.61 нм [65]. По данным [41, 56, 60, 62, 65] при жидкофазной силанизации толщина слоя APTES может варьироваться от 0.6 до 140 нм. Минимальная толщина ~0.6 нм, эквивалентная монослою APTES, получена, например, в [66] при осаждении из раствора (0.4% APTES в безводном толуоле в течение 1 ч при комнатной температуре с последующим инкубированием в этаноле и в воде в течение 24 ч) или в [67] адсорбцией в паровой фазе. По данным других работ толщина слоя APTES, нанесенного из паровой фазы на поверхность SiO₂ [62] или поверхность нанопроволочных сенсоров [11].



Рис. 3. Силаны, используемые при модификации кремниевых нанопроволочных сенсоров [20]: 1 - (3-аминопропил) триэтоксисилан (APTES) ($R_1 = R_2 = OCH_2CH_3$), диметилэтоксисилан (APDMES) ($R_1 = CH_3$, $R_2 = OCH_2CH_3$); 2 - N - (2-аминоэтил)-3-аминопропилтриметоксисилан (AEAPS); 3 - 3-альдегид пропилтриметоксисилан (APMS); 4 -мер-капто пропилтриметоксисилан (MPTMS) ($R_3 = CH_3$).



Рис. 4. Схематическое изображение идеального (а) и фактического (б) слоя APTES [54]: *1* – поликонденсат; *2* – физическая адсорбция; *3* – молекулярная реверсия.

типично составляет 0.9–1.2 нм. Поскольку APTES может образовывать многослойные пленки, которые способствуют уменьшению чувствительности биосенсора, его часто заменяют аналогом – APDMES (рис. 3). APDMES одновалентный и не может полимеризоваться в обширные сети. Поэтому он формирует более тонкие пленки с большей механической прочностью, чем APTES [58, 68]. В [56] показано, что использование раствора APDMES в толуоле или водного раствора APTES позволяет получать однородные и воспроизводимые слои силана высокого качества с характеристиками (толщина, гидрофильность и шероховатость поверхности), сопоставимыми в случае слоев, полученных парофазными методами. Отметим, что для последующей высококачественной иммобилизации функционалных зондов и, соответственно, высокочувствительного, высокоспецифичного детектирования аналита требуются однородность и низкая шероховатость пленок силана. В [69, 70] с целью "выравнивания" и

получения однородного слоя APTES на поверхности кремниевых нанопроволочных сенсоров использовали воздействие электрического поля на поляризованные под воздействием ультрафиолетового излучения молекулы APTES (рис. 5). Результаты показали эффективность данного подхода — увеличение чувствительности и надежности ДНК-сенсоров [70].

Недостатком силанов с концевыми аминогруппами считается то, что они могут взаимодействовать напрямую с биочастицами за счет физической адсорбции, электростатического взаимодействия, формирования водородных связей. Для ковалентной иммобилизации биомолекул требуются либо специальные линкеры, либо силаны с другими активными группами. Чаще всего используют APMS (синоним TMSPA) 3-альдегид пропилтриметоксисилана [5, 16, 18]. Методика модификации поверхности сенсоров с использованием TMSPA (APMS) подробно приведена в [18] и состоит: в очистке поверхности чипа в тече-



Рис. 5. Иллюстрация выравнивания APTES электрическим полем: а – схематическое изображение нанопроволочного кремниевого полевого транзистора (ширина, длина и толщина кремниевой нанопроволоки составляет 200 нм, 3 мм и 40 нм, соответственно, проволока покрыта слоем термического оксида толщиной 10 нм); б, в – схематические изображения возможных молекулярных структур APTES, соответственно, до и после процесса выравнивания [70].

ние 60 с в кислородной плазме (мощность 30 Вт, 50 н.м³¹ O₂) и последующем незамедлительном использовании чипа; приготовлении раствора силан : этанол (1% TMSPA в смеси этанол : вода (95 : 5%)) и его выдерживании в течение 20 мин; фильтрации раствора силан : этанол шприцфильтром с диаметром пор 0.2 мкм, выдерживании чипа в указанном растворе в течение 30 мин; промывке чипа в потоке этанола в течение 50 с, сушке чипа в потоке горячего азота при 110°C в течение 10 мин.

Чип с силанизированной поверхностью также рекомендуется использовать как можно скорее после его приготовления. Хранить его рекомендуется в сухой атмосфере азота. APMS (TMSPA)силан позволяет получить толщину слоя ~0.7 нм [5]. Однако его молекулы APMS, как и APTES, способны эффективно полимеризоваться, т.е. формировать неоднородные многослойные структуры. Примеры применения некоторых силанов для поверхностной силанизации кремниевых нанопроволочных сенсоров вместе с целевыми биоаналитами приведены в табл. 1.

Модификации поверхности нанопроволоки линкерами

В технологии модификации поверхности сенсоров линкеры используют с целью формирования прочной ковалентной сшивки (связи) между силанами и функциональными зондами или самим аналитом. Например, для ковалентной иммобилизации олиго-ДНК зондов к APTES-силанизированной поверхности сенсоров в [72] использовали линкер DTTSP (3,3'-dithiobis (sulfosuccinimidyl propionate)). Наиболее популярным линкером для связывания слоя APTES и белков является глутаровый альдегид $O=CH-(CH_2)_3-CH=O$ (табл. 1). Одна из групп (O=CH-) глутарового альдегида взаимодействует с аминогруппой APTES, другая может взаимодействовать, например, с аминогруппой на поверхности белка [57]. Теоретические расчеты предсказывают толщину слоя глутарового альдегида 1.4 нм. Экспериментально полученные толщины этого слоя на APTES-модифицированной поверхности составляют 1.7, 0.7 и 1.3 нм по данным [83–85] соответственно.

На рис. 6 схематично показаны этапы подготовки поверхности сенсоров с использованием модификации APTES + глутаровый альдегид для инликации вирусов гриппа. После APTES-модификации поверхность чипа нанопроволочного кремниевого полевого транзистора обрабатывали 5% глутаровым альдегидом (рН 8) при комнатной температуре в течение 1 ч с заключительной промывкой фосфатным буфером (10 мМ, рН 8) в течение 5 мин [17]. Далее поверхность кремниевой проволоки с альдегидными окончаниями была функционализирована антителами к вирусу гриппа H3N2. Непрореагировавшие альдегидные окончания, как видно из рис. 6 и табл. 1, после иммобилизации зондов могут быть блокированы этаноламином или молекулами бычьего сывороточного альбумина для предотвращения неспецифического связывания.

Таким образом, основными требованиями, предъявляемыми к граничным слоям, создаваемым на этапе модификации поверхности сенсоров, являются: возможность иммобилизации аналита или функциональных зондов (для селективного, высокоспецифичного взаимодействия с аналитом); прочность связи с поверхностью сенсора; однородность и низкая шероховатость поверхности; воспроизводимость. Еще одно требование — минимизация толщины модифициру-

¹ Нормальный кубический метр — внесистемная единица измерения объема газа, соответствующая 1 м³ этого газа, измеренному при нормальных условиях (давление 760 мм рт. ст. (101325 Па), температура 0°С).

Таблица 1.	Примеры	подготовки	поверхности	Si нан	юпроволочных	биосенсоров,	покрытых	слоями	SiO_x ,
и целевые	биоаналит	Ы							

N⁰	Очистка/активация	Модифи- кация	Функционали- зация (зонды)	Пассива- ция	Аналитический предел обнаружения	Ссылки
1	H/o	APTES	Анти-IL-8, анти-TNF-α	Амино- PEG	IL-8, TNF-α (маркеры плоско- клеточного рака полости рта), 1 фг/мл	[71]
2	H ₂ O ₂ : H ₂ O 1 : 4 HF : CH ₃ OH 1 : 50, 30 с Озонирование	APTES	Анти-HBsAg, анти-AFP	H/o	HBsAg (маркер гепатита В), 10 ⁻¹⁴ AFP (альфа-фетопротеин (маркер рака печени), 10 ⁻¹⁵	[11]
3	H ₂ O ₂ : H ₂ O 1 : 4 HF : CH ₃ OH 1 : 50, 30 с Озонирование	APTES + + DTTSP	Олиго-ДНК	H/o	миРНК (маркер рака молочной железы), 3.3 × 10 ⁻¹⁵ М; олиго-ДНК (маркер гепатита С), 10 ⁻¹⁷ М	[72]
4	Этанол, 2 мин; 2% HCl, 2 мин; "пиранья", 2 мин; 20% H ₂ SO ₄ , 80°C, 10 мин или 2% Hellmanex (Hellma, Germany), 20 мин, кислородная плазма	APTES	Нет	H/o	Модифицированный биотин или ДНК	[73]
5	Кислородная плазма	APTES	Карбоксилмоди- фицированные ss-ДНК	H/o	Комплементарные ss-ДНК, 10 ⁻¹⁵ М	[74]
6	H/o	APTES	Карбоксилмоди- фицированные ss-ДНК	H/o	миРНК21, миРНК205 (онкомаркеры тканей), 10 ^{–18} М (600 копий)	[75]
7	2% HF, 3 c	APDMES	ss-ДНК	H/o	Комплементарные ДНК, 10 ⁻¹¹ М	[76]
8	Пары воды-плазма	MPTMS	ss-ДНК	H/o	ДНК, 25 × 10 ⁻¹² , одно несоответствие	[77]
9	HF (1%), 50 c + NH ₄ F, 60 c	APMS	Монокло- нальные антитела	H/o	PSA , 2×10^{-15}	[5]
10	H/o	APMS	Антитела	EA	Аденовирус группы III, 8 × 10 ⁻¹⁷ М; вирус гриппа А, единичный	[16]
11	H/o	APTES + GA	Fab	BSA или EA	АFP (маркер рака печени), 1 фг/мл	[78]
12	H/o	APTES + GA	Антитела	0.1% BSA	PSA, 500 фг/мл; CEA, 50 фг/мл (маркеры рака печени)	[79]
13	Ацетон + толуол	APTES + GA	Анти-PSA	BSA	PSA, 10 ⁻¹⁶ M	[80]
14	NH ₄ F(40%) : HF(49%) 10 : 1, 5 c	Гидрокси- лирование*	Биотин	H/o	Авидин/стрептавидин, 10 ⁻¹⁴ М	[81]
15	H ₂ SO ₄ /H ₂ O ₂ , кислородная плазма, озонирование	CDI	PGO	Глицин	Короткие РНК (маркер рака легкого), 10 ⁻¹⁵	[82]

Примечание: н/о – не описаны, IL-8 – интерлейкин-8, TNF-α – фактор некроза опухоли α, AFP – альфа-фетопротеин, PEG – полиэтиленгликоль, DTSSP – линкер (3,3-дитиобис (сульфосукцинимидилпропионат)), ss – одноцепочные, GA – глутаровый альдегид, Fab – функциональный фрагмент антигенов, BSA – бычий сывороточный альбумин, EA – этаноламин, CDI – карбонилдиимидазол, PGO – синтезированные нейтральные олиго-зонды, PSA – простатический специфический антиген; * слой оксида удален, поверхность с концевыми группами S–H.



Рис. 6. Подготовка поверхности нанопроволочных сенсоров для детектирования вируса гриппа [17]: *1* – APTES-модификация; *2* – обработка глутаровым альдегидом; *3* – функционализация антителами H3N2; *4* – пассивация этаноламином; *5* – индикация вируса гриппа H3N2.

ющих слоев. Оно определяется эффектом экранирования аналита в тестируемых растворах.

ЭКРАНИРУЮЩИЙ ЭФФЕКТ

Анализируемые растворы обладают некоторой ионной силой *I*:

$$I=0.5\Sigma C_i Z_i^2,$$

где C_i — молярные концентрации отдельных ионов [моль/л], Z_i — заряды ионов. В результате заряженный аналит (в том числе закрепленный на сенсорном элементе) будет окружен подвижными противоионами раствора, которые экранируют заряд аналита в пределах длины Дебая λ_D [69, 86]. Поэтому чувствительность сенсора будет определяться концентрацией ионов в растворе и расстоянием от аналита до сенсорного элемента *L*. При значениях *L* больше, чем λ_D , биосенсор не способен обнаружить аналит, т.е. длина Дебая является физическим ограничением для детектирования аналита в растворе.

Зависимость длины Дебая от концентрации ионов в растворах NaCl [87], КСl [88] и фосфатносолевом буферном растворе [53, 81] приведены на рис. 7 и 8. Из приведенных зависимостей понятно, что особенно негативно эффекты экранирования заряда будут проявляться в реальных (100-150 мМ) биологических средах, например, крови $(\lambda_D < 1 \text{ нм})$. Поэтому в большинстве методов индикации используют растворы с низкой ионной силой - от ~1 нМ до 10 мМ [19]. Поскольку расстояние L от сенсорного элемента до аналита определяется суммарной толщиной оксидного слоя на поверхности сенсора, модифицирующего слоя и длиной зондов, уменьшение толщины этих слоев является основной стратегией для снятия дебаевского ограничения (выполнения условия $L < \lambda_D$) и увеличения чувствительности сенсоров в растворах. Так, в [76] показано, что полное удаление оксида и нанесение непосредственно на поверхность кремниевой нанопроволоки с водородными концевыми группами алкильного монослоя с концевыми аминогруппами приводит к увеличению чувствительности и динамического диапазона ДНК-сенсоров на два порядка.

Использование карбонилдиимидазола вместо силанов позволяет уменьшить толщину модифицирующего слоя на поверхности сенсоров до 0.31 нм (длина молекул карбонилдиимидазола)



Рис. 7. Зависимость длины Дебая от концентрации ионов в растворе NaCl [87].



Рис. 8. Зависимость длины Дебая от концентрации ионов в растворе KCl (1) [88] и фосфатно-солевом бу-ферном растворе (2) [53, 81].

[83]. Уменьшения длины зондов достигают при использовании аптомеров — функциональных фрагментов ДНК или РНК [7, 53] или при использовании функциональных фрагментов антигенов [78]. Однако в некоторых случаях физиологическая концентрации соли абсолютно необходима, например, для сохранения биологической активности некоторых белков или для гибридизации ДНК [89]. В этом случае экранирующий эффект может быть снят, например, при использовании импедансной спектроскопии [78].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ литературных данных (в частности, табл. 1, где показаны способы подготовки поверхности кремниевых нанопроволочных биосенсоров) показывает, что предлагаемые подходы позволяют обеспечить высокую (на фемто- и субфемтомольном уровне) чувствительность сенсоров при детектировании аналитов разной природы. В настоящее время нет универсального протокола подготовки поверхности сенсоров даже для детектирования одних и тех же биочастиц и даже на таких общих этапах, как очистка—активация и модификация поверхности. Однако в результате исследований установлены различные особенности/требования для разных этапов подготовки поверхности биосенсоров. Достаточно четко сформулированы основные подходы для достижения ими эффективной высокочувствительной и селективной индикации различных аналитов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (проект № 18-29-02091) и в рамках Государственного задания Роспотребнадзора ГЗ-11/16.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Bergveld P.* // IEEE Trans. Biomed. Eng. 1972. V. 19. P. 342.
- https://doi.org/10.1109/TBME.1972.324137
- 2. *Mu L., Chang Y., Sawtelle S.D. et al.* // IEEE Access. 2015. V. 3. P. 287. https://doi.org/10.1109/ACCESS.2015.2422842
- 3. *Gao N., Zhou W., Jiang X. et al.* // Nano Lett. 2015. V. 15. P. 2143.
 - https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b00133
- Pachauri V., Ingebrandt S. // Essays Biochem. 2016. V. 60. P. 81. https://doi.org/10.1042/EBC20150009
- Zheng G.F., Patolsky F., Cui Y. et al. // Nature Biotechnol. 2005. V. 23. P. 1294. https://doi.org/10.1038/nbt1138
- Kim D., Hee G.L., Jung H., Seong H.K. // Bull. Korean Chem. Soc. 2007. V. 28. P. 783. https://doi.org/10.5012/bkcs.2007.28.5.783
- Maehashi K., Katsura T., Kerman K. et al. // Anal. Chem. 2007. V. 79. P. 782. https://doi.org/10.1021/ac060830g
- Lee M.H., Lee D.H., Jung S.W. et al. // Nanomed. Nanotechnol. Biol. Med. 2010. V. 6. P. 78. https://doi.org/10.1016/j.nano.2009.04.004
- 9. Tian R., Regonda S., Gao J. et al. // Lab Chip. 2011. V. 11. P. 1952. https://doi.org/10.1039/c0lc00605j
- Zhang G.J., Chai K.T., Luo H.Z. et al. // Biosens. Bioelectron. 2012. V. 35. P. 218. https://doi.org/10.1016/j.bios.2012.02.052
- Ivanov Y.D., Pleshakova T.O., Kozlov A.F. et al. // Lab Chip. 2012. V. 12. P. 5104. https://doi.org/10.1039/c2lc40555e
- 12. *Hahm J.-I., Lieber C.M.* // Nano Lett. 2004. V. 4. P. 51. https://doi.org/10.1021/nl034853b
- Gao Z., Agarwal A., Trigg A.D. et al. // Anal. Chem. 2007. V. 79. P. 3291. https://doi.org/10.1021/ac061808q
- 14. Lu N., Gao A., Dai P. et al. // Methods. 2013. V. 63. P. 212.
 - https://doi.org/10.1016/j.ymeth.2013.07.012
- Japaridze A., Vobornik D., Lipiec E. et al. // Macromolecules. 2016. V. 49. P. 643. https://doi.org/10.1021/acs.macromol.5b01827
- Patolsky F., Zheng G., Hayden O., Lieber C.M. // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 2004. V. 101. P. 14017. https://doi.org/10.1073/pnas.0406159101

- Shen F., Tan M., Wang Z. et al. // Environ. Sci. Technol. 2011. V. 45. P. 7473. https://doi.org/10.1021/es1043547
- Patolsky F, Zheng G., Lieber C.M. // Nature Protocols. 2006. V. 1. P. 1711. https://doi.org/10.1038/nprot.2006.227
- Chen K.-I., Li B.-R., Chen Y.-T. // Nano Today. 2011. V. 6. P. 131.
- https://doi.org/10.1016/j.nantod.2011.02.001
- De Smet L.C.P.M., Ullien D., Mescher M., Sudholter E. // Nanowires-Implementations and Applications / Ed. Hashim A. Rijeka: InTech, 2011. P. 267. https://doi.org/10.5772/23861
- 21. Namdari P., Daraee H., Eatemadi A. // Nanoscale Res. Lett. 2016. V. 11. P. 406. https://doi.org/10.1186/s11671-016-1618-z
- 22. *Bergveld P.* // IEEE Trans. Biomed. Eng. 1970. V. BME-17. P. 70.
- https://doi.org/10.1109/TBME.1970.4502688 23. *Molaie M.* // Nanomed. J. 2016. V. 3. P. 69.
- https://doi.org/10.7508/NMJ.2016.02.001
- 24. *Zhang X.G.* Electrochemistry of Silicon and Its Oxide. N.Y.: Kluwer Acad.–Plenum Publ., 2001. 510 p.
- 25. Pike A.R., Lie L.H., Eagling R.A. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2002. V. 41. P. 615. https://doi.org/10.1002/1521-3773(20020215)41:4<615: :AID-ANIE615>3.0.CO;2-Y
- Зайцев В.Н. Комплексообразующие кремнеземы. Синтез, строение привитого слоя и химия поверхности. Харьков: Фолио, 1997. 231 с.
- 27. *Zhuravlev L.T.* // Colloids and Surfaces. A. 2000. V. 173. P. 1.
- https://doi.org/10.1016/S0927-7757(00)00556-2
- 28. Стыскин Е.Л., Ициксон Л.Б., Брауде Е.В. Практическая высокоэффективная жидкостная хроматография. М.: Химия, 1986. 284 с.
- 29. *Тертых В.А., Белякова Л.А.* Химические реакции с участием поверхности кремнезема. Киев: Наук. думка, 1991. 246 с.
- Puppo F., Doucey M.-A., Delaloye J.-F. et al. // IEEE Sensors J. 2016. V. 16. P. 3374. https://doi.org/10.1109/JSEN.2015.2433836
- 31. Szunerits S., Boukherroub R. // Langmuir. 2006. V. 22. P. 1660.
 - https://doi.org/10.1021/la052773c
- 32. Иванов Ю.Д., Плешакова Т.О., Козлов А.Ф. и др. // Автометрия. 2013. Т. 49. № 5. С. 119.
- Lin I-K., Bai H., Wu B.-J. // IEEE Trans. Dev. 2009. V. 22. № 2. P. 321.
- Kern W. // J. Electrochem. Soc. 1990. V. 137. P. 1887. https://doi.org/10.1149/1.2086825
- Суворов А.Л., Богданович Б.Ю., Залужный А.Г. и др. Технологии структур КНИ. М.: МИЭТ, 2004. 407 с.
- 36. *Kern W.* RCA Critical Cleaning Process. MicroTech Systems Inc, 2007. 7 p.
- 37. Тимошенков С.П., Калугин В.В., Прокопьев Е.П. // Микросистемная техника. 2003. № 1. С. 13.
- Naumova O.V., Fomin B.I., Malyarenko N.F., Popov V.P. // J. Nano Res. 2012. V. 18–19. P. 139. doi 10.4028/www.scientific.net/JNanoR.18-19.139
- 39. Williams K.R., Gupta K., Wasilik M. // J. MEMS. 2003. V. 12. P. 761. https://doi.org/10.1109/JMEMS.2003.820936
- 40. Meng X., Zhou A., Wang B. et al. // Nano Micro Lett. 2016. V. 8. P. 388. https://doi.org/10.1007/s40820-016-0100-x

- Han Y., Mayer D., Offenhausser A., Ingebrandt S. // Thin Solid Films. 2006. V. 510. P. 175. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.11.048
- 42. Chauhan A.K., Aswal D.K., Koiry S.P. et al. // Appl. Phys. A. 2008. V. 90. P. 581. https://doi.org/10.1007/s00339-007-4336-7
- 43. *Калугин В.В.* Исследование и разработка процессов подготовки поверхности кремниевых пластин при изготовлении структур кремний на изоляторе: Дис. ... канд. техн. наук: 05.27.06. М.: МИЭТ (ТУ), 2001. 187 с.
- 44. Ануфриев Л.П., Бордусов С.В., Гурский Л.И. и др. Технология интегральной электроники. Минск: Интегралполиграф, 2009. 379 с.
- 45. Chen M.C., Chen H.Y., Lin C.Y. et al. // Sensors. 2012. V. 12. P. 3952. https://doi.org/10.3390/s120403952
- 46. Krumpolec R., Čech J., Jurmanová J. et al. // Surf. Coat. Technol. 2017. V. 309. P. 301. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.11.036
- 47. *Szymanski S.D.* Using Argon Plasma to Remove Fluorine, Organic and Metal Oxide Contamination for Improved Wire Bonding Performance. Nordson MARCH, 2008. 8 p.
- 48. *Steffen H., Schwarz J., Kersten H. et al.* // Thin Solid Films. 1996. V. 283. P. 158. https://doi.org/10.1016/0040-6090(96)08535-5
- 49. Seitz O., Fernandes P.G., Tian R. et al. // J. Mater. Chem. 2011. V. 21. P. 4384. https://doi.org/10.1039/C1JM10132C
- Воронков М.Г., Милешкевич В.П., Южелевский Ю.А. Силоксановая связь. Новосибирск: Наука, 1976. 413 с.
- Aswal D.K., Lenfant S., Guerin D. et al. // Anal. Chim. Acta. 2006. V. 568. P. 84. https://doi.org/10.1016/j.aca.2005.10.027
- 52. Howarter J.A., Youngblood J.P. // Langmuir. 2006. V. 22. P. 11142. https://doi.org/10.1021/la061240g
- 53. Elnathan R., Kwiat M., Pevzner A. et al. // Nano Lett. 2012. V. 12. P. 5245. https://doi.org/10.1021/n1302434w
- 54. Recognition Receptors in Biosensors / Ed. Zourob M. N.Y.: Springer, 2010. 863 p.
- 55. DNA Microarrays for Biomedical Research: Methods and Protocols / Ed. Dufva M. N.Y.: Humana Press, 2009. 304 p.
- 56. Yadav A.R., Sriram R., Carter J.A., Miller B.L. // Mater. Sci. Eng. C. 2014. V. 35. P. 283. https://doi.org/10.1016/j.msec.2013.11.017
- 57. Saengdee P., Chaisriratanakul W., Bunjongpru W. et al. // Biosens. Bioelectron. 2015. V. 67. P. 134. https://doi.org/10.1016/j.bios.2014.07.057
- Bhushan B., Kwak K.J., Gupta S., Lee S.C. // J. R. Soc. Interface. 2009. V. 6. P. 719. https://doi.org/10.1098/rsif.2008.0398
- 59. Okusa H., Kurihara K., Kunitake T. // Langmuir. 1994. V. 10. P. 3577. https://doi.org/10.1021/la00022a034
- Moon J. H., Shin J.W., Kim S.Y., Park J.W. // Langmuir. 1996. V. 12. P. 4621. https://doi.org/10.1021/la9604339
- 61. Silane Coupling Agents / Ed. Plueddemann E.P. N.Y.-London: Plenum Press, 1991. 263 p.

ПОВЕРХНОСТЬ. РЕНТГЕНОВСКИЕ, СИНХРОТРОННЫЕ И НЕЙТРОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ № 4 2020

- Yamada K., Yoshii S., Kumagai S. et al. // Jpn. J. Appl. Phys. 2006. V. 45. P. 4259. https://doi.org/10.1143/JJAP.45.4259
- 63. Silberzan P., Léger L., Ausserré D., Benattar J.J. // Langmuir. 1991. V. 7. P. 1647. https://doi.org/10.1021/la00056a017
- 64. *Krasnoslobodtsev A., Smirnov S. //* Langmuir. 2002. V. 18. P. 3181. https://doi.org/10.1021/la015628h
- Mark S.S., Bergkvist M., Bhatnagar P. et al. // Colloids and Surfaces. B. 2007. V. 57. P. 161. https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2007.01.015
- 66. Vandenberg E. T., Bertilsson L., Liedberg B. // J. Colloid Interface Sci. 1991. V. 147. P. 103. https://doi.org/10.1016/0021-9797(91)90139-Y
- 67. *Kurth D.G., Bein T.* // Langmuir. 1993. V. 9. P. 2965. https://doi.org/10.1021/la00035a039
- De Stefano L., Oliviero G., Amato J. et al. // J. R. Soc. Interface. 2013. V. 10. P. 1. https://doi.org/10.1098/rsif.2013.0160
- 69. Lin M.C., Chu C.J., Tsai L.C. et al. // Nano Lett. 2007. V. 7. P. 3656. https://doi.org/10.1021/n10719170
- 70. Chu C.J., Yeh C.S., Liao C.K. et al. // Nano Lett. 2013. V. 13. P. 2564. https://doi.org/10.1021/nl400645j
- 71. Zhang Y., Chen R., Xu L. et al. // Analyt. Sci. 2015. V. 31. P. 73.
- https://doi.org/10.2116/analsci.31.73
- Ivanov Y.D., Pleshakova T.O., Malsagova K.A. et al. // Sensors and Actuators. B. 2018. V. 261. P. 566. https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.01.153
- Vu X.T., GhoshMoulick R., Eschermann J.F. et al. // Sensors and Actuators. B. 2010. V. 44. P. 354. https://doi.org/10.1016/j.snb.2008.11.048
- 74. *Gao A., Zou N., Dai P. et al.* // ACS Nano Lett. 2013. V. 13. P. 4123.
 - https://doi.org/10.1021/nl401628y
- 75. *Lu N., Gao A., Dai P. et al.* // Small. 2014. V. 10. № 10. P. 2022.

https://doi.org/10.1002/smll.20130299

- 76. Bunimovich Y.L., Shin Y.S., Yeo W.S. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2006. V. 128. № 50. P. 16323. https://doi.org/10.1021/ja065923u
- 77. Li Z., Chen Y., Li X. et al. // Nano Lett. 2004. V. 4. № 2. P. 245. https://doi.org/10.1021/nl034958e
- 78. Cheng S., Hotani K., Hideshima S. et al. // Materials. 2014 V. 7. P. 2490. https://doi.org/10.3390/ma7042490
- 79. Zhu K., Zhang Y., Li Z. et al. // Sensors. 2015. V. 15. P. 19225. https://doi.org/10.3390/s150819225
- Wu C.-C., Pan T.-M., Wu C.-S. et al. // Int. J. Electrochem. Sci. 2012. V. 7. P. 4432.
- Stern E., Wagner R., Sigworth F.J. et al. // Nano Lett. 2007. V. 7. P. 3405. https://doi.org/10.1021/n1071792z
- Dmitrienko E., Naumova O., Fomin B. et al. // Nanomedicine. 2016. V. 11. P. 2073. https://doi.org/10.2217/nnm-2016-0071
- 83. *Razumovitch J., de França K., Kehl F. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2009. V. 113. P. 8383. https://doi.org/10.1021/jp902383m
- 84. Ouyang H., Striemer C.C., Fauchet P.M. // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 88. P. 163108. https://doi.org/10.1063/1.2196069
- 85. Lim S.K., Perrier S., Neto C. // Soft Matter. 2013. V. 9. P. 2598. https://doi.org/10.1039/C3SM27241A
- 86. *Israelachvili J.N.* Intermolecular and Surface Forces. London: Acad. Press, 1991. 450 p.
- 87. *Heitzinger C., Klimeck G.* // J. Comput. Electron. 2007. V. 6. P. 387.
- https://doi.org/10.1007/s10825-006-0139-x
 88. Schoch R.B., Han J., Renaud P. // Rev. Mod. Phys. 2008. V. 80. P. 839.

2008. V. 80. P. 839. https://doi.org/10.1103/RevModPhys.80.839

89. *Curreli M., Zhang R., Ishikawa F.N. et al.* // IEEE Trans. Nanotechnol. 2008. V. 7. P. 651. https://doi.org/10.1109/TNANO.2008.2006165

Preparation of the Surface of Silicon Field Effect Transistors as a Stage of Biosensor Creation: Review

A. M. Nikonov¹, O. V. Naumova², V. M. Generalov^{1, *}, A. S. Safatov^{1, **}, B. I. Fomin²

¹State Research Center of Virology and Biotechnology "Vector" of the Federal Service for Supervision of Consumer Rights Protection and Human Well-being, Novosibirsk region, working village Koltsovo, 630559 Russia

²Rzhanov Institute of Semiconductor Physics, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, 630090 Russia *e-mail: general@vector.nsc.ru

**e-mail: safatov@vector.nsc.ru

The issues of target biomolecule indication using biosensors based on nanowire silicon field effect transistors are considered. The stages of preparation of the surface of nanowires (sensor elements) for effective highly sensitive and selective indication of various analytes are given. The methods of cleaning and activating the surface of silicon nanowires are considered. The "liquid" and "dry" cleaning methods, strategies for modi-fying the surface of sensor elements are described. Particular attention is paid to modification by binding to silane derivatives (silanization) and attachment of linkers. The reasons for the undesirable effect of screening the surface of nanowires when indicating analyte in solutions are described. The basic requirements and strategies at various stages of the sensors surface preparation to improve their parameters are outlined.

Keywords: biochip, field effect transistor, silicon, nanowire, surface, surface cleaning, surface modification, screening effect.

УДК 538.975:539.24:54.03

ВЛИЯНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДОБАВКИ НА ФОРМИРОВАНИЕ СЛОЕВ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО УГЛЕРОДА НА ПОВЕРХНОСТИ ХЛОРИРОВАННОГО ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ МОЩНОГО ИОННОГО ПУЧКА

© 2020 г. В. С. Ковивчак^{а, b, *}

^аОмский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, Омск, 644077 Россия ^bОмский научный центр СО РАН, Омск, 644024 Россия *e-mail: kvs_docent@mail.ru Поступила в редакцию 24.07.2019 г. После доработки 27.08.2019 г. Принята к публикации 27.08.2019 г.

Исследовано влияние каталитических добавок (органических и неорганических соединений различных металлов) в хлорированном поливинилхлориде на формирование углеродных нановолокон на его поверхности при воздействии мощного ионного пучка наносекундной длительности. Установлено, что оптимальным катализатором для хлорированного поливинилхлорида является ферроцен, который обеспечивает рост длинных (до 10 мкм) нановолокон с узким распределением по диаметру и небольшим количеством пор в нижележащем слое полимера. Обнаружен рост углеродных нановолокон на поверхности хлорированного поливинилхлорида, содержащего в качестве каталитической добавки хлорид цинка. Это факт свидетельствует о существовании нового механизма роста углеродных нановолокон на поверхности хлорполимеров в условиях мощного радиационного воздействия.

Ключевые слова: мощный ионный пучок, полимеры, катализаторы, морфология поверхности, углеродные нановолокна.

DOI: 10.31857/S102809602004007X

введение

Перспективным материалом для массового производства недорогих гибких элементов устройств мобильной электроники является наноструктурированный углерод, слои которого формируются непосредственно на гибкой полимерной основе. В качестве такой основы чаще всего используют высокотемпературный (и, соответственно, более дорогой) полимер – полиимид [1], реже – фенольную смолу [2]. При воздействии импульсного лазерного излучения различной длительности (как микросекундного, так и наносекундного диапазона) поверхностный слой полимера трансформируется в слой пористого графена (так называемого лазерно-индуцированного графена), или графеновых волокон [3]. Толщина этого слоя может достигать 30-50 мкм. Такой способ формирования пористого графена не требует вакуумных условий и может быть реализован непосредственно в воздушной среде. В этом случае газообразные продукты термического разложения полимера предохраняют нагретый до высокой температуры образующийся слой графена от окисления, что является существенным преимуществом метода. Однако в качестве недостатков метода можно отметить малый диаметр лазерного пучка и высокую неоднородность распределения энергии по его сечению, приводящую к значительной неоднородности формируемых слоев графена. Изменение степени фокусировки лазерного излучения на поверхности полимера при его обработке позволяет снизить неоднородность формируемых слоев, но полностью не решает проблему [4]. Ранее было обнаружено образование углеродных нановолокон на поверхности промышленного полимера – хлорированного поливинилхлорида (ХПВХ) с каталитической добавкой (различных соединений железа) – при воздействии мощного ионного пучка наносекундной длительности [5-7]. Невысокая стоимость ХПВХ, большая площадь сечения ионного пучка (в ~10⁵ больше площади сечения лазерного излучения), одноимпульсный режим формирования углеродных нановолокон делают такой способ синтеза перспективным для промышленного создания слоев углеродных материалов на полимерной основе. Проведенные исследования позволили определить круг полимерных материалов, на которых возможно формирование слоев углеродных нановолокон под действием мощного ионного пучка [8].

Целью настоящей работы было исследование влияния каталитической добавки на формирование слоев наноструктурированного углерода на поверхности ХПВХ под действием мощного ионного пучка наносекундной длительности. Это необходимо для установления наиболее эффективных каталитических добавок, обеспечивающих рост углеродных нановолокон на поверхности ХПВХ с необходимыми для практического использования параметрами.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве объектов исследования выбраны тонкие слои ХПВХ, содержащие каталитическую добавку. Известно, что рост углеродных нанотрубок, нановолокон при традиционных методах синтеза возможен на наночастицах различных металлов [9–11], но наиболее эффективен в случае железа, кобальта и никеля. Поэтому соелинения этих и ряда других металлов были использованы в качестве каталитической добавки к ХПВХ. Поскольку исследуемые полимерные слои получали из раствора ХПВХ в летучих органических соединениях (прежде всего в тетрагидрофуране, ацетоне), то из многообразия доступных органических и неорганических соединений металлов выбирали те, которые хорошо растворяются в указанных растворителях. Такой подход обеспечивал однородное распределение каталитической добавки по объему полимера. Были использованы следующие соединения металлов: Fe(C₅H₅)₂, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $NiCl_2$, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $CuCl_2 \cdot 6H_2O$, $SnCl_2 \cdot 2H_2O$, $ZnCl_2 \cdot 4H_2O$, $AlCl_3 \cdot 6H_2O$. Выбор соединений обусловлен также различной растворимостью углерода в этих металлах, что позволяет оценить влияние взаимодействия углерода с наночастицами металла на формирование углеродных нановолокон при воздействии мощного ионного пучка на хлорполимеры. Большинство используемых неорганических соединений металлов являются кристаллогидратами или характеризуются высокой гигроскопичностью, что приводит к повышенному образованию пор в поверхностном слое хлорполимера, содержащего такую добавку, при воздействии мощного ионного пучка. Это связано с интенсивным испарением воды при облучении полимера ионным пучком, которое приводит к дополнительному образованию пор в поверхностном слое. Использование в работе соединений с разной степенью гигроскопичности позволяет также оценить влияние образующихся при облучении паров воды на рост углеродных нановолокон. Концентрация добавки,

как правило, не превышала 10% от массы полимера. Для исследования слои полимеров наносили из их разбавленных растворов на подложки из натрий-силикатного стекла, ситалла, монокристаллического кремния. Для получения гладкой поверхности полимера сушку нанесенных слоев проводили в несколько этапов. На первом этапе образцы выдерживали в течение 1 ч при комнатной температуре в замкнутом объеме в присутствии паров растворителя, затем при комнатной температуре на воздухе в течение 24 ч и после этого в течение 2–4 ч на воздухе (или в вакууме) при температуре, как правило, не выше 70°С.

Облучение проводили на ускорителе "Темп" (Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского) протонно-углеродным пучком (30% H⁺ и 70% C⁺) с энергией частиц $E \approx$ ≈ 200 кэВ (длительность импульса облучения $\tau = 60$ нс) в диапазоне плотностей тока пучка 50-150 А/см². Остаточное давление в камере ускорителя составляло 5 \times 10⁻³ Па. В экспериментах варьировали плотность тока пучка ј и число импульсов облучения *n*. Оценочные пробеги ионов пучка в исследуемых полимерах составляют ~0.7 мкм в случае ионов углерода и ~3 мкм в случае протонов. Морфологию поверхности, структуру и состав поверхностных слоев полимера исследовали с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) (микроскоп JSM-6610LV JEOL с энергодисперсионным анализатором Inca-350). На поверхность полимерных слоев, имеющих низкую проводимость, перед исследованием наносили тонкий (~10 нм) слой платины.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

После облучения мощным ионным пучком все образцы ХПВХ с каталитическими добавками визуально можно разделить на три группы: образцы первой группы имеют белую матовую поверхность, второй – темную блестящую поверхность и третьей – черную матовую поверхность. Матовая поверхность образцов полимеров первой группы обусловлена формированием при облучении большого количества пор в поверхностном слое, которые рассеивают падающий свет. Такая морфология характерна для исследуемых полимеров, содержащих в качестве добавки $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $NiCl_2$, $SnCl_2 \cdot 2H_2O$, $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, после облучения мощным ионным пучком с плотностью тока до 150 А/см² (рис. 1). По данным рентгеновского микроанализа локальное содержание металла в облученном поверхностном слое может достигать 0.9 ат. %. Такое воздействие приводит к уменьшению содержания хлора до 13-17 ат. %. Образование углеродных нановолокон не наблюдается. При использовании в качестве добавки SnCl₂ · 2H₂O на


Рис. 1. РЭМ-изображение поверхности ХПВХ с добавкой нитрата никеля (а) и хлорида олова (б) после воздействия мощного ионного пучка с j = 150 A/cm² и n = 1.

поверхности формируются частицы наноразмерного диапазона и выступы (рис. 1б). Темная блестяшая поверхность наблюдается у облученных полимеров, содержащих в качестве добавок Co(NO₃)₂ · 6H₂O и Fe(NO₃)₃ · 9H₂O (при малых плотностях тока ионного пучка), и включает локальные участки с незначительным количеством углеродных нановолокон. По данным рентгеновского микроанализа наряду с уменьшением содержания хлора в поверхностном слое наблюдается увеличение содержания углерода, что и обуславливает темный цвет облученной поверхности. Черная матовая поверхность облученных образцов третьей группы полимеров с добавками $Fe(C_5H_5)_2$, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, $CuCl_2 \cdot 6H_2O$, ZnCl₂ · 4H₂O связана с наличием на ней углеродных нановолокон. Наиболее длинные волокна (до ~10 мкм) с узким распределением по диаметру (рис. 2) формируются при использовании в качестве катализатора ферроцена ($Fe(C_5H_5)_2$). В случае применения хлоридов железа, кобальта или цинка на поверхности образуются менее длинные (~1-2 мкм) нановолокна с более широким рас-





Рис. 2. РЭМ-изображение поверхности ХПВХ (с добавкой ферроцена) после воздействия мощного ионного пучка с $j = 150 \text{ A/cm}^2$ и n = 1 (а) и распределение образующихся углеродных нановолокон по диаметру (б).

пределением по диаметру. Поверхностный слой содержит большое количество пор, образование которых связано с испарением воды при разложении этих соединений под действием ионного пучка. Известно, что наночастицы железа и кобальта являются хорошим катализатором роста углеродных нанотрубок и нановолокон. Рост нанотрубок и нановолокон возможен и на наночастицах меди (с более низкой эффективностью), но невозможен на наночастицах цинка из-за крайне малой растворимости углерода в цинке [11]. Однако в случае воздействия мощного ионного пучка на хлорполимер с добавками хлорида меди или хлорида цинка наблюдается образование углеродных нановолокон (рис. 3, 4). По данным спектроскопии комбинационного рассеяния и высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии сформированные таким способом углеродные нановолокна имеют аморфную структуру [7]. С точки зрения существующих механизмов роста углеродных нановолокон из полимерных материалов невозможно объяснить





Рис. 3. РЭМ-изображение поверхности ХПВХ (с добавкой хлорида меди) после воздействия мощного ионного пучка с $j = 150 \text{ A/cm}^2$ и n = 1 (а) и распределение образующихся углеродных нановолокон по диаметру (б).

рост волокон на поверхности ХПВХ, содержащего хлорид цинка, при импульсном ионном облучении. Это свидетельствует о том, что взаимодействие углеродсодержащих продуктов разложения полимеров или углеродсодержащего твердого остатка с наночастицами катализатора не является основным процессом, ответственным за рост углеродных нановолокон при облучении полимеров мощным ионным пучком. Известно, что хлориды цинка, меди, железа, как и хлорид алюминия, являются для хлорполимеров катализаторами процесса дегридрохлорирования [12]. И, вероятно, этот процесс играет важную роль в росте углеродных нановолокон при ионном воздействии. В то же время наиболее эффективным катализатором процесса дегидрохлорирования хлорполимеров является хлорид алюминия. Однако в используемом диапазоне плотностей тока пучка не обнаружены углеродные нановолокна на поверхности хлорполимеров, содержащих каталитическую добавку хлорида алюминия. Столь разное





Рис. 4. РЭМ-изображение поверхности XПВХ (с добавкой хлорида цинка) после воздействия мощного ионного пучка с $j = 150 \text{ A/cm}^2$ и n = 1 (а) и распределение образующихся углеродных нановолокон по диаметру (б).

влияние катализаторов процесса дегидрохлорирования хлорполимеров на рост углеродных нановолокон при воздействии мощного ионного пучка на сегодняшний день не имеет объяснения. Для конкретизации механизмов роста углеродных нановолокон требуются дополнительные исследования.

Исследование геометрических размеров, формируемых углеродных нановолокон, распределение их по диаметру показало, что волокна, полученные при использовании в качестве катализатора хлоридов железа, кобальта, цинка и меди, характеризуются небольшой длиной (до ~1–2 мкм) и более широким распределением по размерам по сравнению с ферроценом (~1.6–2.1 раза). Наиболее длинные волокна, характеризующиеся узким распределением по диаметру, формируются при использовании ферроцена в качестве добавки к ХПВХ. В этом случае при облучении с плотностью тока 150 А/см² диаметр почти 40% волокон составляет 70-80 нм, что является хорошим показателем для практического использования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что оптимальным катализатором для XПВХ является ферроцен, который обеспечивает рост длинных нановолокон с узким распределением по диаметру и небольшим количеством пор в нижележащем слое полимера. Обнаруженный рост углеродных нановолокон на поверхности XПВХ, содержащего хлорид цинка, не может быть корректно объяснен с точки зрения существующих механизмов роста и свидетельствует о существовании нового механизма роста углеродных нановолокон на поверхности хлорполимеров в условиях мощного радиационного воздействия.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования Омского регионального центра коллективного пользования СО РАН по государственному заданию Омского научного центра СО РАН в соответствии с Программой ФНИ ГАН на 2013–2020 гг. (№ госрегистрации проекта в системе ЕГИСУ НИОКТР АААА-А17-117041210227-8).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

 Lin J., Peng Z., Liu Y., Ruiz-Zepeda F., Ye R., Samuel Errol L.G., Yacaman M.J., Yakobson B.I., Tour J.M. // Nature Commun. 2014. V. 5. P. 5714. https://doi.org/10.1038/ncomms6714

- Zhang Z., Song M., Hao J., Wu K., Li C., Hu C. // Carbon. 2018. V. 127. P. 287. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.11.014
- Duy L.X., Peng Z., Li Y., Zhang J., Ji Y., Tour J.M. // Carbon. 2018. V. 126. P. 472. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.10.036
- Chyan Y., Ye R., Li Y., Singh S. P., Arnusch C., Tour J.M. // ACS Nano. 2018. https://doi.org/10.1021/acsnano.7b08539
- 5. Ковивчак В.С., Кряжев Ю.Г., Запевалова Е.С. // Письма в ЖТФ. 2016. Т. 42. Вып. 3. С. 84. https://doi.org/10.1134/S1063785016020103
- Ковивчак В.С., Кряжев Ю.Г., Запевалова Е.С., Лихолобов В.А. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2016. № 4. С. 61. https://doi.org/10.7868/S0207352816040089
- Kovivchak V.S., Kryazhev Yu.G., Trenikhin M.V., Arbuzov A.B., Zapevalova E.S., Likholobov V.A. // Appl. Surf. Sci. 2018. V. 448. P. 642. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.04.093
- 8. *Ковивчак В.С.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2019. № 7. С. 69. https://doi.org/10.1134/S0207352819070084
- 9. Yazyev O.V., Pasquarello A. // Phys. Rev. Lett. 2008. V. 100. P. 156102. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.156102
- Wirth C.T., Hofmann S., Robertson J. // Diamond Related Mater. 2009. V. 18. P. 940. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2009.01.030
- 11. Deck C.P., Vecchio K. // Carbon. 2006. V. 44. P. 267. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.07.023
- Xu R.R., Song L.X., Teng Y., Xia J. // Thermochim. Acta. 2013. V. 565. P. 205. https://doi.org/10.1016/j.tca.2013.05.009

Effect of a Catalytic Additive on the Formation of Nanostructured Carbon Layers on the Surface of Chlorinated Polyvinylchloride under Irradiation with High Power Ion Beam

V. S. Kovivchak^{1, 2, *}

¹Dostoevsky Omsk State University, Omsk, 644077 Russia ²Omsk Scientific Center SB RAS, Omsk, 644024 Russia *e-mail: kvs docent@mail.ru

The effect of catalytic additives (organic and inorganic compounds of various metals) in chlorinated polyvinylchloride on the formation of carbon nanofibers on its surface under irradiation with high power ion beam of nanosecond duration has been studied. The optimal catalyst for chlorinated polyvinylchloride is found to be ferrocene, which ensures the growth of long (up to $10 \,\mu$ m) nanofibers with a narrow diameter distribution and a small number of pores in the surface layer of the polymer. The growth of carbon nanofibers on the surface of chlorinated polyvinylchloride containing zinc chloride as a catalytic additive has been detected. This indicates the existence of a new mechanism for the growth of carbon nanofibers on the surface of chloropolymers under strong radiation exposure.

Keywords: high-power ion beam, polymers, catalysts, surface morphology, carbon nanofibers.

ПОВЕРХНОСТЬ. РЕНТГЕНОВСКИЕ, СИНХРОТРОННЫЕ И НЕЙТРОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ, 2020, № 4, с. 40–48

УДК 537.534.539.12.04

СТОЙКОСТЬ К ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМУ ОКИСЛЕНИЮ МНОГОСЛОЙНЫХ ПОКРЫТИЙ ZrN/SiN_x и CrN/SiN_x, СФОРМИРОВАННЫХ МАГНЕТРОННЫМ РАСПЫЛЕНИЕМ

© 2020 г. И. А. Солодухин^{*a*, *}, Г. Абади^{*b*, **}, В. В. Углов^{*a*, *c*, ***, С. В. Злоцкий^{*a*, ***}, А. А. Малашевич^{*a*, ***}}

^аБелорусский государственный университет, Минск, 220030 Беларусь ^bPprime Institute, University of Poitiers, Poitiers, 186000 France ^cЮжно-Уральский государственный университет, Челябинск, 454080 Россия *e-mail: solodukhin@bsu.by **e-mail: Gregory.Abadias@univ-poitiers.fr ***e-mail: Uglov@bsu.by Поступила в редакцию 27.07.2019 г. После доработки 30.08.2019 г. Принята к публикации 30.08.2019 г.

Многослойные покрытия ZrN/SiN_x и CrN/SiN_x были сформированы методом магнетронного осаждения последовательным распылением мишеней Zr (Cr) и Si₃N₄ при варьировании толщины индивидуального слоя от 2 до 10 нм при температуре подложки 300°C (система ZrN/SiN_x) и 450°C (система CrN/SiN_x). Методом рентгеновской дифрактометрии было выявлено, что многослойные покрытия ZrN/SiN_x и CrN/SiN_x состоят из нанокристаллических слоев ZrN (CrN) с преимущественной ориентацией (002) и аморфных слоев SiN_x. Параметр решетки фазы нитрида металла для пленок ZrN/SiN_x и CrN/SiN_x больше, чем для слоев мононитридов ZrN и CrN. В случае пленок ZrN/SiN_x он увеличивается при уменьшении отношения толщины индивидуального слоя ZrN к толщине индивидуального слоя SiN_x, что может быть связано с ростом сжимающих напряжений. Как показали рентгеноспектральный микроанализ состава пленки и растровая электронная микроскопия поверхности, многослойные покрытия ZrN/SiN_x и CrN/SiN_x обладают большей стойкостью к высокотемпературному окислению (в интервале температур 400–950°C) по сравнению с покрытиями ZrN и CrN. В случае системы ZrN/SiN_x эта стойкость повышается при уменьшении отношения толщины индивидуального слоя ZrN к толщине индивидуального слоя SiN_x, однако указанный фактор не является предопределяющим для системы CrN/SiN_x. В целом, покрытия CrN/SiN_x более стабильны в условиях высокотемпературного окисления, чем покрытия ZrN/SiN_x.

Ключевые слова: многослойные покрытия, нитрид переходного металла, отжиг на воздухе, стойкость к окислению. DOI: 10.31857/S1028096020040123

введение

Пленки на основе нитридов переходных металлов (ПМ), такие как TiN, CrN, ZrN и др., получили широкое распространение в качестве твердых защитных покрытий. Одним из важнейших свойств этих покрытий для их практического применения во многих областях промышленности является стойкость к воздействию агрессивных сред, в частности, к высокотемпературному окислению, воздействию химически агрессивных сред (например, растворов солей или кислот), а также ионному облучению. В таких условиях мононитридные пленки зачастую уже перестают выполнять свою защитную функцию. Так, они интенсивно окисляются при достижении температуры 550°С и выше [1, 2].

Повышению стойкости покрытий к окислению способствует добавление как металлических компонент (Al, Zr, Ta и др.) [1, 3–6], так и неметаллических элементов, таких как С или Si [2, 7–11].

Другим вариантом, способствующим повышению стойкости к высокотемпературному окислению (наряду с улучшением механических свойств), является создание многослойных пленочных структур [5, 12–15]. Одной их особенностей данного подхода является возможность получения уникальных механических свойств, отличных от свойств покрытий, представляющих собой один слой. Так, авторы работы [16] пока-

зали, что в случае многослойных покрытий CrN/AlN образование и движение дислокаций не является определяющим фактором пластической деформации. Наблюдаемая пластическая деформация главным образом обусловлена вращением нанокристаллитов и зернограничным проскальзыванием для кристаллитов большего размера. Такой неупругий эффект способствует предотвращению либо ослаблению деформации и трещинообразования, что делает многослойную структуру CrN/AlN перспективной в качестве защитного покрытия, в том числе, для подложек из пластичной стали. В работах [17, 18] отмечается, что многослойные покрытия CrVN/TiN и AlCrN/TiVN характеризуются большей износостойкостью по сравнению с покрытиями CrVN и TiN или AlCrN и TiVN. При этом в случае пленки AlCrN/TiVN слои AlCrN эффективно подавляют диффузию кислорода в пленку при высокотемпературном отжиге, что препятствует окислению ванадия [18].

Как показывают исследования, важным фактором, оказывающим влияние на физико-механические свойства многослойных покрытий, является степень взаимодиффузии компонент отдельных монослоев через границу раздела между слоями. Так, отмечается большое отличие свойств многослойных систем ПМ1/ПМ2 от систем М₁/М₂ [19, 20]. Еще меньшее взаимопроникновение компонент характерно для многослойных покрытий, где слои нитридов переходных металлов чередуются со слоями SiN_x, что обусловлено взаимной нерастворимостью этих двух фаз [14, 21, 22]. За счет этого возможно достижение высокой термической стабильности многослойной структуры. Помимо этого, наличие большого количества границ раздела между слоями подавляет формирование столбчатой структуры покрытия [21], что, в свою очередь, препятствует образованию сплошных пор. Указанные выше факторы позволяют рассматривать такие многослойные покрытия в качестве перспективных материалов для применения в условиях высокотемпературной коррозии. Однако, до настоящего времени вопрос окислительной стойкости таких покрытий недостаточно изучен.

В данной работе проводится сравнительный анализ стабильности многослойных покрытий ZrN/SiN_x и CrN/SiN_x с различным соотношением толщин индивидуальных слоев при отжиге на воздухе.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Пленки мононитридов ZrN, CrN, Si₃N₄, как и многослойные пленки ZrN/SiN_x и CrN/SiN_x, были сформированы методом реактивного магнетронного распыления в высоковакуумной камере

(начальное давление $<10^{-5}$ Па), оборудованной тремя конфокальными мишенями и криогенным насосом [23]. Покрытия осаждались на подложки Si с тонким поверхностным слоем SiO₂ толщиной 10 нм (для предотвращения диффузии компонент покрытия в подложку). С целью проведения элементного анализа пленок в исходном состоянии мононитриды ZrN, CrN, Si₃N₄ осаждались также на подложки углерода. В ходе осаждения к подложке прикладывалось постоянное напряжение смещения, равное –60 В, при этом подложка вращалась со скоростью 15 об./мин для обеспечения равномерной скорости осаждения по всей площади подложки.

Мишени Zr (99.2% чистоты), Cr (99.95% чистоты) и Si₃N₄ (99.99% чистоты) диаметром 7.62 см, расположенные на расстоянии 18 см от держателя подложки, распылялись плазмой $Ar + N_2$ в режиме постоянной мощности. Мишени Zr и Cr были задействованы в конфигурации несбалансированного магнетронного распыления с использованием источника постоянного тока, в то время как для мишени Si₃N₄ использовался высокочастотный источник в режиме сбалансированного магнетронного распыления. Рабочее давление в камере составляло 0.20 Па при осаждении слоев ZrN и CrN и 0.22 Па для слоев SiN_x (табл. 1), при этом измерения проводились емкостным датчиком Baratron[®]. На основе проведенных ранее экспериментов [24, 25] оптимизировалось отношение плотностей потоков газов Ar/N₂ в камеру с целью получения близкого к стехиометрическому содержания азота в составе покрытия. Парциальное давление N2 контролировалось в ходе осаждения с помощью масс-спектрометра MKS Microvision.

Рост пленок мононитридов ZrN и многослойных пленок ZrN/SiN_x осуществлялся при температуре подложки 300°С, в то время как для пленок мононитридов CrN и многослойных пленок CrN/SiN_x температура подложки составляла 450°С. Пленки Si₃N₄ были получены при обеих температурах.

В случае многослойных пленок периодический рост слоев контролировался управляемыми с компьютера пневматическими затворами, расположенными на расстоянии 2 см от каждой из мишеней. При этом осаждение начиналось со слоя ZrN (CrN). Более детальное описание процедуры и особенностей формирования многослойных покрытий дано в работе [22]. В табл. 1 приведены условия осаждения покрытий мононитридов, те же самые условия были использованы при формировании отдельных слоев структур ZrN/SiN_x и CrN/SiN_x, за исключением времени осаждения, которое подбиралось для получения необходимых толщин слоев. Суммарная толщина

Пленка	$T_{\rm oc}$,°C	Zr Мощ- ность, Вт	Сг Мощ- ность, Вт	Si ₃ N ₄ Мощ- ность, Вт	Рабочее давление, Па	Давление азота, Па	Толщина пленки, нм	Zr, ат. %	Сг, ат. %	Si, ат. %	N, ат. %
ZrN	300	300	-	-	0.20	4.6×10^{-3}	249	46.6	-	-	53.4
CrN	450	_	200	_	0.20	6.3×10^{-2}	259	_	54.6	—	45.4
Si_3N_4	300	—	—	176	0.22	2.4×10^{-2}	287	_	—	43.3	56.7

Таблица 1. Параметры осаждения и состав покрытий мононитридов ZrN, CrN и Si $_3N_4$

пленок всех типов составляла около 300 нм. Соотношение толщин отдельных слоев в многослойных пленках ZrN/SiN_x составляло: 2 нм/5 нм, 5 нм/5 нм, 5 нм/10 нм, 10 нм/10 нм, 10 нм/5 нм. Для пленок CrN/SiN_x – 2 нм/5 нм, 5 нм/5 нм, 5 нм/10 нм, 10 нм/5 нм.

Элементный состав осажденных пленок, а также пленок, подвергнутых отжигу на воздухе, определялся методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА). РСМА проводился с использованием спектрометра Oxford Instruments, сопряженного с растровым электронным микроскопом (РЭМ) JEOL 7001F-TTLS. Спектры РСМА были получены при напряжении 10 кВ и токе зонда 10 нА. В случае пленок Si₃N₄, отличающихся меньшей плотностью, использовались напряжение 5 кВ и ток зонда 5 нА. Пониженные значения напряжения и тока зонда выбирались с целью исключения вклада подложки (сигнал элемента подложки практически не превышал уровня фона). Количественные расчеты производились с использованием программного обеспечения INCA Energy+. При использовании этого же микроскопа анализировали топографию поверхности пленок после отжига на воздухе.

Для анализа структурно-фазового состояния пленок применялся рентгеноструктурный анализ (PCA). РСА проводился с помощью дифрактометра D8 Bruker, действующего в конфигурации Брэгга-Брентано с использованием излучения CuK_{α} (длина волны 0.15418 нм, детектор Lynx Eye).

Отжиг образцов на воздухе осуществлялся последовательно при различных температурах в интервале 400—950°С. Процесс окисления анализировался путем проведения эксперимента *in situ*. Образцы размещались на предметном столике, снабженном резистивным нагревателем и помещенном в дифрактометр Bruker D8. Столик представлял собой изготовленный из AlN держатель образца и полусферический графитовый купол, подвергаемый воздушному обдуву. Время съемки в ходе изотермического отжига при каждой из температур составляло 40—60 мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структурно-фазовый состав исходных многослойных пленок ZrN/SiN_x и CrN/SiN_x

Элементный состав отдельных слоев в многослойных системах соответствует составу пленок мононитридов ZrN, CrN и Si₃N₄, приведенному в табл. 1. При исследовании методом PCMA покрытий, осажденных на подложки Si, регистрировался кислород (в пределах 1.5–2.0 ат. %), что может быть обусловлено наличием тонкого оксидного слоя как на поверхности пленки, так и слоя SiO₂ толщиной 10 нм на поверхности подложки.

Как было показано методом просвечивающей электронной микроскопии в работе [22], в результате последовательного осаждения отдельных слоев ZrN и SiN_x имеет место образование сплошных слоев с плоскопараллельными и четко различимыми границами. При этом даже тонкие слои толщиной 1 нм были достаточно четко различимы, что наглядно демонстрирует отсутствие перемешивания слоев ZrN и SiN_x между собой.

На рис. 1, 2 приведены фрагменты рентгенограмм для многослойных пленок ZrN/SiN_x и CrN/SiN_x . В приведенном интервале углов присутствуют два наиболее интенсивных пика кубической фазы ZrN (111) и (200) и лишь один пик кубической фазы CrN (200). Следует отметить, что во всем исследованном интервале углов отражения ($2\theta = 20^\circ - 65^\circ$) не регистрировалось других линий, за исключением мононитрида ZrN, для которого фиксировался слабый рефлекс, соответствующий углу 20, равному 56.38° (линия (220)). Поэтому, судить об эволюции структурного состояния фазы ZrN оказывается возможным лишь по линиям (111) и (200), а фазы CrN – по линии (200).

Из рис. 1 следует, что при добавлении промежуточного слоя SiN_x между слоями ZrN в них происходит переход от преимущественной ориентации (111) кристаллитов нитрида циркония к ориентации (200). При достижении соотношения толщин слоев ZrN и SiN_x, равного 5 нм/5 нм, наблюдается увеличение полной ширины на полувысоте максимума дифракционного пика, а также уменьшение его интенсивности. При соотно-

ПОВЕРХНОСТЬ. РЕНТГЕНОВСКИЕ, СИНХРОТРОННЫЕ И НЕЙТРОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ





Рис. 1. Рентгенограммы покрытий мононитрида ZrN и многослойных покрытий ZrN/SiN_x с различным отношением толщины слоя ZrN к толщине слоя SiN_x в исходном состоянии.

шении толщин 2 нм/5 нм пленка становится практически рентгеноаморфной.

Наблюдаемая эволюция пиков (111) и (200) фазы ZrN для многослойных пленок может быть связана со следующими изменениями их структуры. Для пленок ZrN/SiN_x добавление слоя SiN_x приводит к подавлению столбчатого роста зерен фазы ZrN с преимущественной ориентацией (111) и заметному увеличению параметра решетки по сравнению с пленкой мононитрида ZrN (табл. 2). Рост параметра решетки (как правило) сопровождается ростом сжимающих напряжений. В нашем

Таблица 2. Значение параметра решетки фазы нитрида переходного металла: ZrN, либо CrN, в зависимости от вида покрытия

<u> </u>							
Вид покрытия	Параметр решетки <i>a</i> , Å						
Мононитриды							
ZrN	4.590						
CrN	4.133						
Многослойные по	окрытия ZrN/SiN _x						
ZrN/SiN _x (10 нм/5 нм)	4.611						
ZrN/SiN _x (10 нм/10 нм)	4.613						
ZrN/SiN _x (5 нм/5 нм)	4.628						
ZrN/SiN _x (5 нм/10 нм)	4.629						
ZrN/SiN _x (2 нм/5 нм)	_						
Многослойные по	окрытия CrN/SiN _x						
CrN/SiN _x (10 нм/5 нм)	4.159						
CrN/SiN _x (5 нм/5 нм)	4.162						
CrN/SiN _x (5 нм/10 нм)	4.159						
CrN/SiN _x (2 нм/5 нм)	_						



Рис. 2. Рентгенограммы покрытий мононитрида CrN и многослойных покрытий CrN/SiN_x с различным отношением толщины слоя CrN к толщине слоя SiN_x в исходном состоянии.

случае, наибольшее увеличение параметра решетки фазы ZrN для многослойных покрытий ZrN/SiN_x происходит при уменьшении толщины слоя ZrN до 5 нм и менее. Как отмечалось, при этом имеет место увеличение полной ширины на полувысоте максимума дифракционного пика: от 1.6° для соотношения толщины слоя ZrN к толщине слоя SiN_x, равного 10 нм/5 нм, до 3.1° для случая 5 нм/5 нм. Последний факт может свидетельствовать о существенном уменьшении размера кристаллитов в слоях ZrN по мере уменьшения их толщины.

Как уже отмечалось, для покрытия мононитрида CrN регистрируется только дифракционный максимум, соответствующий линии (200). Для многослойных покрытий CrN/SiN, также наблюдается только один пик (рис. 2). При этом значение параметра решетки фазы CrN для многослойных покрытий также существенно больше, чем для пленки мононитрида CrN (табл. 2). Как и в случае пленок ZrN/SiN_x, имеет место уширение дифракционного пика по мере уменьшения отношения толщины слоя CrN к толщине слоя SiN_x, что может свидетельствовать об уменьшении размера кристаллитов. Однако, угловое положение дифракционного пика существенно не изменяется. Последнее означает, что для рассмотренных соотношений толщин отдельных слоев величина сжимающих напряжений остается на одном уровне.

Таким образом, основными закономерностями изменения структуры фазы ZrN и CrN в многослойных пленках ZrN/SiN, и CrN/SiN, являются:

1) наличие преимущественной ориентации (200);

2) превышение значения параметра решетки по сравнению с параметром решетки для покры-



Рис. 3. Рентгенограммы подвергнутых отжигу на воздухе в интервале температур 400–950°С покрытий мононитрида ZrN (а) и многослойных покрытий ZrN/SiN_x с различным отношением толщины слоя ZrN к толщине слоя SiN_x: 5 нм/5 нм (б), 5 нм/10 нм (в), 2 нм/5 нм (г).

тий мононитридов ZrN и CrN, что указывает на наличие сжимающих напряжений;

 уменьшение размеров кристаллитов при уменьшении толщины слоя ZrN (либо CrN) при постоянной толщине слоя SiN_x;

4) многослойные пленки ZrN/SiN_x (либо CrN/SiN_x) становятся рентгеноаморфными (как и в случае пленки мононитрида Si_3N_4) при уменьшении толщины слоя ZrN (либо CrN) до 2 нм.

Стойкость к окислению многослойных пленок ZrN/SiN, и CrN/SiN, при отжиге на воздухе

Результаты РСА пленок мононитридов ZrN и CrN в сравнении с многослойными пленками ZrN/SiN_x и CrN/SiN_x в ходе отжига на воздухе в интервале температур 400–950°С представлены на рис. 3, 4. Из рисунков видно, что окисление пленки ZrN начинается уже при достижении температуры 550°С, и при температуре 700°С дифракционный максимум, соответствующий фазе нитрида циркония, не регистрируется, зато про-

являются пики оксидов m-ZrO₂ и t-ZrO₂ (рис. 3а). В то же время, пленка CrN начинает окисляться при температуре 700°С, и исчезновение пика фазы CrN происходит при температуре 860°С (рис. 4а). При этом появляются пики оксида $t-Cr_2O_3$.

Окисление многослойных структур ZrN/SiN_r начинается при температурах 860-950°С (рис. 3б, Зв), и пик оксидной фазы t-ZrO₂ начинает заметно проявляться только при 950°С. Для покрытия с отношением толщины слоя ZrN к толщине слоя SiN_x, равном 5 нм/5 нм, пик фазы ZrN исчезает лишь при температуре 950°С (рис. 36). По мере уменьшения отношения толщины слоя ZrN к толщине слоя SiN_x стойкость пленки к окислению возрастает, т.е. для покрытий ZrN/SiN, (5 нм/10 нм) пик фазы нитрида циркония регистрируется вплоть до температуры 950°С (рис. 3в). Примечательным является тот факт, что пленка ZrN/SiN_x (2 нм/5 нм), являясь рентгеноаморфной в исходном состоянии, остается таковой и после отжига. При этом оксидные фазы в ее со-



Рис. 4. Рентгенограммы подвергнутых отжигу на воздухе в интервале температур 400–950°С покрытий мононитрида CrN (а) и многослойных покрытий CrN/SiN_x с различным отношением толщины слоя CrN к толщине слоя SiN_x : 5 нм/5 нм (б), 5 нм/10 нм (в), 2 нм/5 нм (г).

ставе не обнаруживаются. Последний факт может быть связан с тем, что при той же самой суммарной толщине (~300 нм) данная пленка состоит из большего количества индивидуальных слоев. Это может способствовать повышению ее стабильности при окислении за счет увеличения плотности границ между слоями, что служит фактором, препятствующим диффузии кислорода вглубь пленки. Близкое к аморфному состояние слоев ZrN в данной пленке, связанное с крайне малым размером зерен, также способствует подавлению диффузии кислорода вдоль границ зерен.

Анализ стойкости к окислению многослойных покрытий CrN/SiN_x в ходе отжига на воздухе в интервале температур 400—950°С (рис. 4) свидетельствует об их существенно более высокой стабильности по сравнению с многослойными покрытиями ZrN/SiN_x . Для всех рассматриваемых отношений толщин слоя CrN к толщине слоя SiN_x , а именно, 5 нм/5 нм, 5 нм/10 нм, 2 нм/5 нм, методом PCA не обнаруживается появления оксидной фазы, и вплоть до температуры 950°С пик фазы CrN практически сохраняет свою интенсив-

ность (рис. 46, 4в). Структура многослойной пленки CrN/SiN_x с отношением толщин индивидуальных слоев 2 нм/5 нм остается рентгеноаморфной при всех температурах отжига (рис. 4г), как и в случае системы ZrN/SiN_x (рис. 3г).

Анализ содержания элементов в составе пленок мононитридов ZrN, CrN и многослойных пленок ZrN/SiN_x и CrN/SiN_x после отжига на воздухе представлен в табл. 3. Из таблицы следует, что, в случае системы ZrN/SiN_x наибольшей стойкостью к высокотемпературному окислению обладает пленка с отношением толщины слоя ZrN к толщине слоя SiN_x, равном 2 нм/5 нм. Среднее по всей толщине пленки содержание азота для этой пленки после отжига составляет 33.1 ат. %, что значительно выше по сравнению с другими многослойными покрытиями ZrN/SiN_x. Следует отметить, что в табл. 3 приводится интегральное содержание элементов, соответствующее всей толщине покрытия. В связи с этим, полученные данные позволяют проводить прежде всего относительное сравнение стойкости к окислению многослойных пленок двух систем -

 ZrN/SiN_x и CrN/SiN_x – с одинаковыми соотношениями толщин индивидуальных слоев.

Обращает на себя внимание факт значительно меньшего содержания кислорода в многослойных пленках CrN/SiN_x, подвергнутых отжигу на воздухе (табл. 3). В отличие от пленки мононитрида CrN, окислившейся полностью, в многослойных пленках CrN/SiN_r содержание кислорола после проведения процедуры отжига составляет 14-19 ат. %. Следует отметить, что в отличие от системы ZrN/SiN_x, для пленок CrN/SiN_x с соотношениями толщин индивидуальных слоев CrN к SiN_x, равным 10 нм/5 нм, 5 нм/5 нм, 5 нм/10 нм, 2 нм/5 нм, степень окисления существенно не изменяется при варьировании указанного соотношения толщин. Тем не менее, наименьшее содержание кислорода в пленке CrN/SiN_x с соотношением толщин индивидуальных слоев CrN к SiN_x, равным 10 нм/5 нм, связано, по-видимому, с превалирующей ролью оксида хрома как пассивируюшей пленки в условиях высокотемпературного отжига. В этом наблюдается явное отличие системы CrN/SiN_x от системы ZrN/SiN_x , для которой преобладание отношения толщины слоя SiN_x к толщине слоя ZrN является фактором, способствующим повышению стойкости покрытия к высокотемпературному окислению.

На рис. 5–7 показана топография поверхности пленок мононитридов ZrN, CrN и Si₃N₄ (рис. 5), а также многослойных покрытий ZrN/SiN_x (рис. 6) и CrN/SiN_x (рис. 7), подвергнутых процедуре отжига в интервале температур 400–950°С. Сразу обращает на себя внимание факт высокой степени повреждения в ходе отжига покрытий мононитридов ZrN и CrN (рис. 5а, 5б). В первом случае наблюдается высокая плотность очагов коррозии, приводящих к вспучиванию покрытия (рис. 5а). Во втором случае происходит интенсивное растрескивание и отшелушивание покрытия (рис. 5б). Интенсивное отслаивание в результате отжига наблюдается и для пленок Si₃N₄ (рис. 5в).

Таблица 3. Результаты элементного анализа покрытий мононитридов ZrN, CrN и SiN_x, а также многослойных покрытий ZrN/SiN_x и CrN/SiN_x после отжига на воздухе в интервале температур 400–950°C

Плонию	Zr,	Cr	Si	Ν	0
Пленка	ат. %	ат. %	ат. %	ат. %	ат. %
Мон	онитр	иды			
ZrN	27.8	-	—	-	72.2
CrN	-	37.3	_	_	62.7
Si ₃ N ₄	-	—	32.0	40.0	28.0
Многослойные	покри	ытия 2	ZrN/Si	N _x	
ZrN/SiN _x (10 нм/5 нм)	17.4	—	14.0	1.0	67.6
ZrN/SiN _x (5 нм/5 нм)	12.0	—	20.1	3.6	64.3
ZrN/SiN _x (5 нм/10 нм)	10.4	—	25.7	17.8	46.1
ZrN/SiN _x (2 нм/5 нм)	9.1	—	30.3	33.1	27.5
Многослойные	покри	ытия (CrN/Si	N _x	
CrN/SiN _x (10 нм/5 нм)	—	32.6	13.8	39.3	14.3
CrN/SiN _x (5 нм/5 нм)	—	20.2	21.2	41.0	17.6
CrN/SiN _x (5 нм/10 нм)	—	13.1	26.0	43.7	17.2
CrN/SiN _x (2 нм/5 нм)	—	12.2	28.5	40.2	19.1
		•	•	•	•

Для покрытий ZrN/SiN_x степень повреждения поверхности высокотемпературной коррозией заметно уменьшается по мере уменьшения отношения толщины слоя ZrN к толщине слоя SiN_x (рис. 6а–6в).

В случае пленок CrN/SiN_x для всех соотношений толщин имеет место возникновение точечных очагов высокотемпературной коррозии (рис. 7а–7в). Однако, эти очаги в большинстве своем не перерастают в комплексы, следствием чего является отсутствие областей отслаивания покрытия, приводящих к нарушению его целостности.

Таким образом, проведенный методами PCA, PCMA и CЭM анализ многослойных покрытий ZrN/SiN_x и CrN/SiN_x позволяет сделать вывод об их большей стойкости к высокотемпературному



Рис. 5. Топография поверхности отожженных на воздухе покрытий мононитридов ZrN (a), CrN (б) и Si₃N₄ (в).



Рис. 6. Топография поверхности отожженных на воздухе многослойных покрытий ZrN/SiN_x с различным отношением толщины слоя ZrN к толщине слоя SiN_x : 5 нм/5 нм (a), 5 нм/10 нм (б), 2 нм/5 нм (в).



Рис. 7. Топография поверхности отожженных на воздухе многослойных покрытий CrN/SiN_x с различным отношением толщины слоя CrN к толщине слоя SiN_x : 5 нм/5 нм (а), 5 нм/10 нм (б), 2 нм/5 нм (в).

окислению по сравнению с покрытиями мононитридов ZrN и CrN. При этом наибольший эффект дает система CrN/SiN_r.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сформированные магнетронным распылением многослойные покрытия ZrN/SiN_x и CrN/SiN_x представляют собой последовательное чередование нанокристаллических слоев фазы ZrN (CrN), обладающей преимущественной ориентацией (002), и аморфных слоев SiN_x . Параметр решетки фазы нитрида металла для многослойных структур превышает параметр решетки, соответствующий пленкам мононитридов ZrN и CrN, что свидетельствует о наличии сжимающих напряжений. При формировании многослойных структур ZrN/SiN_x и CrN/SiN_x уменьшение отношения толщины слоя ZrN (CrN) к толщине слоя SiN_x приводит к уменьшению размера кристаллитов фазы нитрида металла.

Анализ многослойных пленок ZrN/SiN_x и CrN/SiN_x позволяет сделать вывод об их более высокой стойкости к высокотемпературному окислению по сравнению с пленками мононитридов ZrN, CrN и Si₃N₄.

Стойкость пленок ZrN/SiN_x к окислению повышается при уменьшении отношения толщины индивидуального слоя ZrN к толщине индивидуального слоя SiN_x , а также при увеличении количества слоев в пленке.

Пленки CrN/SiN_x обладают существенно большей стойкостью к высокотемпературному окислению по сравнению с пленками ZrN/SiN_x . Соотношение индивидуальных слоев CrN и SiN_x при этом не является предопределяющим фактором.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований, грант № Ф18МС-027.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Abadias G., Koutsokeras L.E., Siozios A., Patsalas P. // Thin Solid Films. 2013. V. 538. P. 56. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.10.119
- Barshilia H.C., Deepthi B., Arun Prabhu A.S., Rajam K.S. // Surf. Coat. Technol. 2006. V. 201. P. 329. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.11.124
- 3. *Harris S.G., Doyle E.D., Vlasveld A.C. et al.* // Wear. 2003. V. 254. P. 723.
- https://doi.org/10.1016/S0043-1648(03)00258-8 4. *Chen L., He L., Xu Y. et al.* // Surf. Coat. Technol. 2014.
- V. 244. P. 87. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.01.063
- 5. Koller C.M., Hollerweger R., Sabitzer C. et al. // Surf. Coat. Technol. 2014. V. 259. P. 599. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.10.024

- Pfeiler M., Fontalvo G.A., Wagner J. et al. // Tribol. Lett. 2008. V. 30. P. 91. https://doi.org/10.1007/s11249-008-9313-6
- Stueber M., Albers U., Leiste H. et al. // Surf. Coat. Technol. 2006. V. 200. P. 6162. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.11.012
- Wei R., Rincon C., Langa E. // J. Vac. Sci. Technol., A. 2010. V. 28. No. 5. P. 1126. https://doi.org/10.1116/1.3463709
- Barshilia H.C., Deepthi B., Rajam K.S. // Surf. Coat. Technol. 2007. V. 201. P. 9468. https://doi.org/ 10.1016/j.surfcoat.2007.04.002
- 10. Cheng Y.H., Browne T., Heckerman B., Meletis E.I. // Surf. Coat. Technol. 2010. V. 204. P. 2123. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.11.034
- 11. *Chena Y.-I., Gaoa Y.-X., Chang L.-C. //* Surf. Coat. Technol. 2017. V. 332. P. 72. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.09.087
- 12. Yalamanchili K., Schramm I.C., Jiménez-Piqué E. et al. // Acta Mater. 2015. V. 89. P. 22. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.01.066
- Weirather T., Chladil K., Sartory B. et al. // Surf. Coat. Technol. 2014. V. 257. P. 48. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.06.018
- Bai X., Zheng W., An T., Jiang Q. // J. Phys.: Condens. Matter. 2005. V. 17. P. 6405. https://doi.org/10.1088/0953-8984/17/41/011
- 15. Saladukhin I.A., Abadias G., Uglov V.V. et al. // Surf. Coat. Technol. 2017. V. 332. P. 428. https:// doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.08.076

- Bobzin K., Brögelmann T., Kruppe N.C. et al. // Surf. Coat. Technol. 2017. V. 332. P. 253. https://doi.org/ 10.1016/j.surfcoat.2017.06.092
- 17. Contreras E., Galindez Y., Rodas M.A. // Surf. Coat. Technol. 2017. V. 332. P. 214. https://doi.org/ 10.1016/j.surfcoat.2017.07.086
- Changa Y.-Y., Wenga S.-Y., Chena C.-H., Fu F.-X. // Surf. Coat. Technol. 2017. V. 332. P. 494. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.06.080
- Peruško D., Webb M.J., Milinović V. et al. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B. 2008. V. 266. P. 1749. https://doi.org/10.1016/j.nimb.2008.02.034
- Kim I., Jiao L., Khatkhatay F. et al. // J. Nucl. Mater. 2013. V. 441. P. 47. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat. 2013.05.035
- Soares T.P., Aguzzoli C., Soares G.V. et al. // Surf. Coat. Technol. 2013. V. 237. P. 170. https://doi.org/ 10.1016/j.surfcoat.2013.09.061
- Abadias G., Uglov V.V., Saladukhin I.A. et al. // Surf. Coat. Technol. 2016. V. 308. P. 158. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.06.099
- Colin J.J., Diot Y., Guerin P. et al. // Rev. Sci. Instrum. 2016. V. 87. P. 023902. https://doi.org/10.1063/1.4940933
- 24. Abadias G., Koutsokeras L.E., Dub S.N. et al. // J. Vac. Sci. Technol. 2010. V. A28. P. 541. https://doi.org/10.1116/1.3426296
- Simonot L., Babonneau D., Camelio S. et al. // Thin Solid Films. 2010. V. 518. P. 2637. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.08.005

Stability to High-Temperature Oxidation of Multilayered ZrN/SiN_x and CrN/SiN_x Coatings Formed by Magnetron Sputtering

I. A. Saladukhin^{1, *}, G. Abadias^{2, **}, V. V. Uglov^{1, 3, ***}, S. V. Zlotski^{1, ***}, A. A. Malashevich^{1, ***}

 ¹Belarusian State University, Nezavisimosti avenue, 4, Minsk, 220030 Belarus ²Pprime Institute, University of Poitiers, Poitiers, 186000 France
 ³South Ural State University, Lenin prospect, 76, Chelyabinsk, 454080 Russia *e-mail: solodukhin@bsu.by
 **e-mail: Gregory.Abadias@univ-poitiers.fr

***e-mail: Gregory.Abdallas@univ-pointers.j ***e-mail: Uglov@bsu.by

Multilayered ZrN/SiN_x and CrN/SiN_x coatings were formed using a method of magnetron sputtering by consecutive sputtering of Zr (Cr) and Si₃N₄ targets at the variation of thickness of an individual layer from 2 to 10 nm at the substrate temperature of 300°C (ZrN/SiN_x system) and 450°C (CrN/SiN_x system). The X-ray diffraction analysis demonstrates that multilayered ZrN/SiN_x and CrN/SiN_x coatings consist of nanocrystalline ZrN (CrN) layers with preferred orientation (002) and amorphous SiN_x layers. The lattice parameters of metal nitride phase for ZrN/SiN_x and CrN/SiN_x films are greater than for monolytic ZrN and CrN layers, respectively, and, in the case of ZrN/SiN_x films, the lattice parameter increases at the reduction of the ratio of ZrN to SiN_x elementary layer thicknesses that can be connected with the growth of the compressive stress. As the wavelength dispersive X-ray spectrometry of the film composition and scanning electron microscopy of the surface have shown, the multilayered ZrN/SiN_x and CrN/SiN_x coatings more resistant to high-temperature oxidation (in the temperature range of 400–950°C) in comparison with ZrN and CrN coatings. This resistance rises at the decrease of the ratio of thickness of ZrN individual layer to thickness of SiN_x individual layer as well as at the increase in quantity of layers in a film. However, these factors are not predetermining in the case of CrN/SiNx system. In general, CrN/SiN_x coatings are more stable than ZrN/SiN_x coatings under the conditions of high-temperature oxidation.

Keywords: multilayered coatings, nitride of transitional metal, air annealing, stability to oxidation.

УДК 539.23;539.216.1

БЛИСТЕРООБРАЗОВАНИЕ В ПЛЕНКАХ НИТРИДОВ ЦИРКОНИЯ, АЛЮМИНИЯ И ХРОМА, ОБЛУЧЕННЫХ ИОНАМИ ГЕЛИЯ

© 2020 г. В. В. Углов^{*a*, *b*, *, Г. Абади^{*c*, *}, С. В. Злоцкий^{*a*, **,} И. А. Солодухин^{*a*, *}, А. А. Малашевич^{*a*, *}, А. Л. Козловский^{*d*, *e*, *, М. В. Здоровец^{*d*, *e*, *}}}

^аБелорусский государственный университет, Минск, 220030 Беларусь

^bЮжно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет), Челябинск, 454080 Россия

Телябинск, 454060 Тоссия

^сИнститут Рргіте, Университет Пуатье, Пуатье, 186000 Франция

^{*d}Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Нур-Султан, 010008 Казахстан* ^{*е*}Лаборатория физики твердого тела, Институт ядерной физики, Алматы, 050032 Казахстан</sup>

Лаооратория физики твероого тела, Институт яберной физики, Алматы, 050052 Казахстан

*e-mail: uglov@bsu.by **e-mail: Zlotski@bsu.by

Поступила в редакцию 15.08.2019 г. После доработки 17.09.2019 г. Принята к публикации 17.09.2019 г.

Работа посвящена исследованию процессов образования блистеров в пленках ZrN, AlN, CrN, сформированных методом реактивного магнетронного распыления. Методами атомно-силовой, растровой и просвечивающей электронной микроскопии исследованы морфология поверхности и микроструктура поперечных сечений мононитридных пленок после облучения ионами Не (энергия 40 кэВ и дозы 3×10^{17} –1.1 × 10^{18} см⁻²) при комнатной температуре. Установлены критические дозы блистерообразования для пленок ZrN (6 × 10^{17} см⁻²), AlN (5 × 10^{17} см⁻²), CrN (6 × 10^{17} см⁻²). Высокая плотность блистеров в пленках ZrN приводит к слиянию соседних блистеров (средний размер 0.75 мкм) и формированию больших блистеров (средний размер 1.35 мкм). Блистеры в пленках AIN имеют правильную округлую форму (средний размер 1.7 мкм). Пленки CrN (в отличие от пленок ZrN и AlN) характеризуется наличием открытых блистеров, имеющих двухуровневую структуру: верхний блистер диаметром 2-10 мкм и нижний – 1.2 мкм. Как следует из результатов, полученных методом просвечивающей электронной микроскопии, облучение ионами Не (40 кэВ) и последующий вакуумный отжиг исследуемых пленок приводит к формированию цепочек радиационных пор, наполненных гелием, в области проективного пробега ионов (R_p). Обнаружено формирование протяженных трещин в области R_p в ZrN, что обусловлено межпузырьковым разрушением, возникающим из-за наличия высокого избыточного давления в порах, расположенных на глубинах близких к *R*_p.

Ключевые слова: мононитридные покрытия, магнетронное распыление, радиационное блистерообразование, проективный пробег ионов, радиационные эффекты. **DOI:** 10.31857/S1028096020040135

ВВЕДЕНИЕ

Развитие ядерных реакторов нового поколения требует создания материалов и покрытий с высокой радиационной стойкостью [1–3]. Образование блистеров (дефектов на поверхности материала в виде пузырей) при облучении ионами Не является одним из наиболее важных процессов, приводящих к изменению поверхностных физико-химических свойств и потере структурной целостности материала, что в конечном итоге ухудшает характеристики самого материала [4–7]. Под действием облучения ионами Не в пленках (как и в массивных материалах) формируются блистеры из-за зарождения и роста газово-вакансионных кластеров. Внедрение Не в пленку часто приводит к росту сжимающих напряжений. Последующая релаксация напряжений может проявляться в форме расслоения (формирования трещины) в пленке, что приводит к образованию блистера или отшелушиванию (отшелушивание материала пленки без видимого деформирования поверхностного слоя) пленки [8, 9].

Существуют две модели, объясняющие блистерообразование в материалах: боковых напряжений и межпузырькового разрушения. В моделях боковых напряжений образование пузырей объясняется проникновением атомов газа и созданием межузельных атомов, вакансий, изменением параметров решетки и формированием неупорядоченной структуры вблизи поверхности, что вызывает боковые напряжения в имплантированной области [10, 11]. Снятие этих напряжений при расширении блистерной крышки создает разрыв в металле, соответствующем пузырьковой полости.

Вторая модель, основанная на давлении газа, предполагает, что инициирование образования пузырей начинается с создания разрыва на глубине, которая соответствует максимальной концентрации имплантированных атомов. Этот разрыв объясняется чрезмерным ростом больших пузырьков газа, вызванным либо объединением гелий-вакансионных кластеров, либо слиянием небольших пузырьков [12, 13]. Образование блистеров становится возможным благодаря тому, что гелий и вакансии объединяются в пузырьки и имеют тенденцию образовывать большие полости, параллельные поверхности.

Настоящая работа посвящена исследованию процесса образования блистеров в пленках ZrN, AlN, CrN, облученных ионами He (энергия 40 кэВ и дозы 5×10^{17} — 1.1×10^{18} см⁻²) при комнатной температуре.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Покрытия ZrN, AlN, CrN осаждались методом магнетронного осаждения в вакуумной камере (базовое давление $<10^{-5}$ Па), оборудованной катодами (Zr, Al, Cr) и криогенным насосом (максимальная скорость откачки — 500 л/с). Пленки формировались при распылении мишеней из Zr, Al, Cr при температурах 300, 300, 450°C, соответственно, на подложки монокристаллического Si (100) с термически выращенным слоем SiO₂ толщиной 10 нм. В процессе осаждения к подложке прикладывали постоянное напряжение смещения —60 В. Подложка вращалась со скоростью 15 об./мин в течение всего осаждения, чтобы обеспечить равномерную толщину покрытия.

Водоохлаждаемые мишени из Zr, Al, Cr диаметром 7.62 см, располагались на расстоянии 18 см от держателя подложки. Осаждение покрытий происходило в атмосфере Ar + N₂. Мишень Zr распылялась в режиме несбалансированной конфигурации магнитного поля с использованием источника постоянного тока. Особое внимание уделялось контролю состояния поверхности объекта перед началом осаждения с использованием многоэтапной процедуры очистки мишени. Парциальное давление N₂ измерялось и контролировалось во время осаждения с помощью массспектрометра MKS Microvision.

Исследуемые образцы облучались ионами Не²⁺ с энергией ионов 40 кэВ и интегральными дозами от 3 × 10¹⁷ до 1.1×10^{18} см⁻². Энергетические параметры облучения были выбраны таким образом, чтобы глубина распределения имплантированных примесей Не, рассчитанная по программе SRIM, не превышала толщины покрытия.

Дополнительно пленки мононитридов были облучены He^{2^+} с энергией ионов 40 кэВ, интегральной дозой 8 × 10¹⁷ см⁻² и отожжены в вакууме (2 × 10⁻⁴ Па) при 800°С в течение 2-х часов в кварцевой трубчатой печи. Температура отжига (800°С) была выбрана из тех соображений, что она составляет 1/3 температуры плавления ZrN и AlN.

Морфология поверхности облученных пленок изучалась методом растровой электронной микроскопии (РЭМ), при этом использовали сканирующий электронный микроскоп LEO 1455 VP, и атомно-силовой микроскопии (ACM) на сканирующем зондовом микроскопе Solver P47 Pro.

Микроструктура поперечных сечений осажденных покрытий исследовалась с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ) с использованием микроскопа JEOL JEM 2100, работающего при ускоряющем напряжении 200 кВ. Образцы для анализа с помощью ПЭМ готовили с использованием методики сфокусированного ионного пучка (FIB) на приборе FEI Helios Nanolab 650.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгеноструктурный анализ показал, что полученные методом реактивного магнетронного распыления мононитридные покрытия (ZrN, CrN, AlN) обладают поликристаллической структурой, их фазовый состав характеризуется наличием кристаллических фаз ZrN, CrN, AlN с преимущественной ориентацией (111), (200), (002) соответственно. Результаты фазового состава, аналогичные полученным, также представлены в работах [14–16]. Результаты элементного анализа выявили, что состав мононитридных пленок близок к стехиометрическому (Zr – 44.3 ат. % и N – 55.7 ат. % для ZrN, Al – 43.6 ат. % и N – 56.4 ат. % для AlN, Cr – 54.6 ат. % и N – 45.4 ат. % для CrN).

Пленки мононитридов ZrN, AlN и CrN облучались ионами He (40 кэВ) в диапазоне доз от 3 × $\times 10^{17}$ до 1.1 × 10^{18} см⁻². Типичные расчетные концентрационные профили имплантированного He и повреждающей дозы для CrN и ZrN представлены на рис. 1a, 1в. Средний проективный пробег He в мононитридах ZrN, AlN и CrN составил 158 ± 58, 267 ± 53 и 165 ± 51 нм соответственно.

Радиационная эрозия пленок мононитридов ZrN, AlN и CrN, облученных ионами He (40 кэВ), исследовалась методом РЭМ. Обнаружено, что облучение дозами до 5×10^{17} см⁻² не приводит к радиационной эрозии поверхности мононитри-



Рис. 1. Профили распределения имплантированного Не и повреждающей дозы в пленках CrN (а) и ZrN (в). ПЭМ-изображения поперечного сечения пленок CrN (б) и ZrN (г), облученных ионами Не (40 кэВ, 8×10^{16} см⁻²) и ото-жженных при температуре 800° C.

дов. На рис. 2 представлены РЭМ-изображения поверхности пленок мононитридов, облученных ионами Не дозами 5×10^{17} и 6×10^{17} см⁻². Видно, что на поверхности сформировались закрытые и открытые блистеры.

Анализ данных РЭМ-исследований пленок мононитридов, облученных ионами He (40 кэВ) в диапазоне доз от 3×10^{17} до 1.1×10^{18} см⁻², позволил экспериментально установить критические дозы блистерообразования (дозы, при которых начинается радиационная эрозия поверхности), составляющие 6×10^{17} см⁻² для пленок ZrN и CrN и 5×10^{17} см⁻² для пленки AlN. Из рис. 2 видно, что есть существенные различия в особенностях блистерообразования для различных типов моно-

нитридных пленок. В случае пленок ZrN и AlN, наблюдаются закрытые блистеры (рис. 2a, 2б). На поверхности пленок AlN видны трещины, возникающие из-за превышения давления в полости блистера над пределом прочности AlN-пленки.

Оценка плотности блистеров на поверхности пленок ZrN и AlN показывает, что значение плотности блистеров для пленок ZrN (5.3×10^7 см⁻²) превышает значения для пленок AlN (1.3×10^7 см⁻²). Как видно из рис. 1а, наличие высокой плотности блистеров в пленках ZrN приводит и к слиянию соседних малых блистеров (средний размер составляет 0.75 мкм) и формированию нового большого блистера (средний размер составляет 1.35 мкм), обладающего неправильной формой. Таким об-

51



Рис. 2. РЭМ-изображения поверхности пленок ZrN (а), AlN (б) и CrN (в), облученных ионами He (40 кэВ) дозами 5×10^{17} (б) и 6×10^{17} см⁻² (а, в). На вставках РЭМ-изображения поверхности пленок при большем увеличении.

разом, на поверхности пленок ZrN образуются две группы блистеров: маленькие и большие. Блистеры в пленках AlN имеют правильную округлую форму (средний размер составляет 1.7 мкм).

В отличие от пленок ZrN и AlN на поверхности CrN присутствуют в основном вскрытые блистеры, а также небольшое количество закрытых (рис. 2б). Размеры блистеров составляют от 2 до 10 мкм, что значительно превышает значения для мононитридных пленок ZrN и AlN. На рис. 3 представлены АСМ-изображения поверхности пленки CrN, а также ее профиль. Согласно данным РЭМ и АСМ на поверхности CrN наблюдаются крупные открытые блистеры, преимущественно на границе которых присутствуют малые блистеры диаметром 1.2 мкм (рис. 2в и 3а). Глубина большого блистера составляет около 75 нм, а малого 110-150 нм. Суммарная глубина блистеров сопоставима с R_p (190 нм). Формирование данной структуры блистеров, по-видимому, связано с неоднородностью распределения хрома в пленке CrN по глубине. Это приводит к формированию более хрупкого, по сравнению с основной пленкой, приповерхностного слоя. В результате облучения ионами Не в пленке на глубине $R_{\rm p}$ формируется газовая пора с избыточным давлением диаметром 1.2 мкм, что коррелирует с глубиной ионного пробега Не. В процессе формирования блистера (выпучивания поверхности) механизм эрозии меняется на отшелушивание слоя толщиной 75 нм (поверхностный слой более хрупкий) с объединением с малым блистером [17]. Объединение блистеров формирует большой блистер, крышка которого разрушается по механизму (периферийный разрыв), характерному для хрупких материалов.

Высокая плотность блистеров в мононитридых пленках ZrN и AlN, по-видимому, связана с низкой подвижностью радиационно-формируемых гелий-вакансионных кластеров, что приводит к высокой плотности газовых пор на глубине ионного пробега He. Для CrN-пленки подвижность дефектов выше, что наряду с переменным структурно-фазовым состоянием у поверхности и в глубине пленки, приводит к "размазыванию" цепочки пор перпендикулярно поверхности пленки (как видно на рис. 16).

Для оценки радиационной стойкости мононитридных пленок была рассчитана эрозия их поверхности (как отношение площади, занимаемой блистерами к площади поверхности пленки) от дозы облучения (рис. 4).

Как показано на рис. 4, при увеличении дозы облучения наблюдается тенденция роста степени эрозии поверхности в мононитридной пленке CrN. При этом для данного мононитрида эрозия поверхности значительно меньше, чем для ZrN и AlN. В пленках AlN рост эрозии поверхности происходит до дозы облучения 6×10^{17} см⁻², при дальнейшем увеличении дозы облучения эрозия поверхности не увеличивается. Степень эрозии поверхности пленок ZrN практически не изменя-



Рис. 3. АСМ-изображения поверхности пленки CrN, облученной ионами He (40 кэВ) дозой 6 \times 10¹⁷ см⁻²: а – 3D-изображение, б – 2D-изображение, в – профиль линии распределения, указанной на 2D-изображении.

ется и остается большой (около 91%). Увеличение степени эрозии поверхности связано с формированием дополнительных пузырьков с избыточным давлением, между которыми в последующем



Рис. 4. Зависимость степени эрозии поверхности мононитридных пленок от дозы облучения ионами Не (40 кэВ).

происходит межпузырьковое разрушение с образованием газовой полости, приводящее к образованию новых блистеров на поверхности пленок. При этом в случае высокой плотности блистеров, когда расстояние между блистерами соответствует его диаметру, дальнейшее формирование новых блистеров невозможно из-за поглощения существующими порами формирующихся гелийвакансионных кластеров.

Увеличение дозы облучения также приводит к увеличению числа больших блистеров в пленках ZrN, что связано со слиянием близлежащих блистеров. При этом увеличение размеров блистеров не наблюдается, рост дозы облучения и соответственно давления в блистерах приводит к их разрушению (формированию трещин на крышке блистера) при дозе облучения 7×10^{17} см⁻². Увеличение дозы облучения также не приводит к росту размеров зерен в CrN-пленках из-за того, что уже при дозе 5×10^{17} см⁻² крышка блистеров разрушается (рис. 2в). Рост среднего диаметра блистера от 1.8 до 2.3 мкм с дозой облучения выявлен только для пленки AIN и коррелирует с увеличением степени эрозии поверхности мононитрида.

Результаты просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) поперечных сечений пленок ZrN и CrN с соответствующими для них распределениями концентрации Не по глубине пленки, рассчитанные с помощью SRIM-2008, представлены на рис. 1.

Микроскопические исследования поперечного сечения пленок CrN и ZrN проводились для систем, последовательно облученных ионами He (40 кэB, доза 5 × 10^{16} см⁻²) и отожженных в вакуу-



Рис. 5. Этапы формирования блистеров в пленках, облученных ионами Не.

ме при температуре 600°С. Отжиг проводился для ускорения процессов формирования газовых пор.

Результаты ПЭМ-исследований, представленные на рис. 16, указывают на то, что облучение ионами Не пленок CrN приводит к формированию пор, наполненных гелием. Видно, что диаметр радиационных пор растет по мере приближения глубины пленки к зоне R_p , и эта область формирования пор составляет около 150 нм. Результаты распределения концентрации Не по глубине облученной пленки, рассчитанные из SRIM-2008, показывают, что наибольший диаметр радиационных пор находится в области R_p , что свидетельствует о наличии избыточного давления газа в порах, находящихся в данной области.

На основании результатов, представленных выше, можно предположить, что, формирование протяженных трещин в области R_p (рис. 1г) обусловлено межпузырьковым разрушением, возникающим из-за наличия высокого избыточного давления в порах, расположенных на глубинах, близких к R_p .

Механизм межпузырькового разрушения впервые был предложен Эвансов и описан в работе [13]. В соответствиии с данным механизмом, блистреообразование включает в себя несколько этапов. Этапы развития блистера в соответствии с механизмом межпузырькового разрушения Эванса представлены на рис. 5.

На первом этапе внедрение Не приводит к образованию множества пузырьков избыточного давления. При некоторой критической дозе Не и некоторой критической глубине от поверхности слой пузырьков может иметь достаточное давление, чтобы слиться из-за разрушения между пузырьками и создать внутреннюю трещину. Предполагается, что давления пузырьков изменяются в широком диапазоне с максимумом, возникающим в слое R_p , где значение внутреннего давления равно тому, которое требуется для межпузырькового разрушения. Данное утверждение подтверждается результатами ПЭМ, представленными на рис. 1г.

На втором этапе, созданное в области трещины результирующее растягивающее напряжение будет направлено в направлении, перпендикулярном плоскости трещины, и, следовательно, будет стремиться расширить эту плоскость.

На третьем этапе, если избыточное давление пузырьков в прилегающих к трещине слоях значительно выше давления в трещине, то, возможно, эта разница будет достаточно большой для разрушения каждого отдельного пузыря в трещину, по сути, каждый пузырь будет действовать как "микроблистер". Общим результатом будет расширение трещины за счет увеличения в ней избыточного давления. Данный процесс может повторяться и включать несколько прилегающих к трещине слоев пузырьков. Процесс остановится, когда разность давлений между газом в трещине и газом в пузырьках, примыкающих к трещине, будет недостаточным для образования микроблистеров.

На четвертом этапе, пока этот процесс "разархивирования" (3 этап) слоев пузырьков продолжается, давления в трещине может быть достаточно, чтобы начать деформировать слой материала над трещиной.

Формирование блистеров в мононитридных пленках ZrN, CrN и AlN хорошо описывается в рамках модели межпузырькового разрушения.

Современные исследования образования блистеров в облученных ионами материалах показывают, что образование микротрещины-полости возможно за счет объединения (коалесценции) пузырьков и развития межпузырьковой трещины. Последующее разрушение поверхностного слоя осуществляется под действием давления газа внутри полости при наличии внутренних сжимающих напряжений, возникающих в имплантированном слое, и стабилизирующих движение трещины [18]. Эволюция этого подхода прошла путем разработки и объединения моделей боковых напряжений, газового давления и межпузырькового разрушения.

Таким образом, блистеринг является результатом совместного действия микронапряжений, обусловленных избыточным давлением газа в пузырьках, и боковых сжимающих макронапряжений из-за распухания облученного слоя, причем определяющую роль играет давление газа. Зародышами блистеров являются наноразмерные (диаметром 1–4 нм) газовые пузырьки с повышенным давлением, объединяющиеся в газовые полости. Механизм объединения пузырьков (коалесценция или образование межпузырьковой трещины) зависит от температуры облучения и механических свойств материала [18].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Облучение ионами He (40 кэВ) мононитридов приводит к формированию закрытых блистеров в пленках AlN и ZrN при дозах 5×10^{17} и 6×10^{17} см⁻² и двухуровневых вскрытых блистеров в пленке CrN при дозе 6×10^{17} см⁻².

Высокая плотность блистеров в пленках ZrN приводит к слиянию соседних блистеров (средний размер 0.75 мкм) и формированию больших блистеров (средний размер 1.35 мкм). Блистеры в пленках AlN имеют правильную округлую форму (средний размер 1.7 мкм).

Обнаружено, что радиационная эрозия в пленках CrN (в отличие от пленок ZrN и AlN) характеризуется наличием открытых блистеров, имеющих двухуровневую структуру: верхний блистер диаметром 2–10 мкм и нижний – 1.2 мкм. Формирование двухуровней структуры блистеров связано с распределением хрома по глубине, обуславливающим формирование хрупкого слоя у поверхности пленки. Радиационная эрозия поверхности пленок ZrN составляет 90%, пленки AlN – 29% и линейно растет до 55% (7 × 10¹⁷ см⁻²), а для CrN увеличивается от 5 до 29%, что обусловлено главным образом подвижностью гелий-вакансионных комплексов в пленках. Выявлено формирование цепочек радиационных пор, наполненных гелием, в области R_p в пленках CrN, облученных ионами Не и отожженных при 600°С. Образование протяженных трещин в области R_p в ZrN, облученном ионами Не и отожженном при 600°С, также выявлено. Образование трещин обусловлено межпузырьковым разрушением, возникающим из-за наличия высокого избыточного давления в порах, расположенных на глубинах, близких к R_p .

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Белорусского фонда фундаментальных исследований № Ф18MC-027.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Zinkle S.J., Was G.S. // Acta Mater. 2013. V. 61. P. 735.
- Uglov V.V., Abadias G., Zlotski S.V. // J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron. Neutron. Tech. 2015. V. 9. № 5. P. 995.
- Janse van Vuuren A., Neethling J.H., Skuratov V.A. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2014. V. 326. P. 19.
- 4. Agarwal S., Trocellier P., Serruys Y. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2014. V. 327. P. 117.
- 5. Zinkle S.J. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2012. V. 286. P. 4.
- 6. *Углов В.В.* Радиационные процессы и явления в твердых телах. Минск: Вышэйшая школа, 2011. С. 207.
- 7. *Углов В.В.* Радиационные процессы и явления в твердых телах. Минск: Вышэйшая школа, 2016. С. 188.
- Liu Z.J., Jiang N., Shen Y.G., Li X.N. // Thin Solid. Films. 2008. V. 516. P. 7609.
- He M.Y., Evans A.G. // Mater. Sci. Eng. 1998. V. 245. P. 168.
- 10. Evans J.H. // J. Nucl. Mater. 1978. V. 76-77. P. 228.
- 11. *EerNiss E.P., Picraux S.T.* // J. Appl. Phys. 1977. V. 48(1). P. 9.
- 12. Wolfer W.G. // J. Nucl. Mater. 1980. V. 93-94. P. 713.
- 13. Evans. J. H. // J. Nucl. Mater. 1977. V. 68. P. 129.
- 14. Abadias G., Uglov V.V., Saladukhin I.A., Zlotski S.V. et al. // Surf. & Coat. Technol. 2016. V. 308. P. 158.
- Kuznetsova T.A., Lapitskaya V.A., Chizhik S.A., Uglov V.V. et al. // IOPConf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2018. V. 443. № 012018. P. 5.
- Siriprom W., Chananonnawathorn C., Kongsriprapan S., Teanchai K. et al. // Materials Today: Proceedings. 2018. V. 5. P. 15224.
- Kuznetsov A.S., Gleeson M.A., Bijkerk F. // J. Phys.: Condens. Matter. 2012. V. 24. P. 052203.
- 18. Григорьев Е.Г. Физическое материаловедение. Т. 4. Физические основы прочности. Радиационная физика твердого тела. Компьютерное моделирование / Под ред. Григорьева Е.Г., Перловича Ю.А., Соловьева Г.И., Удовского А.Л., Якушина В.Л. М.: МИФИ, 2008. 696 с.

Blister Formation in Zirconium, Aluminum and Chromium Nitride Films Irradiated with Helium Ions

V. V. Uglov^{1, 2, *}, G. Abadi^{3, *}, S. V. Zlotski^{1, **}, I. A. Solodukhin^{1, *}, A. A. Malashevich^{1, *}, A. L. Kozlovskiy^{4, 5, *}, M. V. Zdorovets^{4, 5, *}

 ¹Belarusian State University, Minsk, 220030 Republic of Belarus
 ²South Ural State University, Lenin prospect, 76, Chelyabinsk, 454080 Russia
 ³Pprime Institute, University of Poitiers, Poitiers, 186000 France
 ⁴Engineering Profile Laboratory, L.N. Gumilyov Eurasian National University, Nur-Sultan, 2, Satpayev Street, Nur-Sultan, 010008 Kazakhstan
 ⁵Laboratory of Solid State Physics, The Institute of Nuclear Physics, Almaty, 050032 Kazakhstan

*e-mail: uglov@bsu.by

**e-mail: Zlotski@bsu.by

The work is devoted to the study of blister formation in ZrN, AlN, CrN films formed by reactive magnetron sputtering. The surface morphology and cross-section microstructure of the mononitride films after irradiation with He ions (energy 40 keV and doses of 3×10^{17} – 1.1×10^{18} cm⁻²) at room temperature were studied using scanning, atomic-force and transmission electron microscopy. The critical doses of blistering for ZrN (6×10^{17} cm⁻²), AlN (5×10^{17} cm⁻²), CrN (6×10^{17} cm⁻²) films were determined. The high density of blisters in ZrN films leads to the merging of neighboring blisters (average size 0.75 µm) and the formation of large blisters (average size 1.35 µm). The blisters in AlN films have a regular round shape (average size 1.7 µm). CrN films are characterized by the presence of open blisters having a two-level structure: the top blister with a diameter of 2–10 µm and the bottom one – 1.2 µm. The results of the TEM studies indicate that irradiation of the films with He ions (40 keV) and subsequent vacuum annealing leads to the formation of radiation pores chains filled with helium in the R_p region. The formation of extended cracks in the region of R_p in ZrN caused by interbubble fracture due to the presence of high excess pressure in the pores located at depth close to R_p .

Keywords: mononitride coatings, magnetron sputtering, radiation blistering, projective ion range, radiation effects.

УДК 539.25

ЭВОЛЮЦИЯ МЕХАНИЗМОВ ПЛАЗМЕННЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ В ПРОЦЕССЕ ТЕРМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДА ГРАФЕНА

© 2020 г. В. П. Афанасьев^{а,} *, Г. С. Бочаров^а, А. С. Грязев^а, А. В. Елецкий^а, П. С. Капля^с, О. Ю. Ридзель^{а, b}

^а Национальный исследовательский университет "МЭИ", Москва, 111250 Россия ^bVienna University of Technology, Vienna, 1040 Austria ^cЯндекс, Москва, 119021 Россия *e-mail: v.af@mail.ru Поступила в редакцию 10.08.2019 г. После доработки 30.09.2019 г.

Принята к публикации 30.09.2019 г.

Исследуется динамика спектров рентгеновской фотоэлектронной эмиссии в области 1*s*-линии углерода с ростом температуры обработки образцов оксида графена. Установлено, что с увеличением степени восстановления оксида возрастает роль механизма, связанного с потерями энергии на возбуждение π -плазмонных колебаний, возникающих при наличии в углеродном образце *sp*²-связей. Анализ спектров показывает, что π -плазмонный пик проявляется в спектрах образцов, отожженных при температурах, превышающих 200°С. При определении дифференциальных сечений неупругого рассеяния электронов учитывали различие потерь энергии в приповерхностных слоях образцов и однородном массиве, удаленном от поверхности. Полученные спектры сравнивали со спектрами многослойного графена и пиролитического графита. Показано, что анализ оксида графена методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии дает картину в нанометровом масштабе. Полученные данные могут заметно отличаться от данных спектроскопии комбинационного рассеяния, соответствующих миллиметровому масштабу.

Ключевые слова: оксид графена, термическое восстановление в среде инертных газов, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, дифференциальные сечения неупругого рассеяния электронов.

DOI: 10.31857/S1028096020040020

введение

Графен обладает уникальными физико-химическими характеристиками, что открывает широкие возможности для использования этого материала в электронике, электрохимии, солнечной энергетике и других высокотехнологичных областях. Получение графена в количествах, необходимых для удовлетворения технологических потребностей, является в настоящее время проблемой. Один из наиболее перспективных способов решения этой задачи основан на процедуре восстановления графена из его оксида [1-4]. Существуют два подхода, один из которых основан на использовании химических восстановителей (перекиси водорода, гидразина и других), а в другом применяют процедуру термического восстановления. Оба подхода приводят к сопоставимым результатам, однако второй подход более привлекателен, поскольку при его использовании не требуется применение вредных реагентов. В этой связи представляет интерес исследование динамики физико-химических характеристик образцов в результате их обработки при различных температурах. Подобную задачу ставили многие авторы, они использовали различные экспериментальные методы исследования. Так, в [5] для установления характера проводимости образцов оксида графена, восстановленного при различных температурах, проводили измерения эффекта Холла. Авторы [3, 4] для изучения динамики термического восстановления оксида графена использовали рентгенодифракционный анализ. Авторы [6] методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) исследовали эволюцию химического состава образцов оксида графена, подвергаемых термообработке, а рентгенодифракционный анализ выявил структурные изменения многослойного оксида графена. Динамику спектров РФЭС и других физико-химических характеристик термически восстановлен-



Рис. 1. Сечения неупругого рассеяния электронов в образцах, подвергшихся термообработке при температурах: а – от 20 до 170°С; б – 200 (1), 300 (2), 400 (3); в – выше 600°С.

ного оксида изучали в [7]. Основное внимание было уделено исследованию вклада плазмонных колебаний в спектры РФЭС образцов, подвергнутых обработке при различных температурах.

Традиционные методы РФЭС-анализа материалов, получаемых в процессе отжига оксида графена, как правило, ограничиваются анализом пика, обусловленного электронами, вышедшими в вакуум без потерь энергии. При таком подходе не рассматривают вклад в спектры РФЭС электронов, которые в процессе прохождения через материал испытали упругие и неупругие соударения с атомами среды. В настоящей работе наряду с анализом 1s-пика углерода, обусловленного фотоэлектронами, вышедшими в вакуум и не испытавшими неупругие соударения, подробно исследуется область спектра, соответствующая электронам, испытавшим неупругое и упругое рассеяние. Анализ этой области позволяет определить сечения неупругого рассеяния $x_{in}(\Delta)$ ($\Delta =$ $= E_0 - E$), их особенности, характеризующие исследуемый образец. Применительно к различным углеродным материалам в [8] установлена однозначная связь функции $x_{in}(\Delta)$ с аллотропной разновидностью углерода. Положения пиков хафункции потерь энергии обычно наблюдается π-плазмонный пик в области 6-7 эВ. Он отсутствует только на кривой алмаза. Этот пик обусловлен *sp*²-связями. На кривой алмаза π-мода отсутствует в области низких потерь энергии вследствие *sp*³-гибридизации. В [9] представлены спектры характеристических потерь энергии электронов, прошелших сквозь однослойный, двухслойный. пяти- и десятислойный графен. В случае однослойного и двухслойного графена толщина мишени значительно меньше длины свободного пробега между неупругими соударениями, и в первом приближении можно считать, что представленные спектры совпадают с сечениями $x_{in}(\Delta)$. Можно сказать, что в рамках погрешности спектры характеристических потерь энергии электронов в пяти- и десятислойном графене обладают такими же особенностями, как и сечения $x_{in}(\Delta)$. Энергия ($\pi + \sigma$)- и π -плазмонных колебаний изменяется от значений 15 и 5 эВ, характерных для однослойного графена, до значений 27 и 7 эВ, присущих графиту (рис. 1). В настоящей работе исследована простран-

рактерных потерь энергии различаются для каж-

ственная локализация различных потерь энергии: восстановлены дифференциальные сечения элементарного акта неупругого рассеяния электрона в приповерхностном слое мишени $x_{inS}(\Delta)$ и однородном массиве, удаленном от поверхности $x_{inB}(\Delta)$. Функции $x_{inB}(\Delta)$ и $x_{inS}(\Delta)$ определяются потерями энергии движущегося в образце фотоэлектрона на возбуждение плазменных колебаний, рождение электронно-дырочных пар и ионизацию. Основное внимание уделено нахождению функций $x_{inB}(\Delta)$ и $x_{inS}(\Delta)$ для образцов, термически обработанных в различных режимах, и последующему определению аллотропной разновидности углеродного материала.

ЭКСПЕРИМЕНТ

В качестве исходного материала использовали оксид графена, полученный методом Хаммерса [10]. Исходный материал представлял собой многослойную бумагоподобную пленку толщиной 40-60 мкм, составленную из большого количества фрагментов оксида поперечником в несколько микрометров. Пленку нарезали на образцы размером 30×15 мм, которые подвергались термообработке и дальнейшим исследованиям. Термическую обработку образцов оксида графена проводили в высокотемпературной печи установки Planar GROW-2S. Образцы помещали в кварцевую емкость длиной 20 см, шириной 3 см и глубиной 2.5 см, которую вводили в камеру печи. Нагрев печи и термообработку образцов осуществляли в условиях медленной прокачки аргона со

скоростью 50 см³/мин (приведено к нормальным условиям) при давлении аргона до 10 Торр. Рентгеновские фотоэлектронные спектры измеряли на установке Kratos Axis Ultra DLD. Обзорные спектры измеряли в режиме энергии пропускания $\vec{E}_{\text{pass}} = 160$ эВ, а спектры потерь энергии в области, примыкающей к пику C1s, и спектры потерь вместе с пиком Cls – при $E_{\text{pass}} = 40$ эВ. Одновременно в держатель загружали по четыре образца. Съемку спектров выполняли с использованием монохроматической AlK_α-линии. Спектры образцов, термическую обработку которых проводили при 200°С и ниже, измеряли с нейтрализатором, поскольку происходила их зарядка. Образцы, отожженные при более высоких температурах, обладали хорошей проводимостью, поэтому при измерении их спектров РФЭС нейтрализатор не использовали.

МЕТОДИКА ТЕОРЕТИЧЕСКОГО АНАЛИЗА СПЕКТРОВ РФЭС

Дифференциальную по энергии и углам плотность потока фотоэлектронов $Q(\tau, \Delta, \mu_0, \mu, \phi)$ будем искать, используя представление парциальных интенсивностей [11]:

$$Q(\tau, \Delta, \mu_0, \mu, \varphi) = Q_0(\tau, \mu_0, \mu, \varphi) \delta(\Delta) +$$

+
$$\sum_{k=1}^{\infty} Q_k(\tau, \mu_0, \mu, \varphi) x_{in}^k(\Delta),$$
(1)

где $x_{in}^{k}(\Delta) = \int_{0}^{\Delta} x_{in}(\Delta - \varepsilon) x_{in}^{k-1}(\varepsilon) d\varepsilon$ – вероятность потерять энергию Δ в результате k последовательных актов неупругого рассеяния, $\tau = z/l_{tot}$, $l_{tot}^{-1} = l_{in}^{-1} + l_{el}^{-1}$, l_{in} и l_{el} – средние длины свободного пробега между неупругими и упругими столкновениями электрона соответственно, z – толщина слоя, θ_0 = arccos μ_0 , θ = arccos μ – полярные углы влета и вылета частиц, отсчитываемые от нормали к поверхности мишени, φ – азимутальный угол.

Переход к описанию энергетических спектров рентгеновской фотоэлектронной эмиссии, возникающей в неоднородных (с точки зрения процессов неупругого рассеяния) мишенях, выполним в соответствии со схемой, представленной на рис. 2. В приповерхностном слое работают законы потерь энергии, которые описываются сечением $x_{inS}(\Delta)$. В однородном массиве под поверхностным слоем потери энергии соответствуют функции $x_{inB}(\Delta)$. Плотности потока фотоэлектронов Q_S и Q_B определяются на основе уравнений (2)—(4) в [12], но величина Q_S вычисляется с использованием неупругого сечения $x_{inS}(\Delta)$ и с учетом конечной толщины слоя τ_S , а $Q_B - c$ использованием неупругого сечения $x_{inB}(\Delta)$, однородный слой B



Рис. 2. Механизмы формирования энергетического спектра фотоэлектронов с учетом различий в механизмах потерь энергии в приповерхностном слое (S) и однородном массиве (B).

считается полубесконечным. В соответствии с рис. 2 плотность потока фотоэлектронов определяется формулой:

$$Q \approx Q_{S} + Q_{S} \otimes R_{B} \otimes T_{S} + Q_{B} \otimes T_{S}.$$
 (2)

Знак \otimes в формуле (2) наряду с интегрированием по угловым переменным включает интегрирование и по энергии. В [12–14] представлена методика расчета величин Q_S , Q_B , R_S , R_B , T_S . Необходимая для идентификации исследуемого образца информация содержится в величинах $x_{inS}(\Delta)$ и $x_{inB}(\Delta)$, восстановление которых в настоящей работе выполняли на основе процедуры подбора, описанной в [13]. В [7] исследовали группу образцов оксида графена, подвергшихся термической обработке. Использовали упрощенную теоретическую модель, предполагающую однородный закон потерь энергии по всему образцу.

Используемая в настоящей работе модель учитывает факт различия законов потерь энергии в приповерхностной области и однородном массиве. Как следует из полученных результатов (рис. 1в) [15], наиболее значительные изменения потерь энергии фотоэлектронов наблюдаются в приповерхностной области и затрагивают π -плазмонный механизм во всем массиве образца. Важным результатом является тот факт, что описание сечений $x_{inS}(\Delta)$ и $x_{inB}(\Delta)$ в области плазменных потерь энергии выполняется на основе четырех лоренцевских профилей с характерными пиками при энергии 7, 10, 20 и 28 эВ. Никакого заметного смещения указанных четырех пиков с ростом температуры отжига не отмечено.



Рис. 3. Экспериментальные спектры РФЭС ($\Delta = E_{C1s} - E$), полученные для образцов, подвергшихся обработке при температурах: а – 20 (1), 150 (2), 170 (3); б – 200 (1), 300 (2), 400 (3); в – 600 (1), 800 (2), 1000°С (3).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Представленная в работе процедура восстановления элементарных сечений неупругого рассеяния электронов в твердых телах, основанная на методе парциальных интенсивностей [11], позволяет получить удовлетворительное описание энергетических спектров РФЭС 1s-линии углерода и области спектра, примыкающей к 1s-пику и простирающейся в область потерь энергии на 60 эВ. Полученные результаты указывают, что термическая обработка оксида графена приводит к ряду качественных изменений сечений потерь энергии в исследуемом образце вследствие перестройки его электронной подсистемы. Наиболее интересен факт появления *п*-плазмонного пика в спектрах образцов, отжиг которых проводился при температурах, превышавших 200°С.

В спектрах, представленных на рис. 3, и восстановленных на их основе дифференциальных сечениях неупругого рассеяния $x_{in}(\Delta)$ (рис. 1) в



Рис. 4. Сравнение спектров РФЭС ($\Delta = E_{Cls} - E$) образца оксида графена, отожженного при 1000°С (1), и графитового образца [15] (2).

термически обработанных образцах оксида графена отсутствуют признаки спектров графена. Описание спектров РФЭС образцов, отожженных при температурах 600–1000°С, не потребовало внесения корректировок в сечения $x_{inS}(\Delta)$ и $x_{inB}(\Delta)$, что указывает на образование стабильной системы с неизменными свойствами электронной подсистемы. На рис. 4 для сравнения представлены спектры оксида графена образца, отожженного при температуре 1000°С, и пиролитического графита. Они во многом схожи. Наиболее динамичное изменение сечений $x_{inS}(\Delta)$ и $x_{inB}(\Delta)$ наблюдается в образцах, отожженных в температурном интервале 200–400°С.

На рис. 5а, 56 представлены зависимости проводимости образцов и интенсивности плазмонного пика от температуры обработки. Аналогичный вид этих зависимостей указывает на связь интенсивности плазмонного пика с величиной проводимости образца. Такая связь представляется естественной, поскольку обе указанные характеристики определяются концентрацией свободных электронов, которая, естественно, возрастает по мере увеличения температуры термообработки материала. При обработке спектров РФЭС, измеренных с высоким разрешением, хорошо различим пик потерь энергии, соответствующий энергии около 10 эВ. Это возбуждение хорошо просматривается на образцах оксида графена, отожженного при температурах, превышающих 200°С, и графитовых образцах (рис. 3б, 3в, 4).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные в настоящей работе результаты уместно сравнить с выводами, следующими из анализа спектров комбинационного рассеяния света (рис. 6). Эти спектры демонстрируют заметное различие образцов отожженного оксида графена и пиролитического графита, но волновые



Рис. 5. Зависимости от температуры обработки образцов оксида графена: а – интенсивностей потерь энергии фотоэлектронов на возбуждение π -плазмонных колебаний; б – электропроводности; в – плотности образцов.

числа соответствуют миллиметровым длинам волн. Из результатов, представленных на рис. 5, следует, что электронная структура образцов, отожженных при высоких (более 600°С) температурах, соответствует графиту, но плотность, как это следует из рис. 5в, в два-три раза меньше плотности графита. То есть мы имеем дело с пористой структурой, о чем свидетельствует низкая плотность, но рис. 6 указывает, что в наномасштабе это структура графита. Спектры комбинационного рассеяния света накладывают ограничение на размер элементов структуры, указывая, что их величина меньше или порядка длины волны комбинационного рассеяния.

В настоящей работе при обработке спектров РФЭС проанализированы не только пики, обусловленные фотоэлектронами, вышедшими в вакуум без потерь энергии, но также процессы мно-



Рис. 6. Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) пиролитического графита (1) [16] и образца оксида графена, отожженного при температурах: 100 (2); 200 (3); 300 (4); 500 (5); 600°С (6).

гократного упругого рассеяния вылетающих вторичных электронов на атомных частицах, а также неупругие потери на плазмонных колебаниях. Это позволяет установить взаимосвязь между проводимостью образца и плазмонными колебаниями (их интенсивностью). Измерения показывают, что вклад π -плазмонных колебаний в спектр электронных потерь становится заметным при температурах обработки более 200°C, когда проводимость материала превышает 100 См/м.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках Госзаданий № 3.1414.2017/ 4.6 и 3.7131.2017/6.7.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Titelman G.I., Gelman V., Bron S. et al. // Carbon. 2005. V. 43. P. 641. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.10.035
- Yin K., Li H., Xia Y. et al. // Nano Micro Lett. 2011.
 V. 3. № 1. P. 51.
 - https://doi.org/10.1007/BF03353652
- Jeong H.K., Lee Y.P., Jin M.H. et al. // Chem. Phys. Lett. 2009. V. 470 P. 255. https://doi.org/10.1016/j.cplett.2009.01.050
- Huh S.H. // Physics and Applications of Graphene Experiments. Chapter 5. / Ed. Mikhailov S. InTech, 2011. P. 73.
- 5. *Tu N.D.K., Choi J., Park C.R. et al.* // Chem. Mater. 2015. V. 27. № 21. P. 7362. https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b02999
- Oh Y.J., Yoo J.J., Kim Y.I. et al. // Electrochim. Acta. 2014. V. 116. P. 118. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.11.040

- Afanas'ev V.P., Bocharov G.S., Eletskii A.V. et al. // J. Vac. Sci. Technol. B. 2017. V. 35. № 4. P. 418. https://doi.org/10.1116/1.4994788
- Pauli N., Novak M., Tougaard S. // Surf. Interface Anal. 2013. V. 45. P. 811. https://doi.org/10.1002/sia.5167
- Eberlein T., Bangert U., Nair R.R. et al. // Phys. Rev. B. 2008. V. 77. P. 233. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.233406
- Hummers W.S., Offeman R.E. // J. Am. Chem. Soc. 1958. V. 80. P. 1339.
- Werner W.S.M. // Surf. Interface Anal. 1995. V. 23. P. 737. https://doi.org/10.1002/sia.740231103

- Afanas'ev V.P., Kaplya P.S., Lubenchenko A.V. et al. // Vacuum. 2014. V. 105. P. 96. https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2014.01.010
- Afanas'ev V.P., Golovina O.Y., Gryazev A.S. et al. // J. Vac. Sci. Technol. B. 2015. V. 33. № 3. P. 310. https://doi.org/10.1116/1.4907228
- 14. Afanas'ev V.P., Gryazev A.S., Efremenko D.S. et al. // Vacuum. 2017. V. 136. P. 146. https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2016.10.021
- Moulder J.F., Stickle W.F., Sobol P.E., Bomben K.D. Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy / Ed. Chastain J. Eden Prairie: Physical Electronics, 1995.
- 16. Bocharov G.S., Eletskii A.V. Physical and chemical characteristics of partially reduced graphene oxide (Poster № 306) // Proceed. Eur. Conf. Graphene. Barcelona, 2017.

Evolution of Plasma Excitation Mechanisms in the Process of Thermal Reduction of Graphene Oxide

V. P. Afanas'ev^{1, *}, G. S. Bocharov¹, A. S. Gryazev¹, A. V. Eletskii¹, P. S. Kaplya³, O. Yu. Ridzel^{1, 2}

¹National Research University "Moscow Power Engineering Institute", Moscow, 111250 Russia ²Vienna University of Technology, Vienna, 1040 Austria ³Yandex LLC, Moscow, 119021 Russia *e-mail: v.af@mail.ru

The dynamics of X-ray photoelectron emission spectra in the region of 1s carbon line with increasing treatment temperature for graphene oxide samples is studied. It is found that with the increase in the degree of oxide reduction, the role of the mechanism associated with energy losses for the excitation of π -plasmon oscillations arising in the presence of sp^2 -bonds in the carbon sample increases. Spectrum analysis shows that π -plasmon peak appears in the spectra of samples annealed at temperatures exceeding 200°C. When determining the differential cross sections for inelastic electron scattering, the difference in the energy losses in the near-surface layers of the samples and a homogeneous bulk remote from the surface has been taken into account. The obtained spectra are compared with the spectra of multilayer graphene and pyrolytic graphite. The analysis of graphene oxide by X-ray photoelectron spectroscopy is shown to give a picture on a nanometer scale. The data obtained may differ markedly from Raman spectroscopy data corresponding to the millimeter scale.

Keywords: graphene oxide, thermal reduction in inert gas medium, X-ray photoelectron spectroscopy, differential cross sections for inelastic electron scattering.

УДК 538.97+539.26

МЕССБАУЭРОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ИМПЛАНТАЦИИ Fe-57 В МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ Та, Мо И НЕРЖАВЕЮЩУЮ СТАЛЬ

© 2020 г. В. А. Андрианов^{*a*, *}, К. А. Бедельбекова^{*b*, *c*}, А. Н. Озерной^{*b*}, М. Ф. Верещак^{*b*}, И. А. Манакова^{*b*}, А. С. Дегтярёва^{*c*}

^аНаучно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцына Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Москва, 119991 Россия ^bИнститут Ядерной Физики, Алматы, 050032 Казахстан ^cKa3HИТУ им. К.И. Camnaeва, Алматы, 050013 Казахстан *e-mail: andrva22@mail.ru Поступила в редакцию 17.08.2019 г. После доработки 22.09.2019 г. Принята к публикации 22.09.2019 г.

Методами мессбауэровской спектроскопии на ядрах ⁵⁷Fe и рентгеновской дифракции исследовано влияние имплантации ионов ⁵⁷Fe с энергией 1 МэВ и флуенсом 5 × 10¹⁶ ион/см² на свойства конструкционных материалов атомной промышленности (металлических Та и Мо и нержавеющей стали 12X18H10T). Концентрация имплантированных атомов Fe рассчитана с помощью программы SRIM. В Та и Мо обнаружено образование двух фаз. Основная фаза в молибдене (84%) представляет собой твердый раствор замещения Fe в Мо. Основная фаза в тантале (78%) отвечает образованию кластеров Fe в матрице Ta. Дополнительные поверхностные фазы, по-видимому, относятся к формированию кластерных образований Fe + Ta/Mo + вакансия в областях межзеренных границ либо связаны с областями частичной аморфизации материалов.

Ключевые слова: имплантация, конверсионная мессбауэровская спектроскопия, рентгеновская дифракция, программа SRIM, радиационные повреждения.

DOI: 10.31857/S1028096020040032

ВВЕДЕНИЕ

Развитие атомной и термоядерной энергетики ставит перед материаловедами задачи создания новых конструкционных материалов, устойчивых к воздействию различных видов излучения. Изучение вопросов радиационной стойкости в условиях реакторного облучения удобно проводить посредством имплантации атомов на ускорителях заряженных частиц.

В настоящей работе методами мессбауэровской спектроскопии, рентгеноструктурного анализа и электронной микроскопии исследованы образцы металлического тантала и молибдена, а также нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т, подвергнутые облучению ионами ⁵⁷Fe. Все перечисленные материала являются конструкционными материалами, которые применяются в атомной энергетике. Облучение ионами ⁵⁷Fe позволяет проводить мессбауэровские исследования на атомах, непосредственно создающих радиационные повреждения.

Эффект Мессбауэра позволяет измерять сверхтонкие электрические и магнитные поля на ядрах ⁵⁷Fe, которые определяются локальным атомным окружением. С учетом этого в мессбауэровском эксперименте могут быть определены фазы, в которых локализуются атомы железа. В настоящей работе мессбауэровские исследования проводились в двух режимах: 1) в стандартной геометрии на пропускание (МС) и 2) с регистрацией электронов конверсии из поверхности материала (КЭМС). В первом случае мессбауэровские спектры содержали информацию о всех имплантированных атомах Fe-57. В случае КЭМС регистрировались только атомы Fe, находящиеся в поверхностном облученном слое толщиной около 0.1 мкм. Толщина определялась глубиной выхода конверсионных электронов ⁵⁷Fe, имеющих энергии 7.3–13.6 кэВ.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследуемые образцы представляли собой фольги Та, Мо и нержавеющей стали толщиной 20 мкм. Малая толщина исследуемых фольг позволяла проводить мессбауэровские измерения в режиме пропускания (MC). Фольги получались

Материал	Проективный пробег, <i>R</i> , нм	Число вакансий/ион Fe	Общее число смещенных атомов	DPA
Та	272	7670	3.8×10^{20}	250
Мо	315	6580	3.3×10^{20}	165
X18H10T	354	6560	3.22×10^{20}	200

Таблица 1. Данные расчета программы SRIM

путем многократной холодной прокатки исходных массивных образцов. Рекристаллизационный отжиг проводился в вакууме 5×10^{-6} мм рт. ст. в течение двух часов при температурах $800-1000^{\circ}$ С для Та и Мо и при $T = 800^{\circ}$ С для нержавеющей стали. Чистота исходных Та и Мо была не хуже 99.9%. Химический состав стали соответствовал стандартным значениям: Fe – 67%, Cr – 18%, Ni – 10%, Ti менее 1%, Mn – менее 2% и С менее 0.12%.

Облучение ионами ⁵⁷Fe с энергией 1 МэВ проводилось на ускорителе тяжелых ионов в Институте Ядерной Физики (г. Алматы, Республика Казахстан). Ионы ⁵⁷Fe инжектировались из металлического железного диска, обогащенного до 95% изотопом Fe-57. Плотность ионного тока поддерживалась в интервале 50–100 нА. Флуенс ионного потока для всех образцов составил 5 × × 10¹⁶ ион/см².

Рентгеноструктурный анализ проводился на дифрактометре D8 ADVANCE фирмы BRUKER. Дифрактограммы измерялись как со стороны облученной поверхности, так и с обратной стороны в диапазоне углов $2\theta = 20^{\circ} - 90^{\circ}$.

Мессбауэровские исследования проводились в двух режимах: 1) в стандартной геометрии на пропускание (МС) и 2) с регистрацией электронов конверсии из облученной поверхности материала (КЭМС). Измерения проводились на спектрометре MS-110Em при комнатной температуре. В качестве мессбауэровского источника у-квантов служил радиоактивный источник ⁵⁷Со в матрице хрома. Для регистрации гамма-излучения использовался резонансный сцинтилляционный детектор [1]. Для регистрации конверсионных электронов (спектры КЭМС) использовался газовый пропорциональный счетчик электронов [2]. Анализ и обработку мессбауэровских спектров проводили методом наименьших квадратов с помощью программы Spectr Relax [3].

КОНЦЕНТРАЦИЯ ИМПЛАНТИРОВАННЫХ АТОМОВ. РАСЧЕТ ПО ПРОГРАММЕ SRIM

Профиль концентрации ионов ⁵⁷Fe, а также концентрации вакансий в мишенях были рассчитаны с помощью компьютерной программы SRIM-2008 [4]. Результаты расчета приведены в табл. 1. Отметим, что средний пробег ионов Fe (проективный пробег, R) примерно одинаков для всех матриц ($R \approx 300$ нм), R максимален для стали и минимален для Та. Среднее число смещений на атом (*DPA*) для всех матриц равно примерно 200. Это означает предельно сильное воздействие облучения на поверхность.

На рис. 1а приведена зависимость концентрации атомов Fe, имплантированных в танталовую фольгу, от расстояния *x* до облученной поверхности, (кривая *1*, концентрация дана в атомных процентах). Расчеты проведены с учетом распыления атомов матрицы. Коэффициент распыления Ta невелик и равен 3.09 атомов Ta/ион. Следовательно, флуенс 5×10^{16} ат./см² вызывает распыление слоя Ta толщиной 28 нм, что заметно меньше толщины имплантированного слоя. Аналогичные концентрационные кривые были получены для Mo и нержавеющей стали. Максимальная концентрация Fe в Ta и в Mo равна примерно 2.6 ат. %, в стали 12Х18Н10Т – около 1.9 ат. %

На рис. 16 приведена зависимость параметра *DPA* в тантале от расстояния до облученной поверхности. Данный параметр, равный среднему числу смещений атомов матрицы, в расчете на один атом матрицы, представляет степень разрушения матрицы при облучении. В слое толщиной примерно 600 нм, каждый атом матрицы выбивается из равновесного положения примерно 200 раз. Как следует из графика, представленного на рис. 16, расчеты SRIM задают лишь начальные условия для задачи транформации материала при радиационном воздействии. Окончательные фазы и структура материала определяется радиационным отжигом, который происходит в процессе облучения.

МЕССБАУЭРОВСКИЕ СПЕКТРЫ ⁵⁷Fe B Mo И Ta

На рис. 2а, 26 показаны мессбауэровские спектры ⁵⁷Fe, имплантированного в Та. На рис. 2а показан спектр конверсионных электронов (КЭМС). Спектр соответствует атомам ⁵⁷Fe, находящимся в поверхностном слое на глубине до ≈ 100 нм. Кривая вероятности выхода конверсионных электронов из Та приведена на рис. 1а (кривая 2 [5, 6]). Спектр КЭМС состоит из уширенного синглета и сильно уширенного дублета, при этом интенсивности подспектров равны 70 и 30% соответственно. Мессбауэровские парамет-



Рис. 1. а — Зависимость концентрации имплантированных атомов Fe в матрице Ta от глубины x (кривая I); кривая 2 — вероятность выхода электронов конверсии P_{conv} из Ta с глубины x (правая ось Y); б — параметр *DPA* для Ta как функция глубины x.

ры, изомерные сдвиги *IS*, квадрупольные расщепления *QS* и относительные интенсивности *I* приведены в табл. 2. Можно ожидать, что дублет соответствует сильному искажению кристаллической решетки, а синглет — менее искаженной фазе.

Мессбауэровский спектр пропускания на рис. 26 также состоит из синглета и дублета. В работе



Рис. 2. Мессбауэровские спектры ⁵⁷ Fe, имплантированного в матрицу Та. а – спектр конверсионных электронов (КЭМС), б – спектр пропускания (МС). Пунктиром показано разложение спектров на синглеты и дублет.

проводился согласованный анализ спектров конверсионных электронов (КЭМС) и спектров на пропускание (МС). При обработке спектров пропускания (МС) учитывалось, что они должны содержать спектр КЭМС, а также дополнительный

Таблица 2. Параметры мессбауэровских спектров Та и Мо. *IS* – изомерный сдвиг (отн. α-Fe), *QS* – квадрупольное расщепление, *G*_S и *G*_D – ширины линий спектра (*FWHM*), *I* – интенсивности подспектров в %. В скобках даны ошибки параметров; буква *F* означает фиксацию параметра

	Синглет			Дублет			
матрица	<i>IS</i> , мм/с	$G_{\rm S}$, мм/с	I, %	<i>IS</i> , мм/с	<i>QS</i> , мм/с	<i>G</i> _D , мм/с	I, %
Та, (КЭМС)	0.04 (2)	0.56(5)	70.	-0.22 (4)	0.65 (7)	0.65(7)	30
Ta, (MC)	0.03 (1)	0.35(5)	78	-0.22 (F)	0.65 (F)	0.58 (F)	22
Мо, (КЭМС)	0.051(4)	0.29(2)	35	-0.06 (3)	0.0(1)	1.04 (15)	65
Mo, (MC)	0.040 (4)	0.24(3)	84	0.06 (F)	0 (F)	1.04 (<i>F</i>)	16



Рис. 3. Мессбауэровские спектры 57 Fe, имплантированного в матрицу Мо. а – спектр конверсионных электронов (КЭМС), б – спектр пропускания (МС). Пунктиром показано разложение спектров на синглеты и дублет.

вклад от глубоко расположенных атомов Fe. С учетом этого модель обработки спектра пропускания содержала спектр КЭМС, в котором фиксировались все параметры, кроме суммарной интенсивности, плюс дополнительный синглетный спектр. Параметры этого синглетного спектра в пределах ошибок совпадали с синглетом спектра КЭМС. Поэтому в табл. 2 для спектров МС дается суммарная интенсивность синглетной линии.

На рис. 3 показаны мессбауэровские спектры ⁵⁷Fe, имплантированного в Mo: спектр конверсионных электронов КЭМС (рис. 3а) и спектр пропускания MC (рис. 3б). Спектры Mo (аналогично спектрам Ta) содержат синглетный и дублетный вклады. Из-за недостаточной статистики дублетные спектры описывались сильно уширенным синглетом. Параметры обработки спектров приведены в табл. 2.

Спектры КЭМС и для Та и для Мо показывают, что вблизи поверхности ($x \approx 100$ нм) присутствуют как "дублетная", так и "синглетная" фазы. На большой глубине преимущественно обра-

зуется "синглетная' фаза. Такое распределение фаз особенно характерно для Мо, для которого одиночная линия в спектрах пропускания доминирует и составляет 93%. Эта линия в спектре Мо имеет ширину $G_{\rm S} = 0.27$ мм/с, что лишь незначительно превышает естественную ширину мессбауэровской линии для ⁵⁷Fe [7]. Это означает, что "синглетная" фаза в Мо отвечает атомам Fe, которые замещают атомы Мо в кристаллической решетке. Иными словами, даже при сильном радиационном воздействии (*DPA* = 200) в матрице Мо в основном образуется твердый раствор замещения Fe в Мо.

"Синглетная" фаза Та сильно уширена в спектре КЭМС, а в случае спектра МС описывается небольшим квадрупольным расщеплением QS = 0.17 мм/с. Известно, что атомы Fe не растворяются в Ta при комнатной температуре при равновесных условиях [8]. Учитывая это, можно предположить, что "синглетная" фаза представляет собой образование в матрице Ta кластерных образований Fe + Ta + вакансия.

Вопрос идентификации "дублетных" фаз для Та и Мо остается открытым. Мессбауэровские данные не дают однозначных указаний. Перечислим возможные фазы: фазы диаграммы Fe—Ta и Fe—Mo, а также фаза β-Ta. Нельзя также исключить образование кластерных образований Fe + + Ta/Mo + вакансии или частичную аморфизацию.

МЕССБАУЭРОВСКИЕ СПЕКТРЫ ⁵⁷Fe В НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ 12X18H10T

Нержавеющая хромоникелевая сталь 12Х18Н10Т относится к аустенитному классу и имеет ГЦК-кристаллическую решетку. Как правило, сталь немагнитна и имеет однофазный состав. Соответственно, мессбауэровский спектр до облучения представляет собой одиночную несколько уширенную линию (рис. 4а). После облучения мессбауэровский спектр претерпевает существенные изменения (рис. 4б): наряду с синглетной линией возникает сильно уширенный магнитный секстет. Интенсивность секстета составляет 60(2)%, сверхтонкое магнитное поле равно $B_{\rm hf} = 25.6$ Т. Наличие секстета однозначно указывает на образование новой магнитоупорядоченной фазы.

АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

Наиболее сильное воздействие облучения на свойства материалов наблюдается для нержавеющей стали. Рентгенодифракционный анализ облученной стали 12Х18Н10Т показал, что на дифрактограмме присутствуют как рефлексы γ-фазы аустенита, так и рефлексы объемоцентрированной магнитной α-фазы, мартенсита. Эти данные находятся в согласии с мессбауэровскими измерениями.

Таким образом, облучение ионами Fe создает такой уровень дефектов, который приводит к фазообразованию в поверхностном слое. Полученные нами данные согласуется с более ранними работами о фазовых превращениях в нержавеющих сталях при имплантации альфа-частиц, ионов инертных газов Kr^+ и Ar^+ или ионов собственных элементов Cr^+ , Ni⁺ и др. [9, 10]. В этих публикациях сделан вывод о том, что образование мартенсита связано главным образом с полями напряжений от вторичных радиационных повреждений.

Наименьшее воздействие облучения наблюдается для металлического Мо. "Синглетная" фаза в Мо, составляющая 84% поверхностного слоя, представляет собой твердый раствор замещения Fe в Мо. В случае тантала "синглетная" фаза с интенсивностью 78%, по-видимому, отвечает образованию кластеров (Fe + вакансия) в матрице Та. Такие образования могут служить источником дополнительных напряжений.

Относительно "дублетных" фаз, обнаруженных как в тантале, так и в молибдене, вопрос остается открытым. Рентгеновская дифракция, выполненная методом Брэгга-Брентано, не обнаружила дополнительных фаз. В частности, для матрицы тантала не обнаружены фаза β-Та [11] и фазы системы Fe-Ta: Fe₂Ta, Fe₇Ta₆ и Fe₂Ta₃ [8] Для матрицы молибдена не обнаружены следы фаз системы Fe-Mo: Fe₂Mo, Fe₇Mo₆ и Fe₂Mo₃ [12]. Дифрактограммы, полученные с облученной и тыльной сторон, практически совпадали. Для матрицы Та наблюдалось небольшое уширение линий на дифрактограмме облученной стороны, для матрицы Мо дополнительное уширение линии практически отсутствовало. Уширение дифракционных линий свидетельствует о нарушениях в кристаллической решетке поверхностного слоя. "Дублетные" фазы, по-видимому, относятся к формированию кластерных образований Fe + Ta/Mo + вакансия в областях межзеренных границ или связаны с областями частичной аморфизации материалов.

На основании данных мессбауэровских измерений и зависимости концентрации n(Fe) от глубины (рис. 1а) можно оценить локализацию фаз в Та и в Мо. В матрице Та в поверхностном слое толщиной 350 нм сосуществуют "дублетная" фаза и "синглетная" фаза замещения Fe в Ta; в слое от 350 до 600 нм локализована только "синглетная" фаза замещения. В матрице Мо "дублетная" фаза и "синглетная" фаза замещения Fe в Мо локализованы в поверхностном слое толщиной 250 нм, далее находится "синглетная" фаза твердого раствора замещения Fe в Мо.



Рис. 4. Мессбауэровские спектры конверсионных электронов ⁵⁷ Fe в нержавеющей стали 12X18H10T: а – до облучения, б – после облучения, магнитный секстет мартенситной фазы показан затененной областью.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние имплантации ионов ⁵⁷ Fe с энергией 1 МэВ и флуенсом 5×10^{16} ион/см² на свойства конструкционных материалов атомной промышленности (Та, Мо и нержавеющей стали 12X18H10T). Имплантация проходила в поверхностный слой толщиной около 600 нм и соответствовала примерно 200 смещений атомов матрицы на один ион ⁵⁷Fe. Наиболее сильное радиационное воздействие наблюдалось для стали 12X18H10T, в которой происходило образование новой магнитной фазы, в частности, происходил переход из аустенитной ГЦК-фазы в мартенситную ОЦК-фазу.

Для металлических Та и Мо мессбауэровская спектроскопия также показала образование двух фаз. Основная "синглетная" фаза в молибдене (84%) представляет собой твердый раствор замещения Fe в Mo. "Синглетная" фаза в тантале (78%), с учетом нулевой растворимости Fe в Ta, по-видимому, отвечает образованию кластеров (Fe + вакансия) в матрице Ta. Природа поверхностных "дублетных" фаз окончательно не установлена. "Дублетные" фазы, по-видимому, относятся к формированию кластерных образований Fe + Ta/Mo + вакансия в областях межзеренных границ или связаны с областями частичной аморфизации материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Сарычев Д.А., Сташенко В.В., Новиковский Н.М. Патент G01T1/20, 2010.
- Митрофанов К.П., Иларионова Н.В., Шпинель В.С. // ПТЭ. 1963. № 3. С. 49.
- Русаков В.С. Мессбауэровская спектроскопия локально неоднородных систем. Алматы: ОПНИ ИЯФ НЯЦ Казахстан, 2000. 431 с.
- 4. Program SRIM. http://www.srim.org/

- Белозерский Г.Н. Мессбауэровская спектроскопия как метод исследования поверхности. Москва: Энергоатомиздат, 1990. 205 с.
- *Liljequist D.* // Nucl. Instrum. and Methods. 1979.
 V. 160. P. 321.
- 7. Шпинель В.С. Резонанс гамма-лучей в кристаллах, М.: Наука, 1969. 407 с.
- 8. Srikanth S., Petric A. // J. Alloys and Compounds. 1994. V. 203. P. 281.
- Johnson E., Johansen A., Sarholt-Kristensen L. et al. // Nucl. Instrum. and Methods. Phys. Res. B. 1987. V. 19–20. № 1. P. 171.
- Кислицин С.Б., Верещак М.Ф., Манакова И.А. и др. // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. 2013. № 2. С. 17.
- 11. Jiang A., Tyson T.A., Axe L. et al. // Thin Solid Films. 2005. V. 479. P. 166.
- 12. *Sumiyama K., Ezawa H., Nakamura Y. //* J. Phys. Chem. Solids. 1987. V. 48. P. 255.

Mossbauer Study of the Implantation of Fe-57 Ions Into Metallic Ta and Mo and Stainless Steel

V. A. Andrianov^{1, *}, K. A. Bedelbekova^{2, 3}, A. N. Ozernoy², M. F. Vereshchak², I. A. Manakova², A. S. Dektereva³

¹Lomonosov Moscow State University, Scobeltsyn Institute of Nuclear Physics, Moscow, 119991 Russia ²Institute of Nuclear Physics, Almaty, 050032 Kazakhstan ³Satbayev University, Almaty, 050013 Kazakhstan *e-mail: andrva22@mail.ru

The effect of ⁵⁷Fe ion implantation, with the energy of 1 MeV and the fluence of 5×10^{16} ion/cm², on the properties of the materials of the nuclear industry: metal Ta and Mo, and 12X18H10T stainless steel, was studied using Mössbauer spectroscopy at ⁵⁷Fe nuclei and X-ray diffraction. The concentration of implanted Fe atoms was calculated using the SRIM program. The formation of two phases was observed in Ta and Mo. The main phase in molybdenum (84%) is a solid solution of Fe in Mo. The main phase in tantalum (78%) corresponds to the formation of Fe clusters in the Ta matrix. Additional surface phases, apparently, are related to the formation of clusters of Fe + Ta/Mo + vacancy in areas of grain boundaries, or are associated with the partial amorphization of materials.

Keywords: implantation, conversion electron Mössbauer spectroscopy, X-ray diffraction, SRIM program, radiation damage.

УДК 539.1.06

ИССЛЕДОВАНИЯ МОНЕТ СРЕДНЕВЕКОВОЙ ВОЛЖСКОЙ БОЛГАРИИ МЕТОДАМИ НЕЙТРОННОЙ ДИФРАКЦИИ И ТОМОГРАФИИ

© 2020 г. Б. А. Бакиров^{*a*, *b*, *, С. Е. Кичанов^{*b*,} **, Р. Х. Храмченкова^{*a*, *c*}, А. В. Белушкин^{*a*, *b*, *d*}, Д. П. Козленко^{*b*}, А. Г. Ситдиков^{*a*, *c*}}

^aКазанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, 420008 Республика Татарстан, Россия ^bОбъединенный институт ядерных исследований, Дубна, 141980 Россия ^cИнститут археологии им. А.Х. Халикова Академии наук Республики Татарстан, Kaзань, 420012 Республика Татарстан, Россия ^dДубненский государственный университет, Дубна, 141980 Россия *e-mail: bulatbakirov4795@gmail.com **e-mail: ekich@nf.jinr.ru Поступила в редакцию 24.08.2019 г. После доработки 17.09.2019 г. Принята к публикации 17.09.2019 г.

Методами нейтронной дифракции и нейтронной томографии исследован фазовый состав и пространственное распределение химических компонентов в объеме монет средневековой Волжской Болгарии. Исследованы две монеты, относящиеся к разным временным периодам этого средневекового государства: мультидирхем саманидов, датируемый первой половиной X века; и серебряная дирхем времен правления эмира Болгарской земли Булат-Тимура. Установлено, что обе монеты состоят из медно-серебряного сплава. В мультидирхеме саманидов среднее объемное содержание меди и серебра составило около 50%. Обнаружены незначительные пространственные вариации химического состава в объеме исследуемого мультидирхема. Установлено, что объемное среднее содержание серебра в дирхеме Булат-Тимура составляет около 95%.

Ключевые слова: методы неразрушающего контроля, монеты Волжской Болгарии, нейтронная дифракция, нейтронная томография, культурное наследие.

DOI: 10.31857/S1028096020040044

введение

Детальные исследования физико-химических свойств древних монет являются одним из важных направлений в неразрушающем контроле объектов культурного наследия [1, 2]. С одной стороны, нумизматический материал хранит ценную информацию о торгово-экономическом и социальном развитии древних цивилизаций и государств, а с другой стороны, монеты являются удобными модельными объектами [3-6] для исследований процессов коррозии и трещинообразования, протекающих в медных или бронзовых, серебряных или золотых археологических находках. Следует отметить, что полученные экспериментальные данные имеют важное значение для развития методологии реставрации и сохранения ценных археологических находок [7, 8], а также являются неоценимым материалом при идентификации аутентичности и подлинности особо ценных артефактов.

Исследования древних монет современными неразрушающими методами связаны не только с

экспериментальной фиксацией внутренних дефектов и выявлением распространения коррозии [3, 6], но и с детальным изучением вариаций химического и фазового состава внутри исследуемых объектов [9–13]. Известно, что химический состав нумизматического материала может дать важную информацию о месторождениях серебряной или золотой руды [12-14], из которой изготовлены монеты, соответствие определенному историческому периоду или особенностям чеканки, выявлению подделок [15]. Признанные в археологических и реставрационных научных сообществах неразрушающие методы рентгенофлуоресцентного анализа, электронной микроскопии и металлографии имеют существенное ограничение по глубине проникновения в толщу исследуемых монет [16–19]. Полученные вышеупомянутыми методами данные о химическом составе соответствуют только поверхностным слоям материала, что может быть критическим при исследовании монет из сплава меди и серебра [16, 20]. Для таких монет характерно максимальное содер-

жание серебра именно на поверхности [11, 16], что связывают с определенными процессами во время расплава исходной руды [21], особенностями чеканки монет [22] или процессами ликвации обогащенной серебром фазы двухкомпонентного сплава [11, 16]. Поэтому данные о химическом составе, полученные с поверхности монет, могут кардинально отличаться от распределения химических компонентов во всем объеме [23-26]. В этом случае выглядит оправданным применение методов неразрушающей структурной диагностики с высокой проникающей способностью в толщу металлических объектов. К таким методам относятся метод нейтронной дифракции [9–11], дающий информацию о фазовом составе исследуемого объекта, и метод нейтронной радиографии и томографии, позволяющий получать картину пространственного распределения внутренних компонентов, в том числе и химического состава [3, 6, 11, 24].

В данной работе приводятся результаты структурных исследований средневековых монет с территории Волжской Болгарии [26, 27]. Важным показателем торгово-экономического развития этого средневекового государства является наличие обширного нумизматического материала, найденного в ходе раскопок городов и поселений [28]. Удобное положение Волжской Болгарии на одном из центральных торговых путей привело к созданию экономических предпосылок формирования товарно-денежных отношений на территории Поволжья как внутри региона, так и сопредельными регионами, что привело к сложению местной монетной чеканки и широкому проникновению монет, чеканенных в других регионах. Изучение серебряных монет Волжской Болгарии новыми методами может позволить выявить особенности химического состава и технологии их изготовления для выявления закономерностей развития монетного средневекового чекана в Среднем Поволжье и других регионах этого времени [13, 29].

Отбор нумизматического материала был произведен с учетом особенностей денежного оборота региона. Для анализа были взяты монеты из фондов Музея археологии Республики Татарстан, относящиеся к двум наиболее активным периодам развития товарно-денежных отношений в регионе и максимального распространения в торговых операциях металлических монет. Мультилирхем саманилов времен хана Аль-Амира ас-Саида Абу Салиха Мансура I бин Нуха, датируемый первой половиной Х века [30] характеризует домонгольский период развития торговых связей Волжской Болгарии. Вторая монета, серебряный дирхем из Каратунского клада, чеканенная в 1361—1367 гг. во времена правления Булат-Тимура золотоордынского эмира Болгарской земли, представляет другой период активного распространения монет в Поволжье.

Монеты отличаются размерами, что позволяет определить границы информативности метода на современном этапе. Различие в сечениях рассеяния и поглощения нейтронов для меди и серебра позволило исследовать фазовый состав и восстановить его пространственное распределение в этих монетах во всем их объеме.

ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

Фотографии исследуемых монет представлены на рис. 1. Дирхем саманидов представляет собой крупную монету с диаметром около 52 мм. Имеется треугольный скол. На аверсе монеты различимы остатки легенды куфическим шрифтом с круговым орнаментом. Толщина монеты не превышает 0.8 мм. Масса монеты — 7.764 г.

Серебряный дирхем Булат-Тимура является хорошо сохранившейся цельной монетой диаметром ~17 мм. На аверсе и реверсе монеты отчетливо видны надписи куфическим шрифтом. Толщина монеты неравномерна: с одного края она достигает 0.6 мм, а на противоположном тонком крае – около 0.2 мм. Масса монеты – 0.930 г.

Исследования кристаллической структуры и фазового состава монет проводились с помощью метода нейтронной дифракции на специализированном дифрактометре для исследования микрообразцов ДН-6 [31] на высокопоточном реакторе ИБР-2. Дифракционные спектры измеряли при углах рассеяния $2\theta = 90^\circ$. Для данных углов рассеяния разрешение дифрактометра на длине волны $\lambda = 2$ Å составляло $\Delta d/d = 0.025$. Характерное время измерения одного спектра – 30 мин. Для дополнительных исследований различных участков мультидирхема использовался кадмиевый коллиматор с диаметром щели 5 мм, что позволило исследовать фазовый состав для нескольких участков монет: центра монеты, обозначенный на рис. 1а символом "Ц", и трех краевых участков – "Кр1", "Кр2" и "Кр3". Анализ дифракционных данных производился методом Ритвельда с помощью программы FullProf [32].

Пространственное распределение меди и серебра в монетах исследовалось методом нейтронной радиографии и томографии на специализированной экспериментальной станции [33, 34] на 14 канале импульсного высокопоточного реактора ИБР-2. В этом методе из-за различной степени ослабления интенсивности нейтронного пучка [35] при прохождении через компоненты разного химического состава возможно получить информацию о распределении фаз внутри объема исследуемого материала с пространственным разрешением на микронном уровне [11, 36]. В экспериментах по нейтронной томографии из набора



Рис. 1. Фотографии исследуемых монет древней Волжской Булгарии: мультидирхем саманидов (а) и дирхем Булат-Тимура (б). Для изображений каждой монеты представлены соответствующие шкалы масштаба. На фотографии мультидирхема символами "Kp1", "Ц", "Kp2" и "Kp3" обозначены участки монеты, для которых получены нейтронные дифракционные данные.

отдельных радиографических проекций, полученных при различных угловых положениях образца относительно направления нейтронного пучка, выполняется объемная реконструкция внутреннего строения исследуемой монеты. Полученная трехмерная модель представляет собой массив данных из трехмерных вокселей [35], которые характеризуют степень или коэффициент ослабления нейтронного пучка в определенной точке исследуемого образца. Размер одного вокселя в нейтронном радиографическом эксперименте составлял $52 \times 52 \times 52$ мкм. В радиографическом эксперименте конвертация нейтронов в видимый свет, регистрируемый CCD видеокамерой, происходит с помощью пластины сцинтиллятора ⁶LiF/ZnS толщиной 0.1 мм производства фирмы RC TRITEC Ltd (Швейцария). Проведение томографических экспериментов обеспечивает система гониометров HUBER с минимальным углом поворота до 0.02°. Высокий поток нейтронов на исследуемом образце определяет короткое время экспозиции – 10 с при регистрации одного нейтронного изображения. Полученные нейтронные данные корректируются на фоновые шумы детекторной системы и нормализуются на падающий нейтронный пучок с помощью программного пакета ImageJ [37]. Томографическая реконструкция из набора угловых проекций исследуемых объектов осуществлялась программой H-PITRE [38]. Для визуализации и анализа получаемых трехмерных данных использован программный комплекс VGStudio MAX 2.2 фирмы Volume Graphics (Heidelberg, Germany).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

Нейтронные исследования мультидирхема саманидов

На рис. 2 представлены нейтронные дифракционные спектры, полученные для различных участков исследуемой монеты: противоположный от скола край монеты (обозначен, как "Кр1" на рис. 1а), середина монеты ("Ц") и участок непосредственно около скола ("Кр2"). Полученные дифракционные спектры соответствуют двум фазам материала монеты: кубической фазе серебра и кубической фазе меди, пространственная группа $Fm\overline{3}m$. Из анализа относительных интенсивностей нейтронных дифракционных пиков, полученных с использованием метода Ритвельда, выявлено соответствующее объемное содержание серебра и меди в материале монеты (табл. 1). Видно, что материал монеты представляет собой сплав, состоящий из практически равных объемных долей серебра и меди. С учетом плотностей меди и серебра можно оценить среднюю массовую долю серебра в монете – около 58.9% или ~4.5 г от общей массы монеты.

Незначительные изменения на уровне нескольких процентов в относительных объемных долях серебра и меди для разных участков исследуемой монеты указывают на относительную однородность распределения фазовых компонентов в объеме монеты. Для более детального исследования пространственного распределения меди и серебра в объеме монеты были проведены эксперименты по нейтронной томографии. Коэффициент ослабления нейтронного пучка со средней длиной волны нейтронов $\lambda \sim 2$ Å для серебра составляет $\Sigma_{Ag} = 0.79$ см⁻¹ [39]. Это значение прак-



Рис. 2. Нейтронные дифракционные спектры мультидирхема, полученные для различных участков этой монеты. Представлены экспериментальные точки и рассчитанный по методу Ритвельда профиль. Вертикальные штрихи соответствуют рассчитанным положениям дифракционных пиков для кубических фаз меди (верхний ряд) и серебра (нижний ряд). Спектры соответствуют определенным участкам исследуемой монеты (см. обозначения на рис. 1 и в тексте). Отмечено несколько дифракционных рефлексов и соответствующих им индексов Миллера для фаз меди, и серебра.

тически на порядок больше, чем соответствующий коэффициент для меди: $\Sigma_{Cu} = 0.09 \text{ см}^{-1}$. В этом случае ожидается формирование хорошего радиографического контраста в экспериментах по нейтронной радиографии и томографии.

На рис. За представлена восстановленная из данных нейтронной томографии трехмерная модель исследуемой монеты. При анализе полученной трехмерной модели, учитывая малую толщину монеты и эффекты, связанные с повышенным поглощением нейтронов на поверхности монеты из-за наличия патины и внешних загрязнений, было обнаружено неравномерное распределение соответствующих объемов с большим содержанием серебра и объемов, характеризующихся доми-

Таблица 1. Полученные из данных нейтронной дифракции объемные содержания меди и серебра для различных участков мультидирхема

Участок монеты	Содержание меди, %	Содержание серебра, %		
Ц	49.5(2)	50.4(2)		
Kp1	51.0(2)	48.9(2)		
Kp2	50.4(2)	49.5(3)		
Kp3	51.9(2)	48.1(3)		

нирующим содержанием меди. Следует отметить, что в соответствии с данными нейтронной дифракции, различие в относительных объемах этих участков монеты не превышает нескольких процентов (табл. 1). Для оценки относительных объемов, занимаемых серебряной и медной компонентой, была выполнена процедура сегментации [40, 41] трехмерных нейтронных данных, в результате которой из всего объема трехмерной модели выделялись области монеты, характеризующиеся повышенным содержанием серебра. Пространственное распределение этих областей в объеме монеты представлено на рис. 36. Было установлено, что весь объем трехмерной модели монеты формируется 59868460 вокселями, что соответствует объему 8417.98 мм³. Рассчитанный объем монеты обогащенный серебром состоит из 32232288 вокселей или 4532.11 мм³ или 53.8% от общего объема монеты. Хотя разделение объемов серебряной и медной фаз в методе нейтронной томографии носит исключительно оценочный характер, полученные значения хорошо согласуются с данными. полученными в экспериментах по нейтронной дифракции (табл. 1).

Несколько поперечных и продольных виртуальных срезов, восстановленных из нейтронных томографических данных, трехмерной модели мультидирхема представлены на рис. 3в–3д. Видно, что максимальное ослабление нейтронного пучка, а значит и доминирующее содержание серебра, наблюдается для участков монеты около ее скола и в верхнем участке монеты "Kp1". Соответствующие края монеты, один из которых соответствует участку "Kp3", характеризуются повышенным содержанием меди (табл. 1).

Механизмы формирования неравномерного пространственного распределения серебряной и медной компонент в объеме исследуемого мультидирхема не ясны. Данные по нейтронной томографии указывают на явно объемный характер вариации состава химических компонентов монеты (рис. Зв и Зг), что не характерно для процессов ликвации серебра, имеющих исключительно поверхностный характер [11, 16]. В то же время на участках около скола монеты наблюдается доминирование серебряной компоненты, что может быть связано с дополнительной химической обработкой монеты [42] другими исследователями. Мы можем предположить, что объемная вариация химического состава мультидирхема может быть связана с особенностями состава медно-серебряной руды [13, 29] или процессами ее расплава при чеканке.
(B)



Рис. 3. Трехмерная модель исследуемого мультилирхема, восстановленная из данных нейтронной томографии (а) и выделенная из трехмерных данных область монеты с повышенным содержанием серебра (б). Более светлые участки соответствуют максимальному коэффициенту ослабления нейтронного пучка или областям с высокой концентрацией серебра. Более темные области характеризуют низкое сечение полного поглощения нейтронов, что соответствует областям с высоким содержанием меди. Представлены продольные виртуальные срезы восстановленной трехмерной модели исследуемого мультидирхема, соответствующие участкам монеты "Ц" и "Кр1" (в) и участка "Кр3" (г) и поперечный виртуальный срез трехмерной модели мультидирхема в районе скола "Кр2" (д).

Нейтронные исследования серебряного дирхема Булат-Тимура

(a)

Малый размер этой монеты не позволил просканировать различные ее участки, поэтому нейтронные дифракционные данные получены для всего объема исследуемой монеты. На рис. 4 пред-



Рис. 4. Нейтронный дифракционный спектр серебряного дирхема Булат-Тимура. Представлены экспериментальные точки и рассчитанный по методу Ритвельда профиль. Вертикальные штрихи соответствуют рассчитанным положениям дифракционных пиков для кубических фазы меди (верхний ряд) и серебра (нижний ряд). Отмечены дифракционные рефлексы и соответствующие им индексы Миллера для фаз меди и серебра.

ставлен нейтронный дифракционный спектр монеты Булат-Тимура. Видно, что в случае этого дирхема фаза серебра является доминирующей во всем объеме монеты. Наблюдается только слабый рефлекс на $d_{hkl} \sim 1.8$ Å, который соответствует дифракционному пику (200) кубической фазы меди. Из анализа нейтронных дифракционных данных рассчитано объемное содержание серебра и меди в материале дирхема: 94.8(3)% серебра и 5.2(1)% меди. Рассчитанная масса меди в монете составила 0.04 г, а серебра 0.89 г.

Для исследования внутреннего строения дирхема были проведены эксперименты по нейтрон-



Рис. 5. Трехмерная модель серебряного дирхема Булат-Тимура, восстановленная из данных нейтронной томографии (а). Представлены продольные виртуальные срезы восстановленной трехмерной модели, соответствующие тонкому краю монеты (б), середине монеты (в) и толстому краю монеты (г).

ной радиографии и томографии. На рис. 5 представлены восстановленная из данных нейтронной томографии трехмерная модель дирхема Булат-Тимура и несколько виртуальных поперечных срезов монеты. Нейтронные данные указывают на равномерное распределение серебра в материале монеты. Пространственная локализация медной фазы не была установлена из-за малой концентрации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами неразрушающей структурной диагностики – нейтронной дифракции и нейтронной томографии – исследованы монеты различных временных периодов развития средневековой Волжской Болгарии. Установлено, что обе исследованных монеты состоят из медно-серебряного сплава. Однако, для мультидирхема саманидов, датируемого Х веком, характерно очень высокое содержание меди – в среднем около 50% от общего объема материала монеты. Пространственное распределение серебра и меди в этой монете неоднородно, что может быть связано как с особенностями исходной руды, так и с процессами при чеканке монеты. Характерных для процессов ликвации – выделений высокой концентрации серебра на поверхности монеты не обнаружено. В отличие от мультидирхема, дирхем времен правления эмира Булат-Тимура (конец XIV в.) практически полностью состоит из серебра. Объемное содержание меди в этой исследуемой монете крайне низкое – 5.2%. Данные по составу этой монеты вполне согласуются с результатами исследований золотоордынских монет указанного периода [43].

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследователи выражают благодарность А.И. Бугарчеву и Д.Г. Мухаметшину за нумизматическую идентификацию монет, а также Музею Археологии Республики Татарстан в лице А.С. Мухаметшиной за предоставленный материал.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Janssens K.H.A., Grieken R. van (René). Non-Destructive Microanalysis of Cultural Heritage Materials. Elsevier, 2004. 800 p.
- 2. *Lang J., Middleton A.* Radiography of Cultural Material. Elsevier Butterworth-Heinemann, 2005. 198 p.
- 3. *Griesser M., Traum R., Vondrovec K. et al.* // IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 2012. V. 37. № 1. P. 5. https://doi.org/10.1088/1757-899X/37/1/012011
- Bugoi R., Constantinescu B., Constantin F. et al. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 1999. V. 242. № 3. P. 777. https://doi.org/10.1007/BF02347394

- 5. Debernardi P., Corsi J., Angelini I. et al. // Archaeol. Anthropol. Sci. 2018. V. 10. № 7. P. 1585. https://doi.org/10.1007/s12520-017-0464-y
- Kichanov S.E., Nazarov K., Kozlenko D.P. et al. // J. Surf. Investig.: X-Ray, Synchrotron and Neutron Tech. 2017. V. 11. № 3. P. 585. https://doi.org/10.1134/S1027451017030296
- Zwicker U., Oddy A. Metal Plating and Patination. Butterworth-Heinemann, 1993. P. 223. https://doi.org/10.1016/B978-0-7506-1611-9.50024-8
- Nørgaard H.W. // J. Archaeological Science. 2015. V. 64. P. 110. https://doi.org/10.1016/j.jas.2015.10.005
- Corsi J., Grazzi F., Lo Giudice A. et al. // Microchemical J. 2016. V. 126. P. 501.
- https://doi.org/10.1016/j.microc.2016.01.006
- 10. *Siouris I.M., Katsavounis S., Kockelmann W.* // J. Phys. Conf. Ser. IOP Publishing, 2012. V. 340. № 1. P. 8. https://doi.org/10.1088/1742-6596/340/1/012112
- 11. Абрамзон М.Г., Сапрыкина И.А., Кичанов С.Е. и др. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2018. № 2. С. 24. https://doi.org/10.7868/S0207352818020038
- Шайхутдинова Е.Ф., Храмченкова Р.Х., Ситдиков А.Г. // Нумизматика Золотой Орды. 2016. № 6. С. 113.
- 13. *Khramchenkova R.Kh., Shaykhutdinova, E.F., Begovatov E.A. et al.* // Povolzhskaya Arkheologiya (The Volga River Reg. Archaeol.). 2015. V. 3. № 13. P. 176.
- Sodaei B., Hajivaliei M., Khademi Nadooshan F. // Mediterranean Arhaeology and Archaeometry. 2013. V. 13. № 1. P. 161.
- Mezzasalma A.M., Mondio G., Serafino T. et al. // Mediterranean Archaeology and Archaeometry. 2009. V. 9. № 2. P. 15.
- 16. Beck L., Bosonnet S., Reveillon S. et al. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms. 2004. V. 226, № 1–2. P. 153. https://doi.org/10.1016/j.nimb.2004.06.044
- Ingo G.M., Balbi S., de Caro T. et al. // Appl. Phys. A. 2006. V. 83. № 4. P. 493. https://doi.org/10.1007/s00339-006-3533-0
- Weber G., Guillaume J., Garnir H.P. et al. // Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms. 2000. V. 161. P. 724. https://doi.org/10.1016/S0168-583X(99)00948-9
- *Tate J.* // Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms. 1986. V. 14. № 1. P. 20.
 - https://doi.org/10.1016/0168-583X(86)90417-9
- Caridi F, Torrisi L., Cutroneo M. et al. // Appl. Surf. Sci. 2013. V. 272. P. 82. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.02.071
- 21. Šmit Ž., Kos P. // Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms. 1984. V. 3. № 1–3. P. 416. https://doi.org/10.1016/0168-583X(84)90409-9
- Meyer M.-A., Demortier G. // Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms. 1990. V. 49. № 1–4. P. 300. https://doi.org/10.1016/0168-583X(90)90264-U

Keywords: methods of non-destructive testing, coins of Volga Bulgaria, neutron diffraction, neutron tomography, cultural heritage.

- 23. Khramchenkova R., Safina I., Drobyshev S. et al. // Advanced Nanomaterials. 2019. P. 1. https://doi.org/10.1016/C2017-0-00296-3
- 24. Khramchenkova R., Shaykhutdinova E., Bugarchev A. et al. // Acta Imeko. 2017. V. 6. № 3. P. 94. https://doi.org/10.21014/acta imeko.v6i3.463
- 25. Salvemini F., Olsen S.R., Luzin V. et al. // Mater. Charact. 2016. V. 118. P. 175. https://doi.org/10.1016/j.matchar.2016.05.018
- 26. Кропоткин В.В. Торговые связи Волжской Булгарии в X в. по нумизматическим данным. М.: Наука. 1970. 147 с.
- 27. Фахрутдинов Р.Г. Очерки по истории Волжской Булгарии. М.: Наука, 1984. 8 с.
- 28. Нунан Т.С. // Археология, история, нумезматика, этнография Восточной Европы. Сборник статей памяти В.И. Дубова. 2004. С. 256.
- 29. Begovatov E., Lebedev V., Khramchenkova R. // Povolzhskaya Arkheologiya (The Volga River Reg. Archaeol.). 2013. V. 3. № 5. P. 169. https://doi.org/10.24852/pa2013.3.5.169.174
- 30. Begovatov E., Kazakov E., Mukhametshin D., Singatullina A. // Povolzhskaya Arkheologiya (The Volga River Reg. Archaeol.). 2013. V. 4. № 6. P. 47. https://doi.org/10.24852/pa2013.4.6.47.63
- 31. Kozlenko D.P., Kichanov S.E., Lukin E., Savenko B.N. // Crystals. 2018. V. 8. № 8. P. 331. https://doi.org/10.3390/cryst8080331
- 32. *Rodríguez-Carvajal J.* // Phys. B Condens. Matter. 1993. V. 192. № 1–2. P. 55. https://doi.org/10.1016/0921-4526(93)90108-I

- 33. Kozlenko D.P., Kichanov S.E., Lukin E. et al. // Phys. Part. Nucl. Lett. 2016. V. 13. № 3. P. 346. https://doi.org/10.1134/S1547477116030146
- 34. Kozlenko D.P., Kichanov S.E., Lukin E. et al. // Phys. Procedia. 2015. V. 69. P. 87. https://doi.org/10.1016/j.phpro.2015.07.012
- 35. Lehmann E. Mannes D., Kaestner A., Grünzweig C. // Phys. Procedia. 2017. V. 88. P. 5. https://doi.org/10.1016/j.phpro.2017.06.055
- 36. Rant J.J., Milič Z., Turk P., Lengar I. // The 8th International Conference of the Slovenian Society for Non-Destructive Testing. 2005. P. 181.
- 37. Schneider C.A., Rasband W.S., Eliceiri K.W. // Nat. Methods. 2012. V. 9. № 7. P. 671. https://doi.org/10.1038/nmeth.2089
- 38. Chen R.-C., Dreossi D., Mancini L. et al. // J. Synchrotron Radiat. 2012. V. 19. № 5. P. 836. https://doi.org/10.1107/S0909049512029731
- 39. Sears V.F. // Neutron News. 1992. V. 3. № 3. P. 26. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-398374-9.09989-7
- 40. Otsu N.A. // IEEE Trans. Syst. Man. Cybern. 1979. V. 9. № 1. P. 62. https://doi.org/10.1109/TSMC.1979.4310076
- 41. Kichanov S.E., Kozlenko D.P., Lukin E. et al. // Meteorit. Planet. Sci. 2018. № 53. P. 2155. https://doi.org/10.1111/maps.13115
- 42. Hall E.T., Metcalf D.M. Methods of chemical and metallurgical investigation of ancient coinage. Royal Numismatic Society, 1972. 446 p.
- 43. Шайхутдинова Е.Ф., Храмченкова Р.Х., Бакиров Б.А. // Археология евразийских степей. 2018. № 5. С. 243.

Studies of Coins of Medieval Volga Bulgaria by Neutron Diffraction and Tomography

B. A. Bakirov^{1, 2, *}, S. E. Kichanov^{2, **}, R. Kh. Khramchenkova^{1, 3}, A. V. Belushkin^{1, 2, 4}, D. P. Kozlenko², A. G. Sitdikov^{1, 3}

¹Kazan (Volga Region) Federal University, Republic of Tatarstan, Kazan, 420008 Russia ²Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, 141980 Russia

³Institute of Archeology. OH. Khalikov, Academy of Sciences of the Republic of Tatarstan, Republic of Tatarstan, Kazan, 420012 Russia

⁴Dubna State University, Dubna, 141980 Russia

*e-mail: bulatbakirov4795@gmail.com

**e-mail: ekich@nf.jinr.ru

The phase composition and spatial distribution of chemical components in the volume of coins of medieval Volga Bulgaria were studied using neutron diffraction and neutron tomography. Two coins belonging to different time periods of this medieval state were studied: the Samanid multidirham, dating from the first half of the 10th century; and silver dirham during the reign of the Bulgarian Bulat-Timur emir. It was established that both coins consist of a copper-silver alloy. In the Samanid multidirham the average volume content of copper and silver was about 50%. Minor spatial variations in chemical composition were found in the volume of the multidirham under study. It was established that the volume average silver content in Bulat-Timur dirham is

2020

ПОВЕРХНОСТЬ. РЕНТГЕНОВСКИЕ, СИНХРОТРОННЫЕ И НЕЙТРОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ, 2020, № 4, с. 76–83

УДК 539.621:53.086:539.5

ИЗУЧЕНИЕ ТОПОГРАФИИ И СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ МОРОЗОСТОЙКИХ РЕЗИН, МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

© 2020 г. Т. И. Муравьёва^{*a*, *}, О. О. Щербакова^{*a*, **}, Д. Л. Загорский^{*a*, *b*}, В. А. Лапицкая^{*c*}, Т. А. Кузнецова^{*c*}

^аИнститут проблем механики им. А.Ю. Ишлинского РАН, Москва, 119526 Россия ^bРоссийский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина, Москва, 119991 Россия ^cИнститут тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси, Минск, 220072 Беларусь *e-mail: muravyeva@list.ru **e-mail: shcherbakovaoo@mail.ru Поступила в редакцию 17.06.2019 г.

После доработки 23.07.2019 г. Принята к публикации 28.07.2019 г.

Изучены возможности создания морозостойких резин новых типов путем использования углеродных нанотрубок в качестве наполнителя-модификатора эластомерной основы — эпихлоргидринового каучука. Образцы с содержанием нанотрубок 1 и 10% сравнивали с исходным не модифицированным образцом. Методом растровой электронной микроскопии (с элементным анализом) были изучены образцы исходные и после трибологических испытаний. Методом сканирующей зондовой микроскопии были изучены топография поверхности и физико-механические свойства (модуль упругости и адгезия). Показано, что добавление углеродных нанотрубок в эластомер стабилизирует его состав и приводит к структурированию эластомерной основы. Изучение приготовленных после трибологических испытаний срезов образцов позволило выделить несколько областей — тонкий "поверхностный" (толщина 10–15 мкм) и "приповерхностный" слои. Выявлено сильное перераспределение элементов — концентрация серы и цинка значительно увеличивается на поверхности. Показано, что при трибоиспытаниях основные изменения происходят именно в поверхностном слое, а приповерхностный слой трансформируется мало. Установлено, что добавление углеродных нанотрубок приводит к увеличению модуля упругости в приповерхностных слоях.

Ключевые слова: эластомеры, трибологические свойства, электронная микроскопия, рентгеноспектральный элементный анализ, атомно-силовая микроскопия. DOI: 10.31857/S102809602004010X

ВВЕДЕНИЕ

Эластомеры широко используются во многих областях народного хозяйства, поэтому разработка новых композитных материалов представляет большой интерес. В частности, актуальной проблемой является оптимизация свойств резин уплотнительного назначения, эксплуатирующихся в регионах с холодным климатом [1-4]. Эти материалы должны удовлетворять ряду требований – обладать высокой морозостойкостью, выдерживать импульсные нагрузки, высокое давление, иметь повышенные прочностные и релаксационные свойства, обладать стойкостью к агрессивным средам. Для этого очень важен правильный подбор как эластомерной основы, так и соответствующих модификаторов. В качестве основы хорошо подходит эпихлоргидриновый каучук (ЭПХГ), который масло-, нефте-, бензо-, газо-

В качестве модификатора в работе использовали углеродные нанотрубки (УНТ). Известно, что УНТ в последное время актирио новели приме

ких температурах [5, 6].

и озоностойкий как при низких, так и при высо-

ли углеродные нанотруски (Унтт). Известно, что УНТ в последнее время активно начали применять в качестве наполнителей (модификаторов) различных материалов. В силу особой электронной структуры УНТ способны изменять свойства металлических материалов и сплавов [7]. В ряде работ исследовали добавление УНТ в некоторые эластомеры: благодаря уникальным особенностям [8] они способствуют улучшению эксплуатационных свойств материалов [9–11]. Показано также, что проявляется существенное различие между свойствами в глубине материала и на его поверхности [12]. Это различие можно достоверно определить методами зондовой микроскопии [13, 14]. Однако до настоящего времени влияние добавления УНТ в эластомеры на основе ЭПХГ на их структуру и свойства практически не оценивали. Также представляет интерес исследование влияния трения на изменение топографии, элементного состава и свойств поверхности композита из ЭПХГ и УНТ. Изучению этих вопросов и посвящена настоящая работа.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследования служили образцы эластомеров на основе ЭПХГ, модифицированного различным количеством УНТ. Образцы готовили на оборудовании Plasti-Corder Brabender (синтез проводился в Северо-Восточном федеральном университете им. М.К. Аммосова, г. Якутск) [15]. Компоненты смешивали при повышенной температуре и вулканизировали в гидравлическом прессе. Были получены девять образцов, наиболее характерные из них были выбраны для исследования. Образец № 1 был изготовлен из базового ЭПХГ, а образцы № 2 и № 3 содержали в своем составе 1 и 10 массовых частей УНТ соответственно. Помимо поверхности изучали и приповерхностные слои образцов, для чего были приготовлены торцевые срезы.

Трибологические испытания были выполнены на трибометре UMT-2, оборудованном низкотемпературной камерой, моделирующей режим эксплуатации эластомеров в реальных условиях. Испытания проводили при контактном давлении до 0.3 МПа, скорости скольжения до 100 мм/с и объемной температуре от -25 до 22°С. Методика испытаний подробно описана в [16]. Ниже приведены результаты, полученные после трибоиспытаний при минимальной температуре.

Поверхностные и приповерхностные слои (на срезах) образцов изучали до и после трибологических испытаний. В исследовании применяли различные методы микроскопии. Морфологию поверхности изучали в растровом электронном микроскопе (РЭМ) FEI Quanta 650 при ускоряющем напряжении 25 кВ и увеличении от 200× до 20000×. Использовали детекторы вторичных и обратно отраженных электронов. Для определения элементного состава образцов применяли энергодисперсионный рентгеновский анализатор EDAX, входящий в комплектацию микроскопа. Исследуемые образцы являются диэлектриками, поэтому был выбран специальный низковакуумный режим микроскопа. В этом режиме в качестве рабочей среды использовали разреженный водяной пар при давлении 15-20 Па. Отметим, что применение этого режима позволило избежать металлизации поверхности (известно, что при металлизации эластомеров возможно повреждение их поверхности и изменение ее элементного состава).

Морфологию и механические свойств поверхности эластомеров исследовали методом сканирующей зондовой микроскопии (C3M) с помощью атомно-силового микроскопа Dimension FastScan (Bruker, США) в режиме PeakForce QNM с использованием стандартных кремниевых кантилеверов типа NSC-11 (производство Micro-Mash, Эстония) с радиусом кривизны острия зонда 14 нм и жесткостью консоли 8.61 Н/м. Изучали поверхность торцевых срезов (на разной глубине) образцов № 1 и № 2.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Электронная микроскопия

При проведении электронно-микроскопических исследований изображения получали с использованием двух детекторов (вторичных и обратно отраженных электронов). Детекторы работали одновременно, что позволило визуализировать различные особенности топографии поверхности изучаемых объектов. На рис. 1 в качестве примера представлены результаты, полученные для образца № 1. Из рисунка видно, что изображения дают близкую информацию о топографии поверхности. Вместе с тем полученные картины несколько различаются: использование детектора обратно отраженных электронов позволяет сразу же визуализировать различные фазы на поверхности образца. Поэтому далее представлены только результаты исследования, полученные в режиме детектирования обратно отраженных электронов.

На рис. 2 приведены РЭМ-изображения поверхности базового образца № 1 до и после испытаний, а также торцевого среза после испытаний. В табл. 1 дан соответствующий элементный состав. Анализ результатов показывает, что исходная поверхность достаточно гладкая, а после испытаний становится более развитой. Также на поверхности после испытаний появились фазы, различающиеся по "цвету" и элементному составу. "Светлые" области близки по составу к исходной поверхности, "темные" сильно отличаются от нее. Это можно объяснить характером взаимодействия с контртелом: поверхность образца неровная и контакт при трении происходит не по всей площади. Светлые области соответствуют минимальному контакту с контртелом, а более темные области являются контактными поверхностями. Из полученных результатов следует, что параметры поверхности эластомеров без УНТ сильно изменяются в процессе трения. Также выявлено перераспределение элементов, происходящее после испытаний. В целом, в результате трибоиспытаний на поверхности увеличивается содержание углерода и кислорода и снижается содержание серы и цинка. Анализ торцевого среза образца позволяет выделить "приповерхност-



Рис. 1. РЭМ-изображение поверхности области образца № 1 после трибологических испытаний, полученное в режиме детектирования: а – вторичных электронов; б – обратно отраженных электронов.



Рис. 2. РЭМ-изображения образца № 1: а – исходная поверхность; б – поверхность после испытаний; в – торцевой срез после испытаний (выделены области элементного анализа).

ный" слой толщиной около 20 мкм, его состав близок к составу поверхности и заметно отличается от состава в объеме.

Результаты исследования образцов, содержащих различное количество УНТ, приведены ниже: на рис. 3 и 4 представлены изображения поверхности (исходной и после трибоиспытаний) и торцевых срезов образцов № 2 и № 3. В табл. 2 и 3 приведен соответствующий элементный состав. Отметим, что у эластомеров, модифицированных УНТ, на поверхности также имеются области, различающиеся на РЭМ-изображениях топографией и "цветом". Их наличие связано, очевидно, с зонами контакта трущихся поверхностей. Элементные составы этих областей практически не различаются.

Как и в случае образца № 1, исходная поверхность гладкая, а после трибоиспытаний она ста-

Поверхность	Исслед мастии	Содержание элементов, мас. %																
	исслед. участки	С	Ν	0	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Ti	Zn					
Исходная	Весь	35.3	8.6	2.8	0.5	0.4	0.1	34.3	1.6	_	0.3	-	16.1					
После испытаний	1	48.5	5.1	7.3	0.7	0.5	0.2	23.5	2.4	_	0.1	_	11.7					
	2	71.6	2.6	11.2	1.9	1.2	0.3	4.6	3.4	—	0.3	—	2.9					
	Весь	65.1	3.7	12.5	1.5	0.8	0.2	8.1	3.3	-	0.3	_	4.5					
Срез	1	56.3	0.1	5.7	0.1	0.6	0.1	10.2	13.6	0.2	2.9	0.7	9.5					
	2	72.6	2.9	12.2	1.3	0.9	0.1	3.4	3.7	0.1	0.3	0.1	2.4					
	3	76.3	0.6	8.8	0.9	0.8	—	3.7	5.5	0.1	0.1	0.1	3.1					

Таблица 1. Химический состав образца № 1



Рис. 3. РЭМ-изображения образца № 2: а – исходная поверхность; б – поверхность после испытаний; в – торцевой срез после испытаний (выделены области элементного анализа).



Рис. 4. РЭМ-изображения образца № 3: а – исходная поверхность; б – поверхность после испытаний; в – торцевой срез после испытаний (выделены области элементного анализа).

новится неоднородной. Видно, что добавление даже 1% УНТ существенно модифицирует свойства: химический состав контактной поверхности после испытаний практически не изменился по сравнению с исходной поверхностью. Добавление 10% УНТ несколько трансформирует топографию поверхности — визуально она становится более плотной и гладкой, вместе с тем на ней появляются равномерно распределенные каверны. Следует отметить, что топография и состав поверхности образца, модифицированного 10% УНТ, после испытаний практически не изменился. Анализ среза показывает, что состав приповерхностного слоя практически не отличается от состава в объеме. Значительные изменения происходят лишь в очень тонком "поверхностном" слое, однако оценить эти изменения не удалось из-за его малой толщины — не более нескольких микрометров.

Сравнение среза и поверхности позволяет сделать вывод о большом различии в концентрациях серы и цинка — на поверхности их содержание значительно выше, чем в объеме. Большой интерес представляет содержание углерода: приведен-

 \sim

Пореруность	Исспел участии				C	лодерх	жание	элеме	ентов,	Mac. 7	0			Zn				
поверлюеть	песлед. участки	С	Ν	0	Mg	Al	Si	S	Cl	Κ	Ca	Ti	Co	Zn				
Исходная	Весь	36.9	9.8	6.5	1.6	1.1	0.2	25.6	4.7	_	0.2	١	0.1	13.3				
После испытаний	1	40.5	9.6	7.2	1.0	1.1	0.2	22.6	4.2	—	0.2	-	0.1	13.3				
	2	36.8	9.7	8.9	1.5	1.4	0.3	22.9	5.4	—	0.1	—	0.2	12.8				
	3	35.1	7.7	6.1	0.9	0.8	0.3	29.2	3.3	—	0.4	_	0.1	16.1				
	Весь	41.9	8.9	9.1	1.1	1.1	0.4	20.8	4.2	_	0.2	_	0.1	12.2				
Срез	1	68.8	0.8	12.1	1.0	0.9	0.1	5.5	5.2	0.1	0.5	0.5	0.1	4.4				
	2	72.5	1.2	10.5	1.3	0.9	0.1	4.5	5.8	0.1	0.3	0.2	0.1	2.5				
	3	72.1	1.3	10.3	1.6	1.2	0.1	4.5	5.1	0.1	0.1	0.1	0.1	3.4				

Таблица 2. Химический состав образца № 2

Поверхность]	Исслед участки	Содержание элементов, мас. %												
поверхноств	песлед. участки	С	Ν	0	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Ti	Co	Zn
Исходная	1	37.8	12.3	4.9	0.5	0.4	0.1	27.7	3.2	_	0.1	_	0.1	12.9
	2	36.6	14.4	5.4	0.4	0.5	0.2	25.8	3.1	_	0.9	—	0.1	12.6
	Весь	38.9	12.5	6.1	0.6	0.6	0.1	25.6	3.4	_	0.1	—	0.2	11.9
После испытаний	1	32.2	6.5	5.8	0.4	0.3	0.1	36.3	1.7	_	0.1	_	0.2	16.4
	2	36.9	9.1	8.1	0.9	0.8	0.4	26.4	2.8	—	0.3	—	0.2	14.1
	3	32.9	6.3	5.5	0.2	0.2	0.1	36.8	1.4	—	0.1	—	0.2	16.3
	Весь	37.9	9.6	8.5	0.9	0.7	0.4	25.7	2.7	_	_	—	0.2	13.4
Срез	1	75.6	0.3	7.9	0.9	0.9	_	3.6	5.4	0.1	0.2	0.1	0.3	4.7
	2	73.9	2.2	10.3	1.2	1.1	0.1	3.2	4.6	0.1	0.2	0.3	0.2	2.6
	3	76.2	2.1	10.1	1.2	1.1	0.1	2.9	3.6	0.1	0.1	0.1	0.1	2.3

Таблица 3. Химический состав образца № 3

ные данные, казалось бы, свидетельствуют о том, что его содержание на поверхности значительно меньше, чем в объеме. Однако здесь необходимо учитывать и присутствие других элементов — серы и цинка, сильное увеличение концентрации которых на поверхности приводит к относительному снижению доли углерода. В целом выводы о концентрации углерода сделать достаточно сложно в силу ряда причин: невозможности точно определить содержание легких элементов методом энергодисперсионного анализа, использования "масляного" насоса и углеродного скотча в РЭМ.

Зондовая микроскопия

Были исследованы поверхности срезов образцов № 1 и № 2 в "приповерхностном" слое (расстояние 10–15 мкм от поверхности трения) и на глубине. Метод атомно-силовой микроскопии (ACM) позволил, помимо топографии, оценить упругие и адгезионные свойства поверхностей. Полученные ACM-изображения продемонстрированы на рис. 5 и 6. Численные значения модуля упругости и силы адгезии представлены в табл. 4.

Данные СЗМ свидетельствуют о том, что поверхность на срезе немодифицированного образца имеет более развитый рельеф. Так R_a (параметр шероховатости) образца без УНТ у поверхности составляет 114 нм, на глубине – 119 нм. При добавлении 1% УНТ у поверхности R_a составляет 77.8 нм, а на глубине – 82.6 нм. На изображениях приповерхностного слоя исходного образца ЭПХГ видна текстура, возникающая в результате деформации данной зоны (рис. 5а). В глубине материала текстуры нет, округлые зерна диаметром от 0.2 до 2 мкм выступают из матрицы (рис. 5б). Скоплениям этих выступающих зерен соответствуют на карте модуля упругости более высокие значения (рис. 5в, 5г). Модули упругости не модифицированного образца № 1 у поверхности и на глубине заметно различаются — модуль упругости вблизи поверхности примерно в шесть раз меньше, чем "в объеме" (табл. 4).

Силы адгезии у поверхности и в глубине немодифицированного образца различны: в приповерхностном слое они ниже, что можно объяснить некоторым уплотнением приповерхностного слоя при деформации. Следует учесть, что измерения адгезии на воздухе фактически проводятся в тонком слое воды, адсорбирующейся на исследуемом образце: уменьшение "поверхностной пористости" при уплотнении может снижать количество влаги и влиять на значение определяемой силы адгезии. Распределение "пятен" с повышенными значениями сил адгезии в исходном образце неравномерно и приблизительно одинаково как в приповерхностном слое, так и в глубине материала.

Добавление 1% УНТ к ЭПХГ кардинально меняет его микроструктуру (рис. 6). В отличие от зерен размером от 0.2 до 2 мкм в матрице, весь срез модифицированного образца состоит из одно-

Таблица 4. Модуль упругости и сила адгезии на поверхности срезов исходного образца ЭПХГ и модифицированного 1% УНТ

	Модуль упругости, МПа							
образец	у поверхности трения	в глубине						
1	5.8	33.1						
2	82.4	45.1						
	Адгезия, нН							
образец	у поверхности трения	в глубине						
1	88.5	115.9						
2	45.8	54.2						



Рис. 5. АСМ-изображения среза образца № 1 исходного ЭПХГ: а – топография вблизи поверхности; б – топография в объеме; в – модуль упругости вблизи поверхности; г – модуль упругости области в объеме; д – адгезия вблизи поверхности; с – модуль упругости в объеме.



Рис. 6. АСМ-изображения среза образца № 2 ЭПХГ, модифицированного 1% УНТ: а – топография вблизи поверхности; б – топография в объеме; в – модуль упругости вблизи поверхности; г – модуль упругости в объеме; д – адгезия вблизи поверхности; е – адгезия в объеме.

ПОВЕРХНОСТЬ. РЕНТГЕНОВСКИЕ, СИНХРОТРОННЫЕ И НЕЙТРОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ № 4 2020

родных зерен диаметром 100 нм (рис. 6а, 6б) – и у поверхности, и в глубине материала. Отличие приповерхностного слоя в том. что пол лействием деформации образуются крупные блоки из этих зерен (рис. 6б) размером от одного до десятков микрометров. Они обладают повышенными значениями модуля упругости по отношению ко всей поверхности среза. В объеме модифицированного ЭПХГ области с повышенными значениями модуля упругости распределены равномерно. их размер составляет от 100 нм до 1 мкм. Модуль упругости модифицированного образца № 2 у поверхности больше объемного примерно в два раза. На карте адгезионных сил в модифицированном образце (рис. 6д. 6е) видны дисперсные области с повышенными значениями адгезионных сил – размер областей порядка 100 нм, и они распределены равномерно по всему образцу. Отметим, что во внутренней области модифицированного образца они распределены более равномерно. Значения адгезионных сил в приповерхностном слое и в объеме модифицированного образца близки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ полученных результатов позволяет выделить "поверхностный слой" (толщиной 2–3 мкм) и "приповерхностный слой" (15-25 мкм). "Поверхностный слой" четко виден на РЭМ-изображениях, однако из-за его малой толщины провести количественные измерения не удалось. Методом РЭМ и СЗМ изучали "приповерхностный слой" срезов. Установлено, что "приповерхностный слой" образца № 1 (без УНТ) значительно отличается от объема – он деформируется, и в нем происходит перераспределение элементов. У эластомеров, модифицированных УНТ (образцы № 2 и № 3), сильно изменен лишь тонкий "поверхностный слой", а элементный состав "приповерхностного слоя" приближен к составу в объеме. Малые добавки (1% УНТ) заметно изменяет свойства эластомера. Изменяется как объем, так и (в большей степени) поверхность. Очевидно, что введение УНТ приводит к структурированию эластомерной основы. Можно сделать вывод о том, что введение УНТ в эластомер стабилизирует его состав (испытания изменяют химический состав только на поверхности, мало затрагивая приповерхностные слои).

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарны Н.Н. Петровой за предоставленные морозостойкие резины, И.В. Шкалею за проведение трибологических испытаний. Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 19-08-00615) (проведение электронно-микроскопических исследований) и Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № Ф18Р-239) (проведение исследований с использованием зондовой микроскопии).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Говорова О.А., Вишницкий А.С., Чубарова А.С., Морозов Ю.Л. // Каучук и резина. 1999. № 2. С. 18.
- 2. Портнягина В.В., Петрова Н.Н., Заровняев Б.Н. // Горный информационно-аналитический бюлл. (науч.-тех. журн). 2014. № 9. С. 371.
- 3. Румянцева А.В., Клочков В.И., Курлянд С.К., Хвостик Г.М. // Молодой ученый. 2014. № 14.1. С. 39.
- 4. Ефимов В.А., Шведкова А.К., Коренькова Т.Г., Кириллов В.Н. // Тр. ВИАМ. 2013. № 1. С. 5.
- 5. *Елисеев О.А., Чайкун А.М., Бузник В.М. и др.* // Перспективные материалы. 2015. № 11. С. 5.
- 6. *Петрова Н.Н., Попова А.Ф., Федотова Е.С. //* Каучук и резина. 2002. № 3. С. 6.
- Жданок С.А., Свириденок А.И., Игнатовский М.И. и др. // Инж.-физ. журн. 2010. Т. 83. № 1. С. 3. https://doi.org/10.1007/s10891-010-0312-8
- 8. Портнягина В.В., Петрова Н.Н. // Каучук и резина. 2014. № 6. С. 40.
- 9. *Морозов А.В., Петрова Н.Н.* // Трение и износ. 2016. Т. 37. № 2. С. 162.
- 10. *Морозов А.В., Муравьева Т.И., Петрова Н.Н. и др. //* Каучук и резина. 2015. № 6. С. 24.
- 11. Горячева И.Г., Маховская Ю.Ю., Морозов А.В., Степанов Ф.И. Трение эластомеров: модулирование и эксперимент. Ижевск: Ижевский институт компьютерных исследований, 2017. 204 с.
- Sukhanova T.E., Kuznetsova T.A., Lapitskaya V.A. et al. Characterization of Multiblock (Segmented) Copolyurethane-Imides and Nanocomposites Based Thereof Using AFM, Nanotribology, and Nanoindentation Methods // Atomic Force Microscopy and Its Applications, 2018. https://doi.org/10.5772/intechopen.78625
- 13. Lapitskaya V.A, Kuznetsova T.A., Chizhik S.A. et al. // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Engin. 2018. V. 443. P. 012019.
 - https://doi.org/10.1088/1757-899X/443/1/012019
- 14. Kuznetsova T.A., Zubar T.I., Lapitskaya V.A. et al. // IOP Conf. Ser.: Mater Sci. Engin. 2017. V. 256. P. 012022. https://doi.org/10.1088/1757-899X/256/1/012022
- Shcherbakova O.O., Muravyeva T.I., Gainutdinov R.V. et al. // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Engin. 2018. V. 443. P. 012030. https://doi.org/10.1088/1757-899X/443/1/012030
- Столярова О.О., Муравьёва Т.И., Гайнутдинов Р.В. и др. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2016. № 9. С. 46. https://doi.org/10.1134/S1027451016050141

Study of the Topography and Properties of Surface Layers of Frost-Resistant Rubber Modified by Carbon Nanotubes

T. I. Muravyeva^{1, *}, O. O. Shcherbakova^{1, **}, D. L. Zagorskiy^{1, 2}, V. A. Lapitskaya³, T. A. Kuznetsova³

¹Ishlinsky Institute for Problems in Mechanics RAS, Moscow, 119526 Russia ²Gubkin Russian State University of Oil and Gas, Moscow, 119991 Russia ³A.V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of NAS Belarus, Minsk, 220072 Belarus *e-mail: muravyeva@list.ru **e-mail: shcherbakovaoo@mail.ru

The possibilities of creating new type frost-resistant rubbers by using carbon nanotubes as filler-modifiers for an elastomeric base (epichlorohydrin rubber) were studied. Samples with a nanotube content of 1 and 10% were compared with the initial unmodified sample. Tribological tests were performed. The method of electron microscopy (with elemental analysis) was used to study the initial sample and the samples after tribological tests. The method of scanning probe microscopy was used to study surface topography and physicomechanical properties (modulus of elasticity and adhesion). The addition of carbon nanotubes to the elastomer was shown to stabilize its composition and to result in the structuring of the elastomeric base. The study of the sample slices prepared after tribological testing made it possible to distinguish different areas: thin "surface" (thickness $10-15 \,\mu$ m) and "near-surface" layers. A strong redistribution of elements was detected, i.e., the concentration of sulfur and zinc increased significantly on the surface. It was shown that during tribological tests, the main changes occurred mostly in the surface layers, while the near-surface layers changed not so significantly. The addition of carbon nanotubes was found to result in an increase in the elastic modulus in the near-surface layers.

Keywords: elastomers, tribological properties, electron microscopy, X-ray spectral elemental analysis, atomic force microscopy.

УДК 538.97.546.831

СУБМИКРОСТРУКТУРА И ХАРАКТЕРИСТИКА БЛИЖНЕГО АТОМНОГО ПОРЯДКА АМОРФНОГО ПОВЕРХНОСТНОГО СПЛАВА НА ОСНОВЕ Ті–Ni–Ta–Zr, СФОРМИРОВАННОГО НА ПОВЕРХНОСТИ ТiNi ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВЫМ СПОСОБОМ

© 2020 г. В. О. Семин^{а, *}, Л. Л. Мейснер^{а, с}, А. А. Нейман^а, Е. В. Яковлев^b

^аИнститут физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск, 634055 Россия ^bИнститут сильноточной электроники СО РАН, Томск, 634055 Россия ^cНациональный исследовательский Томский государственный университет, Toмск, 634050 Россия *e-mail: lpfreedom14@gmail.com Поступила в редакцию 08.04.2019 г. После доработки 22.04.2019 г.

Принята к публикации 22.04.2019 г.

Представлены результаты исследований субмикроструктуры и топологического ближнего атомного порядка аморфного поверхностного сплава на основе Ti-Ni-Ta-Zr, сформированного аддитивным способом на основе импульсного электронно-пучкового жидкофазного перемешивания систем "пленка $Ti_{70}Ta_{30}(50 \text{ нм})/пленка Zr(100 \text{ нм})/подложка из TiNi". Показано, что в поперечном сечении поверхностного сплава сформировалась аморфная структура толщиной 2 мкм с градиентным изменением химического состава. Обнаружено, что переходный подслой к TiNi-подложке характеризуется нанокомпозитной кристаллической структурой с преимущественным содержанием интерметаллида <math>Ti_2Ni$. С применением метода построения функций радиального распределения атомов по данным электронных нанодифракций выполнено исследование топологического ближнего атомного порядка в аморфном слое. Показано, что атомная структура в аморфном поверхностном Ti-Ni-Ta-Zr-сплаве имеет кластерную природу, структурный мотив которой может быть описан в виде суперпозиции соединенных между собой общими гранями координационных многогранни-ков, соответствующих различным кристаллическим фазам девитрификации.

Ключевые слова: электронно-пучковая обработка поверхности, TiNi подложка, поверхностный Ti-Ni-Ta-Zr-сплав, аморфная структура, функция радиального распределения, ближний атомный порядок.

DOI: 10.31857/S1028096020020144

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время пристальный интерес исследователей привлекает сравнительно новый класс материалов, известных под названием объемные металлические стекла (ОМС), в связи с уникальным сочетанием у них физических, механических, химических и других практически полезных свойств [1–3]. Данные материалы получают на основе многокомпонентных металлических систем, сплавы которых способны легко аморфизоваться в результате закалки из жидкого состояния при сравнительно низких скоростях охлаждения. Поэтому поиск металлических систем, сплавы на основе которых обладали бы высокой склонностью к аморфизации, является одной из главных задач в области разработки ОМС.

Другой важной задачей, связанной с разработкой ОМС, является задача исследования атомной структуры аморфной фазы – структуры ближнего атомного порядка, реализующегося в аморфной матрице. Анализ многочисленной литературы (например, [4-8]) показывает, что структура ближнего атомного порядка определяется условиями получения и химическим составом аморфных сплавов. Для анализа структуры ближнего атомного порядка используют методы дифракшии рентгеновских лучей и электронов, позволяющие с помощью функций радиального распределения атомов (ФРРА) извлекать информацию о ближайшем окружении атомов. Несмотря на то что ФРРА дает лишь среднестатистические результаты о взаимном расположении атомов в пределах нескольких координационных сфер, анализ ближнего атомного порядка с применением ФРРА является неординарным и может быть полезен для предсказания составов сплавов, склонных к аморфизации. Сложность заключается также и в том, что при анализе наноразмерных структур с нарушениями трансляционной симметрии требуется проводить локальный структурный анализ в диапазоне 1.5—2.0 нм. В настоящее время это удается сделать методами просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ), в частности — методом электронной нанодифракции [9]. Насчитываются единичные работы в мировой литературе, связанные с использованием данного метода для анализа атомной структуры аморфных сплавов.

В настоящее время сплавы на основе никелила титана широко используются как медицинские материалы с памятью формы для изготовления миниатюрных имплантатов и эндоскопических инструментов [1], эксплуатируемых в условиях циклических нагружений в высоко коррозионных средах, каковыми являются биологические жидкости. Поэтому задача модификации поверхности миниатюрных конструкций из TiNi сплавов, связанная с формированием барьерных слоев со специальными свойствами, а именно препятствующих выходу никеля из материала имплантата в биологические ткани и наряду с этим повышающих параметры циклической усталостной стойкости этих материалов, является актуальной для данного типа сплавов. Перспективным способом формирования барьерных слоев со специальными свойствами, например для снижения концентрации никеля в поверхностных слоях TiNi-сплавов, повышения коррозионной стойкости, биосовместимости, упруго-пластических и механических свойств, представляется электронно-пучковый способ синтеза поверхностных сплавов на поверхности TiNi. Данный способ апробирован и описан в работах [10, 11] на примере получения на поверхности подложек из TiNi-сплава тонких (толщиной 3-5 мкм) поверхностных слоев на основе системы Ti-Ta-Ni с аморфно-нанокомпозитной структурой и высокой концентрацией легирующего элемента - тантала. Прочное адгезионное сцепление покрытий с подложкой является необходимым требованием в задачах, связанных с разработкой покрытий и тонких пленок на поверхностях массивных материалов. Отсутствие границ раздела между пленкой и подложкой при таком способе синтеза снимает проблему адгезии пленки к подложке. Было показано [12], что использование электроннопучкового способа приводит к эффективному повышению рентгеноконтрастности проволоки диаметром 150 мкм из ТіNi-сплава, высокой биосовместимости и коррозионной стойкости поверхностных Ti-Ta-Ni-слоев, что во многом связано с их аморфно-нанокомпозитной структурой.

Целесообразность синтеза аморфных пленок и покрытий на поверхности функциональных материалов неоднократно отмечалась в литературе (например, [13–15]). Результаты исследований [16, 17] свидетельствуют о том, что использование тонких аморфно-нанокомпозитных пленок является эффективным для повышения усталостных характеристик материалов. Оценка механической и термической стабильности таких пленок, в первую очередь, связана с исследованиями их фазового состава и внутренней атомной структуры, включая структуру ближнего атомного порядка аморфной фазы.

Цель настоящей работы — характеристика субмикроструктуры и топологического ближнего атомного порядка аморфного поверхностного сплава на основе Ti—Ni—Ta—Zr, сформированного аддитивным способом на основе импульсного электронно-пучкового жидкофазного перемешивания систем "пленка Ti₇₀Ta₃₀(50 нм)/пленка Zr(100 нм)/подложка из TiNi".

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Синтез поверхностного Ti-Ni-Ta-Zr-сплава на подложке TiNi осуществляли с помощью автоматизированной установки "РИТМ-СП" (Микросплав, Россия) [18]. Примененный в работе способ синтеза детально описан в [10] и схематически проиллюстрирован на рис. 1а. В данной работе для поверхностного легирования были использованы пленки Zr и Ti-Ta состава Ti₇₀Ta₃₀ (ат. %), осажденные магнетронным способом (мишени Zr, Ti и Ta 99.95% чистоты, Гирмет, Россия) на TiNi-подложку. Контроль состава исходных пленок и их толшины выполняли на образцах-свидетелях с подложками из TiNi. Пленки заданной толщины (Zr, 100 нм) и (Ti₇₀Ta₃₀, 1 мкм) были получены при тех же условиях осаждения (описаны ниже), но без участия электронно-пучковой обработки. На рис. 16 приведено светлопольное ПЭМ-изображение (Ті₇₀Та₃₀, 1 мкм)/ (Zr, 100 нм)/ТіNi слоевого композита и соответствующая ему микродифракция (рис. 1в).

Синтез поверхностного сплава осуществляли в три стадии. Стадия 1 включала предварительную обработку ТіNi-подложки низкоэнергетическим сильноточным электронным пучком (НСЭП) в режиме: плотность энергии $E_S = 3.4 \pm 0.7 \, \text{Дж/см}^2$, длительность импульса $\tau = 2.0 - 2.5$ мкс, число импульсов n = 32. На стадии 2 ТіNi-подложку с помошью манипулятора устанавливали вдоль оси магнетронного модуля для осаждения Zr пленки толщиной 100 нм. Для импульсного плавления системы "Zr(100 нм)/TiNi "образцы устанавливали вдоль оси электронного пучка и обрабатывали НСЭП в следующем режиме: плотность энергии $E_S = 2.0 \pm 0.2$ Дж/см², число импульсов n = 5. Стадия 3 включала попеременное осаждение Ti₇₀Ta₃₀пленки толщиной 50 нм и ее совместное плавление с поверхностно легированной цирконием ТіNі-подложкой при режимах НСЭП таких же. как для стадии 2. Количество циклов синтеза си-



Рис. 1. а – Схема, иллюстрирующая аддитивный способ синтеза поверхностного сплава путем жидкофазного перемешивания пленок Zr и $Ti_{70}Ta_{30}$ с подложкой TiNi; б – светлопольное изображение структуры в поперечном сечении для системы {покрытие ($Ti_{70}Ta_{30}$, 1 мкм)/пленка(Zr, 100 нм)/подложка из TiNi}; в – микродифракционная картина из области внутри окружности, показанной на рис. 16.

стемы "Ti₇₀Ta₃₀(50 нм)/Zr/TiNi" составляло N = 20, так что суммарная толщина наплавленных Zr и (Ti, Ta)-пленок составляла 1.1 мкм. Для равномерного жидкофазного перемешивания компонентов пленки и подложки необходимо, чтобы в каждом отдельном цикле общий диффузионный пробег атомов пленки ℓ_D в расплаве подложки заметно превышал толщину исходной пленки. При выборе режимов обработки НСЭП и толщины пленок мы опирались на данные работы [10]. Согласно данным [10], мы можем заключить, что за один цикл $\ell_D \sim 5 \times 100 = 500$ нм $\geq d_{Zr} = 100$ нм и $\geq d_{TiTa} = 50$ нм, т.е. диффузия компонентов пленки в расплаве и их перемешивание в расплаве имели место. Сформированный на TiNi-подложке поверхностный сплав на основе Ti—Ni—Ta—Zr далее будем обозначать как сплав TNTZ.

Исследования микроструктуры поверхностного сплава TNTZ проводили на оборудовании центра коллективного пользования "Нанотех"

ИФПМ СО РАН (г. Томск). Для исследования морфологии поверхности использовали оптический микроскоп Axiovert 200MAT (Zeiss, Германия). Электронно-микроскопические исследования методами светлых и темных полей, микро- и нанодифракционного анализа проводили на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) JEM-2100 (JEOL, Япония) при ускоряющем напряжении 200 кВ и на растровом электронном микроскопе (РЭМ) EVO 50 (Zeiss, Германия). Энергодисперсионный анализ элементного состава матрицы проводили с использованием методик, подробно описанных в [19, 20], а также в работах авторов [10, 21, 22] на энергодисперсионных спектрометрах (ЭДС) INCA Energy (Oxford Instruments, Великобритания), установленных на растровом и просвечивающем электронных микроскопах. Для получения данных РЭМ/ЭДС, усредненных по областям анализа, были выбраны участки поверхности при увеличении ×1000 в основном для проверки отношения Ni/Ti в образце



Рис. 2. Оптические изображения поверхности сплава ТNTZ.

(исследовалось не менее десяти участков анализа для каждого образца) и оценки пределов детектирования легких элементов (С, О). Параметры для РЭМ/ЭДС-анализа были следующие: ускоряющее напряжение – 10 кВ, стандартизация – стандартизация Ni/Ti при 10 кВ с использованием результатов 20 кВ, рабочее расстояние – 8.5 мм. Диаметр области взаимодействия для легких элементов (C, O) и средних элементов (Ti, Ni, Ta, Zr) составлял ~4 мкм и ~1 мкм, соответственно. Анализ элементного состава осуществлялся вдоль поперечного к поверхности облучения шлифа. Параметры для ПЭМ/ЭДС-анализа: ускоряющее напряжение составляло 200 кВ, диаметр электронного зонда ~12 нм. области анализа – прямоугольные площадки размерами ~400 × 100 нм. При оценке концентрации легких элементов (углерод, кислород) учитывали возможность повышения их концентрации не только в результате электронно-пучковой обработки, но и за счет газоотделения с внутренних стенок рабочей камеры электронного микроскопа и поверхностей аппаратуры внутри нее. Для этого использовали эталонные образцы из того же сплава без поверхностной электронно-пучковой обработки. Поверхности этих образцов перед проведением измерений тщательно очищали в системе плазменной очистки HPT-100 (Henniker Plasma, USA). При указанных условиях погрешности измерений составляли: ±2 ат. % (Ті, Ni, Zr), ±1 ат. % (Ta), ±4 at. % (O), ±5 at. % (C).

Фольги для ПЭМ были приготовлены на установке ионного травления EM 09100IS (JEOL, Япония) в геометрии "cross-section".

Используя метод, предложенный Cockayne [23, 24], по данным нанодифракций, полученных из различных локальных областей анализируемого аморфного сплава, определяли аналитический вид ФРРА $G(\mathbf{r})$:

$$G(\mathbf{r}) = 4\int_{0}^{\infty} \varphi(q)\sin(qr)dq = 4\pi r[g(r) - \rho_0], \qquad (1)$$

где **г** — радиус вектор, λ — длина волны электронов, $q = 4\pi \sin(\theta)/\lambda$ — вектор рассеяния, $\phi(q)$ — структурный фактор и ρ_0 — средняя плотность вещества.

Построение ФРРА осуществляли по стандартной методике, учитывающей поправки, связанные с высокочастотной осцилляцией структурного фактора $\phi(q)$ при значениях q > 8 нм⁻¹ с помощью введения демпфирующего множителя ~exp($-bq^2$) [23]:

$$\varphi(q) = \left[\frac{I(q)_{\exp} - \sum_{i} N_{i} \left\langle f_{i}^{2}(q) \right\rangle}{\sum_{i} N_{i} \left\langle f_{i}(q) \right\rangle^{2}}\right] q \exp(-bq^{2}), \quad (2)$$

где $f_i(q)$, N_i — фактор атомного рассеяния *i*-го атома и количество рассеивающих атомов *i*-го сорта, соответственно, b — фактор "затухания".

Элементный состав аморфной фазы, соответствующий глубине слоя, с которого были получены нанодифракции, определяли по экспериментальным данным ПЭМ/ЭДС. Факторы атомного рассеяния $f_i(q)$ были взяты из работы [25]. Параметры аппроксимации N и C, ответственные за количество рассеивающих центров и интенсивность теневого тока, соответственно, выбирали из условий, при которых структурный фактор представлял собой осциллирующую возле нулевого положения функцию [26]:

$$\begin{cases} \sum_{i} w_{i} \left(I(q_{i})_{\exp} - N \sum_{j} p_{j} \left\langle f_{j}^{2}(q_{i}) \right\rangle - C \right)^{2} = \text{минимум,} \\ I(q_{k})_{\exp} - N \sum_{j} p_{j} \left\langle f_{j}^{2}(q_{k}) \right\rangle - C = 0, \end{cases}$$
(3)

ПОВЕРХНОСТЬ. РЕНТГЕНОВСКИЕ, СИНХРОТРОННЫЕ И НЕЙТРОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ № 4 2020



Рис. 3. РЭМ/ЭДС (пунктирные линии) и ПЭМ/ЭДС (сплошные линии) концентрационные профили распределения компонентов поверхностного TNTZ-сплава по глубине от поверхности (а); РЭМ-изображение поперечного шлифа и области РЭМ/ЭДС элементного анализа (б), на вставке: РЭМ/ЭДС концентрационные профили изменения кислорода в поверхностном слое эталонного (TiNi) и исследуемого (TNTZ) сплавов; РЭМ/ЭДС (в), ПЭМ/ЭДС (г) спектры, полученные на одинаковой глубине ~1мкм от облученной поверхности, на вставках: изображения поперечных шлифов с линиями, вдоль которых проводили ЭДС-анализ.

где w_i — статистический вес, p_j — доля атомов *j*-го сорта в рассматриваемой области (в ат. %), т.е. концентрация этих атомов.

В данном эксперименте толщины фольг для исследований составляли более 50 нм, диапазон векторов рассеяния электронов в обратном пространстве ограничивался 10 нм⁻¹. Из-за вкладов в интенсивность $I(q)_{exp}$ неупругого и многократного рассеяния электронов координационные числа не определяли. Радиусы первой, второй и третьей координационных сфер определяли из анализа трех нанодифракций при размере зондового пучка 10 нм. Нанодифракции для получения азимутально усредненной интенсивности проходили программную обработку на базе GatanMicroscopy-SuiteSoftware (DigitalMicrograph, PASAD) [27]. Точность в определении радиусов первой и второй координационных сфер была не хуже, чем ±0.002 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структура и элементный состав поверхностного сплава на основе Ti-Ni-Ta-Zr

Оптические изображения поверхности сплавов TNTZ представлены на рис. 2. Видны характерные особенности микрорельефа поверхности, связанные с многократным импульсным воздействием НСЭП: поверхность имеет волнистый сглаженный микрорельеф с небольшим количеством микрократеров (рис. 2а, 2б). Данные эффекты во многом связаны, как было показано в работе [21], с радиальным растеканием расплава под действием сил поверхностного натяжения термо- и концетрационно-капиллярной конвекции Марангони [28]. Другой возможной причиной формирования развитого микрорельефа на поверхности TNTZ-сплавов является испарение материала со свободной поверхности. Эффект селективного испарения никеля с поверхности наблюдался в работах [29-31] по облучению с помощью НСЭП сплавов TiNi при плотностях энергий $(E_s = 3.0 - 3.4 \, \text{Дж/см}^2)$, близких к используемым в настоящей работе. В процессе существования расплава под действием потока электронов низких энергий (до 30 кэВ) коэффициент эрозии поверхности может достигать 10³ атом/электрон [32], что приводит (согласно оценкам [31]) к испарению тонкого слоя никелида титана толщиной 17 нм за время действия импульса ($E_S =$ $= 3 \, \text{Дж/см}^2$, $\tau = 1.5$ мкс). Важно отметить, что оплавленная поверхность не содержит микропор или трещин, а также отсутствует характерный мартенситный рельеф, который, как показано в работах [21, 29], является индикатором наличия ориентированных полей упругих напряжений в поверхностном слое.

Результаты РЭМ/ЭДС и ПЭМ/ЭДС-анализа распределения химических элементов вдоль нормали к поверхности сплава TNTZ показаны на рис. 3. Согласно данным РЭМ/ЭДС, в поверхностном TNTZ-сплаве концентрация углерода ниже предела детектирования (ПД), а по данным ПЭМ/ЭДС концентрация углерода составляет ~10 ат. %, которая не изменяется вдоль линии сканирования (т.е., по глубине от поверхности обработки). Аналогичные концентрации углерода фиксировали в контрольном образце. Из этого следует, что причиной появления углерода в анализируемых областях является остаточная атмосфера рабочей камеры микроскопа. Концентрация кислорода в поверхностном слое облученного образца составляла ~10 ат. %, как по данным РЭМ/ЭДС, так и ПЭМ/ЭДС-анализа. В слое толшиной ~4 мкм (РЭМ/ЭДС) содержание кислорода падало до уровня (~4 ат. %), близкого к его значениям в объеме эталонного образца (~3 ат. %) (вставка на рис. 36). На основании полученных результатов был сделан вывод о том, что наличие легких элементов в поверхностном TNTZ-сплаве минимально и не связано со способом получения сплава, поэтому далее не принималось к рассмотрению.

Профили распределения концентрации основных компонентов вдоль нормали к поверхно-TNTZ, полученные сти сплава методами РЭМ/ЭДС и ПЭМ/ЭДС (рис. 3а), качественно согласуются друг с другом. Согласно данным ПЭМ/ЭДС, в поверхностном слое на глубину до ~1 мкм элементный состав сплава TNTZ практически постоянен, а на глубине от ~1 мкм до ~2.5 мкм имеет место градиентное изменение концентрации Ni, Ta, Zr, за исключением концентрации Ті. Важным является результат, подтвержденный обоими методами анализа: цирконий надежно фиксируется в поверхностном слое на глубину до ~ 2.5 мкм (рис. 3а, 3в, 3г) на уровне ПД (≤2 ат. %) и распределен внутри этого слоя квазиоднородно. На глубине ≥2.5 мкм легирующих элементов в матрице TiNi нет, а соотношение Ti: Ni близко к эквиатомному. Отсюда следует, что при использовании аддитивного способа синтеза удалось сформировать 4-компонентный поверхностный сплав на основе Ti–Ni–Ta–Zr с плавным градиентным переходом и почти равномерным распределением компонентов по его глубине. Элементный состав на верхней (глубина 0.1 мкм) и нижней (глубина 1.8 мкм) границах поверхностного сплава (рис. 3а) отвечает формулам Ti₅₂Ni₃₃Ta₁₃Zr₂ и Ti₅₁Ni₄₀Ta₇Zr₂ (ат. %) соответственно.

Исследование структуры сплава ТМТ в геометрии "cross-section" показало, что поверхностный слой толщиной до 3.5 мкм имеет градиентное строение и состоит из нескольких полслоев: наружного аморфного слоя (рис. 4а-4г) толщиной 2 мкм; нанокристаллического подслоя, состоящего из нанозерен размером 20-50 нм фазы Ti₂Ni (рис. 4a, 4в, 4д); подслоя с эвтектической структурой, состоящей из матричной фазы эквиатомного состава TiNi (с атомно-упорядоченной объемно-центрированной кубической структурой типа В2) и фазы Ti₃Ni₄ с ромбоэдрической структурой (структурный тип R3) (рис. 5). Нерасплавленный слой TiNi-подложки находится на глубине более 3.5 мкм и характеризуется однофазным (на основе В2-фазы) структурным состоянием, аналогичным исходному состоянию.

Наличие аморфной структуры в поверхностном сплаве TNTZ подтверждается как картинами микродифракций (рис. 46, вставка), содержащими аморфное гало, так и светлопольными изображениями (рис. 4а, 4б, 4г), на которых присутствует характерный контраст типа "соль-перец". В поперечном сечении внутри аморфных полей обнаруживаются округлые "выделения"- нанопоры (рис. 4а, 4г) диаметром от 20 нм до 100 нм, которые встречаются практически по всей толщине слоя с аморфной структурой. Идентификация и доказательство того, что округлые "выделения" являются нанопорами, было проведено с использованием ряда методов просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. Во-первых, дифракционный анализ областей внутри нанопоры, выполненный с помощью метода нанодифракции (диаметр электронного зонда ~5 нм), не выявил наличия дифракционных точечных рефлексов от кристаллических включений. Во-вторых, согласно ланным ПЭМ/ЭДС анализа, вдоль линии сечения нанопоры наблюдался "провал" интенсивностей характеристического излучения от химических элементов анализируемого материала. В-третьих, в работе был использован режим HAADF-STEM ПЭМ-анализа областей с нанопорами. В этом случае контраст изображения зависит от толщины фольги и атомных номеров компонентов и усиливается при уменьшении толщины фольги.



Рис. 4. ПЭМ-изображения: а – структура в поперечном сечении поверхностного слоя TiNi-образца с TNTZ-сплавом на его поверхности, б – аморфная структура и картина микродифракции (вставка) вблизи поверхности обработки, в – диффузионный нанокристаллический подслой; г – нанопора и HAADF-STEM-изображение этой же нанопоры (вставка); д – микродифракция от диффузионного подслоя.

Из анализа HAADF-STEM-изображения (рис. 4г, вставка) области аморфной матрицы с предполагаемой нанопорой следует, что области, проецируемые внутрь круга, имеют значительно меньшую толщину, чем в его окрестности. Такое возможно только если в этой области сформировалась сферическая нанопора. Наконец, ранее, в работах [10, 33] по изучению структуры поверхностных сплавов на основе Ti-Ni-Ta, полученных в режимах синтеза, близких к режимам, используемым в данной работе и содержащих аморфную фазу, экспериментально было доказано присутствие в аморфной матрице нанопор. Были определены экспериментальные признаки, которые позволяют надежно отличить нанопоры от включений твердых фаз. Полученные в данной работе результаты полностью согласуются с данными [10, 33].

Важно отметить следующее. Во-первых, согласно данным ПЭМ, поверхностный слой сплава TNTZ полностью аморфизован на глубину ~2 мкм. Этот слой не содержит нанофазных кристаллических выделений. Данный результат, на наш взгляд, является следствием не только высоких скоростей закалки. достигающих (по расчетам температурных полей [10]) значений порядка 4×10^{8} K/c. Он может быть обусловлен одновременным легированием поверхностного слоя ТіNі-сплава двумя элементами – танталом и цирконием. В пользу этого предположения говорят результаты, полученные нами в [10, 11]. В этих работах были изучены поверхностные сплавы тройного состава на основе Ti-Ni-Ta, полученные тем же электронно-пучковым способом и с теми же параметрами облучения. Однако, в отличие от полностью аморфного сплава TNTZ, поверхностные сплавы Ti-Ni-Ta имели смешанную аморфно-нанокомпозитную структуру. Возникает вопрос, требующий дальнейших исследований, о роли циркония в процессах аморфизации



Рис. 5. Светлопольное ПЭМ-изображение субмикроструктуры подслоя, расположенного в зоне термического влияния (3ТВ) на глубине 3 мкм от поверхности TNTZ-сплава (а); картины нанодифракций от частиц фазы Ti₃Ni₄ (б, в).

поверхностных слоев TiNi-сплавов электроннопучковым способом.

Во-вторых, при использованных режимах синтеза (с плотностью энергии $E_s = 2 \ \text{Дж/см}^2$) толшина расплава поверхностного слоя не превышала 1 мкм [10], что в два раза меньше толщины наружного аморфного слоя в поверхностном сплаве TNTZ. Поэтому на последних циклах формирования поверхностного сплава его нижняя граница (на глубине 1–2 мкм) находилась в зоне термического влияния (ЗТВ) и. соответственно. испытывала кратковременные термические отжиги. Согласно расчетам [10], температуры в ЗТВ достигают 800-900°С. Несмотря на это, кристаллизации аморфной структуры не произошло. На наш взгляд, высокая концентрации никеля в поверхностном слое, существенно повышающего стеклообразующую способность сплавов системы Ti-Ni-Ta-Zr, а также наличие в нем небольшого количества циркония (до 2 ат. %) являются основными факторами, способствующими формированию относительно стабильной аморфной структуры. Эффект повышения склонности к аморфизации металлических сплавов путем микролегирования часто наблюдается в системах переходных металлов [4, 5, 34] и обусловлен, предположительно, наличием топологического и химического упорядочения атомов в масштабе атомного среднего порядка, т.е. на расстояниях до 1.5 нм. Подробно влияние состава сплава на параметры топологического ближнего порядка в поверхностном Ti–Ni–Ta–Zr-сплаве будет обсуждено ниже.

Анализ положений областей диффузного рассеяния на картинах электронных микродифракций показал, что центр тяжести в распределении интенсивности рассеяния на первом кольце диффузного гало, соответствующий максимуму интенсивности вдоль сечения этого кольца, смещается с $d_{\text{гало}} = 2.32$ Å до $d_{\text{гало}} = 2.27$ Å при удалении области анализа от поверхности вглубь аморфного слоя. Положения максимумов интенсивности диффузного рассеяния определяют радиус первой координационной сферы (R_1), который можно оценить по уравнению Эренфеста:

$$R_1 = \frac{1.23\lambda}{2\sin(\vartheta)} = \frac{1.23 \times 2\pi}{\mathbf{q}_1},\tag{4}$$

где $\mathbf{q}_1 = 4\pi \sin(\vartheta)/\lambda$ — вектор рассеяния, соответствующий первому диффузному максимуму. Таким образом, рассчитанные значения радиуса первой координационной сферы также уменьшаются с $R_1 = 2.85$ Å до $R_1 = 2.79$ Å при удалении от поверхности вглубь аморфного слоя. Полученные результаты в сумме свидетельствует о том, что внутри аморфного слоя вблизи поверхности и на его глубине (вблизи кристаллической подложки) расположение атомов на первой координационной сфере различно. Это может быть обусловлено изменением химического состава на уровне ближнего атомного окружения в структуре поверхностного сплава. "Центр тяжести" первого кольца совпадает с координатами дифракционных максимумов от плоскостей {110}_{в-(Ті.Та)} и $\{111\}_{\alpha''(Ti,Ta)}$ фаз на основе твердого раствора Ti–Ta. На равновесных диаграммах состояния Ti-Ni-(Ta, Zr) средние составы аморфной фазы, отмеченные на рис. За, попадают в область трехфазного равновесия $TiNi + (Ti, Zr)_2Ni + Ti(Ta, Zr)$ [35, 36]. Поэтому можно ожидать, что ближний атомный порядок в аморфной фазе будет "наследоваться" этими кристаллическими фазами в процессе кристаллизации, например, при нагреве.

На глубине 2 мкм располагается хорошо различимый диффузионный переходный подслой между наружным аморфным слоем из сплава TNTZ и TiNi-подложкой (рис. 4a, 4в). Этот переходный слой имеет толщину ~300 нм и является нанокристаллическим. Расположение колец на микродифракционной картине (рис. 4д) соответствует структурным отражениям от интерметаллической фазы Ti₂Ni. Нанокристаллические зерна (по данным ЭДС/ПЭМ) обогащены по титану и имеют средний состав Ti₅₁Ni₄₃Ta₅Zr₁, при котором возможно образование интерметаллидов (Ті, Та)₂Ni или (Ті, Zr)₂Ni. Подобный результат наблюдали авторы работы [37] при исследовании структуры пленок Ti-Ni-Hf, полученных методом магнетронного осаждения, в виде образования в их структуре интерметаллической фазы (Ti, Hf)₂Ni (структурный тип Fe₄W₂C, $Fd\overline{3}m$ [38]). Можно предположить, что образование наноструктуры под наружным аморфным слоем в процессе синтеза поверхностного сплава обусловлено нанокристаллизацией аморфной фазы по гетерогенному механизму в узкой концентрационной области, в которой величина переохлаждения для данного сплава достигает самых низких значений. Действительно, как известно, размер кристаллического зародыша определяется уровнем переохлаждения матрицы [39], а критическая скорость охлаждения зависит от склонности сплава к стеклованию [40]. В этом случае множественное зарождение малых по размеру кристаллов будет, вероятнее всего, происходить на структурно подготовленных местах, в которых средние межатомные расстояния в аморфной матрице, определяемые из ФРРА, близки к таковым в их кристаллических аналогах.

Структура подслоя, соответствующего ЗТВ и распложенного на глубине 3 мкм, представлена на рис. 5а. Данный тип структуры относится к эвтектическому, содержащему выделения второй фазы. Согласно анализу картин нанодифракции, полученных от областей с муаровым узором, в данном подслое, помимо основной В2-фазы, присутствуют частицы фазы Ti₃Ni₄ (рис. 5б, 5в), удовлетворяющие известным ориентационным соотношениям $(\overline{1}10)_{B2} \parallel (321)_{Ti_1Ni_4}$ (рис. 5б) [41]. Усиление контраста в светлом поле в тех областях фольги, в которых присутствует вторая фаза, связано с сильной абсорбцией из-за наличия в матричной В2-фазе атомов с более высоким атомным номером, чем титан (Ni, Zr, Ta). Это согласуется с данными РЭМ/ЭДС, фиксирующими наличие легирующих элементов (Zr, Ta) вдоль поперечного сечения образца на глубине более 3 мкм от поверхности обработки (рис. 3а), а также указывает на неоднородность химического состава в этом подслое. На глубине более 3.5 мкм микроструктура материала соответствует исходной высокотемпературной В2 фазе.

Структура топологического ближнего атомного порядка в аморфном поверхностном сплаве на основе Ti-Ni-Ta-Zr, исследованная методом электронной нанодифракции

Анализ структуры ближнего атомного порядка в аморфном слое проводили по картинам нанодифракций, полученным в областях ①, ②, ③ на глубине 100 нм и ④, ⑤, ⑥ на глубине 1800 нм от поверхности (рис. 4а). На основании данных ПЭМ/ЭДС о распределении элементов вдоль поперечного сечения поверхностного сплава TNTZ (рис. 3а) считали, что средний элементный состав на глубинах 100 нм и 1800 нм от поверхности соответствует химическим формулам: Ti₅₂Ni₃₃Ta₁₃Zr₂и $Ti_{51}Ni_{40}Ta_7Zr_2$. Расчет ФРРА $G(\mathbf{r})$ проводили с использованием указанных составов в диапазоне векторов рассеяния $\mathbf{q} = 0.7 - 10 \text{ нм}^{-1}$, при которых относительная величина "шума" на дифракционных картинах не превышала 40%. Форму профилей $G(\mathbf{r})$, включая оценку ее асимметрии, и положения максимумов анализировали с помощью функций Гаусса.

На рис. 6а изображены Φ PPA $G(\mathbf{r})$, рассчитанные из эксперимента. Как видно из рисунка, все кривые $G(\mathbf{r})$ являются осциллирующими функциями с количеством максимумов больше двух и затуханием в диапазоне от 0 до >1 нм (10 Å). Это означает, что аморфная фаза, во-первых, имеет кластерную структуру и, во-вторых, может быть описана кластерами ближнего атомного окружения с размерами индивидуальных кластеров 5-10 Å (ближний атомный порядок), так и конгломератами кластеров размерами более 10 Å (средний атомный порядок). Отметим, что наличие конгломератов кластеров в аморфной структуре экспериментально показано авторами работ [8, 9, 42]. Таким образом, из анализа кривых $G(\mathbf{r})$ следует, что аморфный поверхностный сплав TNTZ может быть представлен в виде кластерной структуры в масштабе среднего атомного порядка, состо-

Номер	Ради	усы 1-й, 2-	й, 3-й коо	рдинационнь	іх сфер	TZ 11	V 1 1 P ²			
нанодифракции	<i>R</i> ₁ , Å	<i>R</i> ₂₋₁ , Å	<i>R</i> ₂₋₂ , Å	<i>R</i> ₃ ,	Å	Коэффици	иент детерми	инации, <i>К</i> -		
	•	•	Ti ₅	$_2$ Ni ₃₃ Ta ₁₃ Zr ₂		•				
1	2.90	5.09	5.88	7.4	.7	0.92				
2	2.87	5.00	5.37	7.4	8	0.93				
3	2.87	4.77	5.36	7.6	2		0.95			
$Ti_{51}Ni_{40}Ta_7Zr_2$										
4	2.78	4.92	5.34	7.2	8		0.95			
5	2.80	5.04	-	7.3	0	0.99				
6	2.78	4.94	5.39	7.1	9		0.99			
Атомные (по Гольдшмидту) и ковалентные радиусы элементов										
			Ti	Ni	Ta	Zr	Zr Источник			
<i>R</i> ^{aт} , Å			1.47	1.25	1.47	1.60	[43]			
$R^{\text{KOB}},$ Å			1.36	1.10	1.46	1.54	[4	4]		
		П	арные меж	катомные рас	стояния					
A–B			Ti–Ni	Ti–Zr	Ti–Ta	Ni-Zr	Ni-Ta	Ta-Zr		
$(R_A^{\mathrm{at}} + R_B^{\mathrm{at}}), \mathrm{\AA}$			2.72	3.07	2.94	2.85	2.72	3.07		
$(R_A^{\text{KOB}} + R_B^{\text{KOB}}), \text{\AA}$			2.46	2.90	2.82	2.64	2.54 3.00			
	Энтальпи	и смешени	ія (∆ <i>Н</i> см),	рассчитаннь	е по модели	1 Miedema [4	45]			
A–B			Ti–Ni	Ti–Zr	Ti–Ta	Ni–Zr	Ni-Ta	Ta–Zr		
$\Delta H_{ m cm}$, кДж/моль			-39	+0	+2	-49	-29	+6		

Таблица 1. Параметры топологического ближнего порядка аморфного поверхностного сплава TNTZ, полученные из анализа экспериментальных ФРРА

ящей из структурных мотивов: из 2–3 кластеров различных конфигураций (с разными координационными числами и формами кластеров), сочлененных по общим граням, вершинам и ребрам.

Главный максимум ФРРА $G(\mathbf{r})$, расположенный около r = 2.5 Å (рис. 6а) и характеризующий распределение атомов на первой координационной сфере, хорошо описывается с помощью одиночной функции Гаусса (кривые 1, 4 на рис. 6б) с высоким коэффициентом детерминации ($R^2 > 0.98$). Как видно из рис. 6а, эта особенность является общей для всех кривых $G(\mathbf{r})$ и отражает тот факт, что в обогащенной по титану аморфной матрице присутствуют корреляции между всеми парами атомов, входящими в состав аморфного поверхностного сплава.

В табл. 1 приведены полученные из кривой $G(\mathbf{r})$ значения радиусов первой (R_1) , второй $(R_{2-1}$ и R_{2-2} — радиусы, соответствующие максимумам функций Гаусса, аппроксимирующих второй максимум на экспериментальной кривой $G(\mathbf{r})$ и третьей (R_3) координационных сфер, описывающих структуру аморфной матрицы на глубине 100 и 1800 нм. Как видно из табл. 1, с увеличением концентрации никеля (и уменьшения концен-

трации тантала) наблюдается закономерное уменьшение средних межатомных расстояний на первой координационной сфере с $R_1 = 2.87-2.90$ Å до $R_1 = 2.78-2.80$ Å. Аналогичный результат был ранее отмечен в работах по изучению структуры ближнего порядка в аморфных сплавах Zr–Cu и Zr–Cu–(Al, Ag) [4, 6, 7], в которых обогащение аморфной фазы элементом с меньшим атомным радиусом (в нашем случае никелем) приводило к уменьшению расстояния между атомами на первой координационной сфере.

Другой общей чертой ФРРА $G(\mathbf{r})$ для поверхностного сплава TNTZ является слабая асимметрия второго максимума $G(\mathbf{r})$ (рис. 6а), профилькоторого хорошо аппроксимируется суперпозицией двух функций Гаусса (кривые 2, 3 и 5, 6 на рис. 6б). Согласно [46], данный результат является еще одним признаком сформировавшегося в аморфной структуре атомного среднего порядка, характеризующего эту структуру в виде конгломератов из кластеров на основе ближайших соседей. Такой тип структуры, согласно [4, 6, 7, 47], обеспечивает наиболее плотную упаковку атомов внутри аморфной фазы.





Рис. 6. а – ФРРА *G*(**r**), построенные на основе нанодифракций (в), полученных от поверхностного сплава TNTZ на глубине 100 нм ((0, 2, 3)) и 1800 нм ((0, 5), (0)) от поверхности (рис. 4a); б – увеличенные участки ФРРА *G*(**r**) (2) и (4) вблизи второго асимметричного максимума и соответствующие им аппроксимирующие функции Гаусса (*1–3*) и (*4–6*).

Как видно из табл. 1, значения радиусов координационных сфер вблизи поверхности (состав $Ti_{52}Ni_{33}Ta_{13}Zr_2$) превышают аналогичные значения для аморфной матрицы на большей глубине (состав $Ti_{51}Ni_{40}Ta_7Zr_2$). Учитывая градиентный характер изменения концентрации компонентов сплава TNTZ по глубине аморфного слоя, этот результат может быть обусловлен наличием композиционного (химического) ближнего упорядочения между атомами, и, соответственно, существенной концентрационной зависимостью межатомных расстояний в масштабе ближнего атомного окружения в аморфной фазе.

Сравнение значений R_1 с суммами атомных $\left(R_A^{\text{ат}} + R_B^{\text{ат}}\right)$ и ковалентных $\left(R_A^{\text{ков}} + R_B^{\text{ков}}\right)$ радиусов,

характеризующих длину межатомных связей для пар атомов различного типа (табл. 1) вблизи поверхности ($Ti_{52}Ni_{33}Ta_{13}Zr_2$) и на границе с кристаллическим подслоем ($Ti_{51}Ni_{40}Ta_7Zr_2$) показывает следующее. Вблизи поверхности (на глубине 100 нм) экспериментальные значения $R_1 =$ = 2.87–2.90 Å близки межатомным расстояниям, рассчитанным по атомным радиусам лишь для пар атомов типа [Ti–Ta] и [Ni–Zr], а рассчитанным по ковалентным радиусам — для пар типа [Ti–Zr] и [Ti–Ta]. Отсюда следует, что в аморфной структуре вблизи поверхности ближайшее атомное окружение может быть описано преимущественно атомными парами типа [Ti–Zr], [Ni–Zr], [Ti–Ta].

Для аморфной матрицы на глубине 1800 нм (состав $Ti_{51}Ni_{40}Ta_7Zr_2$) экспериментальные значения $R_1 = 2.78 - 2.80$ Å близки межатомным расстояниям (по атомным радиусам) лишь для пар [Ti–Ni], [Ta–Ni] и [Ni–Zr], а рассчитанным по ковалентным радиусам – для пар типа [Ti–Ta]. Следовательно, в аморфной структуре на глубине 1800 нм ближайшее атомное окружение может быть описано преимущественно атомными парами типа [Ti–Ni], [Ta–Ni], [Ni–Zr], [Ti–Ta].

В табл. 1 приведены значения энтальпий смешения ΔH_{cm} , рассчитанные с использованием модели Miedema [45], для бинарных систем из набора {Ti, Ni, Ta, Zr}. Отметим, что глубоко отрицательные значения энтальпии смешения ΔH_{cu} косвенно указывают на ковалентную природу сил связи между атомами пары, а близкие к нулю и положительные значения $\Delta H_{\rm cm}$ – на преимущественно металлический тип межатомной связи. Добавим, что образование ковалентных связей между атомами на первой координационной сфере, как экспериментально установлено в [48], значительному приводит укорачиванию K ("bond-shortening") длин связей между атомами. Этот эффект мы также наблюдали в отношении атомных пар [Ti-Ta], [Ti-Zr], [Ni-Zr] и [Ta-Zr], для которых суммы атомных радиусов по Гольдшмидту превышали экспериментальные значения, определенные по ФРРА. Отсюда следует, что в аморфной структуре сплава TNTZ по всей глубине реализуется смешанный (ковалентный и металлический) тип химической связи. Однако, согласно анализу. вблизи поверхности преимущественно реализуется металлический, а на большей глубине – ковалентный тип межатомной связи.

Данные, характеризующие состояние атомной структуры аморфного сплава TNTZ на уровне ближнего атомного порядка, такие как предпочтительные типы парных связей и межатомные расстояния, полученные нами из экспериментальных ФРРА, позволяют изобразить предположительный вариант аморфной структуры, например, с использованием подхода [5, 49, 50].

Действительно, как выше отмечалось, мультипиковый профиль экспериментальных ФРРА vказывает на то. что структура аморфной матрицы имеет кластерную природу. Тогда в качестве первичных кластеров, описывающих ближнее атомное окружение в аморфной матрице можно рассматривать координационные многогранники (КМ) кристаллических фаз с наибольшей склонностью к аморфизации, т.е. фаз девитрификации. Как известно [47, 51], такими фазами могут быть фазы с большим количеством атомов в элементарной ячейке (например, Ti₂Ni), сложные равновесные фазы (например, фаза Лавеса TiNiZr) и др. В табл. 2 приведены кристаллографические параметры фаз девитрификации для аморфного сплава на основе Ti-Ni-Ta-Zr, выбранных на основе анализа диаграмм состояний двойных и тройных систем и феноменологических критериев получения легко аморфизуемых сплавов.

Как было показано ранее, в двух проанализированных методах нанодифракции областях аморфного слоя TNTZ ближнее атомное окружение не может быть описано только одним типом пар атомов. Отсюда можно предположить, что и топологический атомный порядок, сформировавшийся в закаленной из расплава аморфной фазе, представляет собой суперпозицию соединенных между собой общими гранями КМ, соответствующими различным кристаллическим фазам девитрификации. В этом случае структурный мотив, состоящий из нескольких (как правило, двух-трех) кластеров, можно определить сравнительно просто, с учетом лишь атомного упорядочения внутри кластеров на первой координационной сфере. В табл. 3 приведены типы КМ кристаллических фаз девитрификации в системе Ti-Ni-Ta-Zr и описывающие их кристаллографические параметры – радиусы координационных сфер (R_i) , отношения радиуса центрального атома (r_0) к радиусу средневзвешенного атома (r_1) на первой координационной сфере в модели жестких шаров. Кроме того, интересно сопоставить параметры топологического ближнего атомного порядка, реализующегося в аморфных однокомпонентных материалах (табл. 3), которые в кристаллическом состоянии характеризуются простыми кристаллическими решетками (ГЦК-Ni и ОЦК-Fe) [5], с экспериментальными результатами данной работы. На рис. 7а приведены штрих-диаграммы положений радиусов первой и более координационных сфер для различных типов координационных многогранников, выбранных для анализа.

Из сопоставления данных (табл. 2, 3 и рис. 7а) следует, что ближний атомный порядок в аморфной структуре сплава TNTZ ($Ti_{52}Ni_{33}Ta_{13}Zr_2$) на глубине 100 нм может быть представлен в виде суперпозиции нескольких KM на основе Ti–[Ti_4Ta_8] (KM для структуры α "(Ti,Ta)-мартенсита),

Фаза	Группа симметрии	Позиции Вайкоффа	x	у	z	a, Å	b, Å	c, Å	Источник
Ni(Ta)	Fm-3m	4a (Ta) 4b (Ni)	0 1/2	0 1/2	0 1/2	3.623	3.623	3.623	[52]
α"-(Ti,Ta)	Cmcm	4c (Ti) 4c (Ti) (Ta) (Ta)	0 0 1/2 1/2	0.182 -0.182 0.682 0.318	1/4 3/4 1/4 3/4	3.229	4.747	4.636	[53, 54]
β-(Ti,Ta)	Im-3m	2a (Ti) 2b (Ta)	0 1/2	0 1/2	0 1/2	3.273	3.273	3.273	[53]
Ti ₂ Zr	<i>P</i> 6 ₃ / <i>mmc</i>	2c (Zr) 2c (Zr) 2a (Ti)	1/3 2/3 0	2/3 1/3 0	1/4 1/4 1/2	4.709	4.709	5.857	[55]
TiNiZr	<i>P</i> 6 ₃ / <i>mmc</i>	4f (Zr) 2a (Ti) 6h (Ni)	1/3 0 0.837	2/3 0 0.674	0.068 0 1/4	5.170	5.170	8.454	[56]
(Ti,Zr) ₂ Ni	Fd-3m	16c (Zr) 32e (Ni) 48f (Ti)	0 0.215 0.810	0 0.215 0.125	0 0.215 0.125	11.278	11.278	11.278	[38]
TiNi	Pm3m	1a (Ti) 1b (Ni)	0 1/2	0 1/2	0 1/2	3.013	3.013	3.013	[57]

Таблица 2. Кристаллографические данные атомной структуры наиболее вероятных фаз девитрификации для системы Ti-Ni-Ta-Zr

Ті–[Ті₆Та₈] (КМ для структуры β(Ті,Та)-аустенита), Zr–[Ni₆Ti₆] (КМ для структуры Ti₂Ni), Zr–[Zr₄Ni₉Ti₃] (КМ для структуры TiNiZr) и, что интересно, аналогичен ближнему атомному порядку в ОЦК-решетке (для структуры TiNi). В локальных областях на глубине 1800 нм в аморфной фазе состава Ti₅₁Ni₄₀Ta₇Zr₂ наиболее вероятны структурные мотивы из КМ, упорядоченные по типу Zr–[Zr₁₄Ti₆] (КМ для структуры Ti₂Zr), а также, как и вблизи поверхности, Ti–[Ti₆Ta₈] и ОЦК-решетки. Типы всех перечисленных кластеров, построенных с помощью программы VESTA [58] с использованием табличных значений межатомных расстояний для пар атомов (табл. 1), изображены на рис. 7б–7з.

Можно привести ряд аргументов в пользу выбранных типов кластеров (или координационных многогранников) для описания атомной структуры аморфного поверхностного сплава TNTZ. Вопервых, все выбранные кластеры обеспечивают наиболее плотную упаковку атомов в аморфной фазе, что видно из сопоставления экспериментальных значений r_0/r_1 с теоретически рассчитанными в модели эффективной кластерной упаков-ки Miracle [59] (табл. 3). Во-вторых, присутствие кластеров Zr–[Ni₆Ti₆], упорядоченных по типу Ti₂Ni, подразумевает, что Ti₂Ni, как фаза девит-

рификации, должна обнаруживаться в кристаллических подслоях, смежных с аморфным слоем. Действительно, как отмечалось (рис. 4в, 4д), фаза Ti_2Ni была экспериментально обнаружена в образцах аморфного сплава TNTZ в нанокристаллическом подслое, расположенном непосредственно под аморфным слоем. В-третьих, наличие кластеров со структурой ближнего атомного порядка для ОЦК кристаллической решетки (TiNi, β -Ti, β -Ta) подтверждается тем, что положение главного диффузного максимума на микродифракциях совпадает с положением основного структурного максимума в ОЦК-структурах Ti или Ta.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в работе методом импульсного жидкофазного электронно-пучкового многократного перемешивания системы "Ti₇₀Ta₃₀ (50 нм)/Zr/TiNi" сформирован аморфный поверхностный Ti-Ni-Ta-Zr-сплав с плавным диффузионным переходом к TiNi-подложке. По результатам проведенных исследований можно сделать ряд выводов.

1. Установлено, что поверхностный Ti-Ni-Ta-Zr-сплав, сформировавшийся в результате сверхскоростной закалки из расплавлен-

Таблица 3. Типы координационных многогранников кристаллических фаз девитрификации в системе Ti–Ni– Ta–Zr и кристаллографические параметры, их описывающие: радиусы координационных сфер (R_i), отношение радиуса центрального атома (r_0) к радиусу средневзвешенного атома (r_1) на первой координационной сфере

Координационный многогранник	R_1 , Å	<i>R</i> ₂ , Å	<i>R</i> ₃ , Å	<i>R</i> ₄ , Å	<i>R</i> ₅ , Å	r_0/r_1	<i>r</i> ₀ / <i>r</i> ₁ по модели Miracle [59]
Ni–[Ta ₄ Ni ₈]	2.56	3.62	4.44	5.73	6.78	0.945	0.902
Ti-[Ti ₄ Ta ₈]	2.87 2.90 3.23	3.81	4.75 4.98 4.99	5.41 5.40 5.45	6.64 7.11 7.30	1.000	0.902
				6.09	/.61		
Ti-[Ti ₆ Ta ₈]	2.83	4.63	5.43	7.13	8.50	1.000	1.047
	3.27		5.67	1.32			
Zr–[Zr ₁₄ Ti ₆]	3.09	4.00	5.16	7.52	9.20	1.025	1.433
		4.71	5.63	7.81			
			5.85				
7r-[7r.Ni.Ti.]	3.01 3.04 3.08	4.76 4.70 4.72	5.17 5.96 6.08	7.07 7.31 7.38	8.22 8.72 9.24	1.160	1.183
	3.09			7.46			
	3.20			7.98			
7 . [N]: T: 1	2.45 2.93	3.98 4.51	5.20 5.34	6.35 6.91	8.34 8.93	1.177	0.902
$\Sigma r = [1N_{16}T_{16}]$			5.67	7.71	8.97		
			6.15	7.97			
	2.61	4.26	6.57	7.83	8.91	1.097	1.047
Ti-[Ti ₆ Ni ₈]	3.01	5.00	6.74				
		5.22					
Аморфный сплав на основе ГЦК	2.45	4.26	4.85	6.44	8.48	п	
Аморфный сплав на основе ОЦК	2.48	4.01	7.96	6.40	8.61	Данные [5]	

ного пучком поверхностного слоя образца толщиной ~2 мкм, имеет аморфную структуру с градиентом химического состава.

2. Под наружным аморфным слоем сформировался диффузионный переходный нанокристаллический подслой из Ti₂Ni и следующий за ним подслой с эвтектической структурой на основе фаз B2(TiNi) + Ti₃Ni₄.

3. Из анализа экспериментальных функций радиального распределения атомов, полученных с использованием метода электронной нанодифракции, получены количественные данные о радиусах координационных сфер и их изменении в зависимости от состава поверхностного сплава.

4. Предложены варианты координационных многогранников, соответствующих кристаллическим фазам девитрификации для аморфной структуры на основе системы Ti–Ni–Ta–Zr, построенные с использованием экспериментально полученных в работе радиусов первой, второй и третьей координационных сфер, как эквивалентов межатомных расстояний для соответствующих пар атомов.

5. Показано, что атомная структура в аморфном поверхностном Ti–Ni–Ta–Zr-сплаве имеет кластерную природу, структурный мотив которой может быть описан в виде суперпозиции соединенных между собой общими гранями координа-



Рис. 7. Карта "топологического" ближнего порядка (а), иллюстрирующая сродство топологического ближнего порядка в аморфной структуре и структуре кристаллических фаз девитрификации. Кластеры, которыми можно описать структуру атомного среднего порядка в аморфном поверхностном Ti–Ni–Ta–Zr-сплаве (б–з).

ционных многогранников, соответствующих различным кристаллическим фазам девитрификации.

Как результат проделанной работы в заключение отметим важный методический аспект. Дифракционные картины, представляющие собой Фурье-образ интенсивности рассеяния электронов в обратном пространстве, могут быть получены *in-situ* на большинстве современных просвечивающих микроскопах посредством быстрого Фурье-преобразования (FFT или fast Fouriertrans formation). Обработка таких картин (микро- и нанодифракций) с целью получения ФРРА может быть также осуществлена с помощью программного обеспечения, разработанного на базе GATAN [27, 60]. Идентификации фаз, образующихся после отжига в аморфных сплавах переходных металлов различных составов, могут быть предсказаны только лишь из расчета радиусов координационных сфер на ФРРА. Как видно, поиск связей между аморфной и кристаллической структурами, выявленными внутри синтезированного аморфно-нанокомпозитного слоя. представляется рутинной задачей при использовании методов дифракционного анализа в ПЭМ, не требующих проведения сложных временно-затратных экспериментов. Описанный в работе способ анализа структуры ближнего атомного порядка в аморфной фазе с использованием метода электронной нанодифракции может быть использован для определения фазового состава нанокомпозитов, формирующихся из аморфной фазы в процессе ее кристаллизации.

БЛАГОДАРНОСТИ

Наша огромная признательность ведущим научным сотрудникам ИСЭ СО РАН А.Б. Маркову, профессору Г.Е. Озуру за организацию и проведение поверхностных обработок исследованных материалов. Глубокий поклон и искренняя благодарность профессору В.П. Ротштейну за постоянный интерес, полезные советы и дискуссию по результатам исследований.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013—2020 годы (проект III.23.2.1). Электронно-пучковая обработка поверхности образцов и многокомпонентное легирование поверхностного слояТiNi-сплава выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 18-19-00198 (от 26.04.2018 г.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Jafary-Zadeh M., Kumar G.P., Branicio P.S. et al. // J. Functional Biomat. 2018. V. 9. P. 1. https://doi.org/10.3390/jfb9010019
- Khan M. M., Nemati A., Rahman Z. U. et al. // Crit. Rev. in Solid State Mater. Sci. 2017. V. 43. P. 1. https://doi.org/10.1080/10408436.2017.1358149
- Qin F., Dan Z., Wang X. et al. In: Biomedical Engineering, Trends in Materials Science. Intech Open, 2011. P. 249. https://doi.org/10.5772/12427
 - https://doi.org/10.5772/13437
- Louzguine-Luzgin D.V., Georgarakis K., Yavari A.R. et al. // J. Mater. Res. 2009. V. 24. P. 274. https://doi.org/10.1557/JMR.2009.0031
- Wu Z.W., Li M.Z., Wang W.H. et al. // Nat. Comm. 2015. V. 6. P. 6035. https://doi.org/10.1038/ncomms7035
- Georgarakis K., Yavari A.R., Louzguine-Luzgin D.V. et al. // Appl. Phys. Lett. 2009. V. 94. P. 191912. https://doi.org/10.1063/1.3136428
- Antonowicz J., Louzguine-Luzgin D.V., Yavari A.R. et al. // J. All. Comp. 2009. V. 471. P. 70. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.03.092
- Sarker S., Isheim D., King G. et al. // Sci. Rep. 2018. V. 8. P. 6084.
- https://doi.org/10.1038/s41598-018-24433-9
 9. *Hirata A., Kang L.J., Fujita T. et al.* // Science. 2013. V. 341. P. 376.
- https://doi.org/10.1126/science.1232450
- Meisner L.L., Markov A.B., Rotshtein V.P. et al. // J. Alloys Comp. 2018. V. 730. P. 376. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.09.238
- Meisner S.N., Yakovlev E.V., Semin V.O. et al. // Appl. Surf. Sci. 2018. V. 437. P. 217. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.12.107
- Патент 2017137653/15(065731) РФ, МПК А61L 27/06, В82В 1/00, С22С 45/10, А61L 31/18, С22С 45/04, С23С 28/00. Способ синтеза рентгеноконтрастного поверхностного Ті-Та-Ni сплава с аморфной или аморфно-нанокристаллической структурой на подложке из ТiNi сплава / Мейснер Л.Л., Марков А.Б., Озур Г.Е., Ротитейн В.П., Мейснер С.Н., Яковлев Е.В., Гудимова Е.Ю., Семин В.О. (RU). № 2017137653/15(065731); заявлено 30.10.2017; извещение о решении о выдаче патента
- Louzguine-Luzgin D.V., Ketov S.V., Trifonov A.S. et al. // J. All. Comp. 2018. V. 742. P. 512. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.01.290

на изобретение от 11.04.2018.

- Wang A.P., Chang X.C., Hou W.L. et al. // Mater. Sci. Eng. A. 2007. V. 449–451. P. 277. https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.02.366
- Skliarova H., Azzolini O., Johnson R.R. et al. // J. All. Comp. 2015. V. 639. P. 488. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.03.181
- 16. Jia H., Liu F., An Z. et al. // Thin Solid Films. 2014. V. 561. P. 2. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.12.024

- Chow G.-M. Review of Fatigue of Coatings/Substrates // Nanostructured Films and Coatings. Springer, 2000. P. 283.
- 18. *Марков А.Б., Миков А.В., Озур Г.Е. и др. //* Приборы и техника эксперимента. 2011. № 6. С. 122.
- Coda A., Zilio S., Norwich D. et al. // J. Mater. Eng. Perform. 2012. V. 21. P. 2572. https://doi.org/10.1007/s11665-012-0366-1
- Sczerzenie F, Vergani G, Belden C. // J. Mater. Eng. Perform. 2012. V. 21. P. 2578. https://doi.org/10.1007/s11665-012-0377-v
- Meisner L.L., Markov A.B., Proskurovsky D.I. et al. // Surf. Coat. Tech. 2016.V. 302. P. 495. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.06.036
- Meisner L.L., Rotshtein V.P., Markov A.B. et al. // Procedia Sctruc. Integ. 2016. V. 2. P. 1465. https://doi.org/10.1016/j.prostr.2016.06.186
- 23. Cockayne D.J.H., McKenzie D.R. // Acta Cryst. 1988.
 V. A44. P. 870. https://doi.org/10.1107/S0108767388004957
- 24. *Cockayne D.J.H.* // Annu. Rev. Mater. Res. 2007. V. 37. P. 159.
- https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.35.082803.103337
 25. *Kirkland E.J.* Advanced Computing in Electron Microscopy. N.Y.: Plenum Press, 1998. 250 p.
- 26. *Shanmugam J., Borisenko K.B., Chou Y.-J. et al.* // SoftwareX. 2017. V. 6. P. 185.
- https://doi.org/10.1016/j.softx.2017.07.001
 27. Gammer C., Mangler C., Rentenberger C. et al. // Scripta Mater. 2010. V. 63. P. 312.
 - https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2010.04.019
- 28. Зуев А.Л., Костарев К.Г. // УФН. 2008. Т. 178. № 10. С. 1065.
 - https://doi.org/10.3367/UFNr.0178.200810d.1065
- 29. Zou J.X., Grosdidier T., Zhang K.M. et al. // Eur. Phys. J. Appl. Phys. 2008. V. 43. P. 327. https://doi.org/10.1051/epjap:2008072
- Meisner L.L., Semin V.O., Mironov Y.P. et al. // Mater. Today Comm. 2018. V. 17. P. 169. https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2018.08.018
- Zou J., Zhang K., Grosdidier T. // Int. J. Heat Transfer. 2013. V. 64. P. 1172. https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2013.05.036
- Блейхер Г.А., Кривобоков В.П. Эрозия поверхности твердого тела под действием мощных пучков заряженных частиц. Новосибирск: Наука, 2014. 248 с.
- 33. Semin V.O. // Mater. Res. Proceedings. 2018. V. 9. P. 68. https://doi.org/10.21741/9781644900017-14
- 34. Zhang W., Arai K., Qiang J. et al. // Mater. Sci. Forum. 2007. V. 561–565. P. 1421. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.561-565.1421
- Du Y., Xu H., Zhou Y. et al. // Mater. Sci. Eng. A. 2007. V. 448. P. 210.
- https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.11.110 36. Yeh M.C., Li J.L., Lo P.J. et al. // J. Phase Equil. Diff.
- 2014. V. 35. P. 157. https://doi.org/10.1007/s11669-013-0271-9
- Motemani Y., McCluskey P.J., Zhao C. et al. // Acta Mater. 2011. V. 59. P. 7602. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2011.08.026
- Yurko G.A., Barton J.W., Parr J.G. // Acta Cryst. 1959.
 V. 12. P. 909.

https://doi.org/10.1107/S0365110X59002559

39. *Вайнгард У.* Введение в физику кристаллизации металлов. М.: Мир, 1967. 170 с.

- 40. Судзуки К., Фудзимори Х., Хасимото К. Аморфные металлы. М.: Металлургия, 1987. 328 с.
- Пушин В.Г., Прокошкин С.Д., Валиев Р.З. и др. Сплавы никелида титана с памятью формы. Ч. І. Структура, фазовые превращения и свойства. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 438 с.
- 42. Oreshkin A.I., Mantsevich V.N., Savinov S.V. et al. // Acta Mater. 2013. V. 61. P. 5216. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.05.014
- 43. Brandes E.A., Brook G.B. Smithells Metal Reference book. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1992. 1794 p.
- 44. *Pyykko P., Atsumi M. //* Chem. Eur. J. 2009. V. 15. P. 186.

https://doi.org/10.1002/chem.200800987

- de Boer F.R. Cohesion in Metals: Transition Metal Alloys. Amsterdam: Elsevier Scientific Pub. Co., 1988. 758 p.
- 46. Pan S.P., Qin J.Y., Wang W.M. et al. // Phys. Rev. B. 2011. V. 84. P. 092201. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.092201
- 47. *Кекало И.Б.* Атомная структура аморфных сплавов и ее эволюция. М.: Учеба, 2006. 340 с.
- Liu Y., Schumacher G., Bian X.F. et al. // J. Non-Cryst. Solids. 2015. V. 422. P. 26. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2015.05.001
- 49. Алейникова К.Б., Змейкин А.А. // Вестник ВГУ, Серия: Физика, математика. 2009. № 1. С. 5.
- Aleinikova K.B., Zinchenko E.N., Zmeikin A.A. // Glass Phys. Chem. 2018. V. 44. P. 307. https://doi.org/10.1134/S108765961804003X

- 51. Ковнеристый Ю.К., Осипов Э.К., Трофимов Е.А. Физико-химические основы создания аморфных металлических сплавов. М.: Наука, 1983. 145 с.
- 52. *Ruhl R.C., Giessen B.C., Cohen M. et al.* // J. Less-Common Metals. 1967. V. 13. P. 611. https://doi.org/10.1016/0022-5088(67)90106-3
- Motemani Y., Kadletz P.M., Maier B. et al. // Adv. Eng. Mater. 2015. V. 17. P. 1425. https://doi.org/10.1002/adem.201400576
- 54. Banumathy S., Mandal R.K., Singh A.K. // J. Appl. Phys. 2009. V. 106. P. 093518. https://doi.org/10.1063/1.3255966
- González-Hernández A.G., Diaz Y., González-Hernández R. // IOP Conf. Series: J. Physics: Conf. Series. 2018. V. 1119. P. 012010. https://doi.org/10.1088/1742-6596/1119/1/012010
- 56. Levin I., Krayzman V., Chiu C. et al.// Acta Mater. 2012. V. 60. P. 645. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2011.10.021
- 57. Корнилов И.И., Белоусов О.К., Качур Е.В. Никелид титана и другие сплавы с эффектом "памяти". М.: Наука, 1977. 180 с.
- Momma K., Izumi F. // J. Appl. Cryst. 2008. V. 41. P. 653. https://doi.org/10.1107/S0021889808012016
- 59. Miracle D.B., Senkov O.N. // Mater. Sci. Eng. A. 2003. V. 347. P. 50. https://doi.org/10.1016/S0921-5093(02)00579-8
- Mitchell D.R.G., Petersen T.C. // Microsc. Res. Tech. 2012. V. 75. P. 153. https://doi.org/10.1002/jemt.21038

Microstructure and Characteristics of the Short-Range Atomic Orderin an Amorphous Ti-Ni-Ta-Zr-Based Surface Alloy Formed on TiNi Substrate by Electron-Beam Method

V. O. Semin^{1, *}, L. L. Meisner^{1, 3}, A. A. Neiman¹, E. V. Yakovlev²

¹Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS, Tomsk, 634055 Russia ²Institute of High Current Electronics SB RAS, Tomsk, 634055 Russia ³National Research Tomsk State University, Tomsk, 634050 Russia *e-mail: lpfreedom14@gmail.com

The research presents the microstructure and topological short-range atomic order analysis in an amorphous Ti-Ni-Ta-Zr-based surface alloy formed by an additive method based on a pulsed electron-beam liquid-phase mixing of the " $Ti_{70}Ta_{30}$ film (50 nm)/Zr film(100 nm)/TiNi substrate" system. It was shown that an amorphous structure was formed in the surface alloy with a thickness of 2 μ m and characterized by gradient chemical composition. It was found that the underneath sublayer adjacent to the TiNi substrate had a nanocomposite crystalline structure based on the Ti_2Ni intermetallic compound. By means of the radial distribution function distribution method, using electro nano-beam diffraction data, a study of topological short-range atomic order in the amorphous layer was performed. It was shown that the atomic structure in the amorphous surface Ti-Ni-Ta-Zr alloy had a clustered structure that can be described by a superposition of coordination polyhedrainter-connected with each other by common faces corresponding to the different crystalline devitrification phases.

Keywords: electron-beam surface treatment, TiNi substrate, surface Ti–Ni–Ta–Zr alloy, amorphous structure, radial distribution function, short-range order.

ПОВЕРХНОСТЬ. РЕНТГЕНОВСКИЕ, СИНХРОТРОННЫЕ И НЕЙТРОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ, 2020, № 4, с. 101–107

УДК 537.533.35:621.382

ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОРОВОГО ПРОСТРАНСТВА КАРБОНАТНЫХ ПОРОД-КОЛЛЕКТОРОВ НЕФТИ И ГАЗА

© 2020 г. В. А. Кузьмин*

Институт проблем нефти и газа РАН, Москва, 119333 Россия *e-mail: kuzminva@mail.ru Поступила в редакцию 22.09.2019 г. После доработки 28.10.2019 г. Принята к публикации 28.10.2019 г.

Изложена методика выделения микроструктурных типов порового пространства карбонатных пород на примере Димитровского газоконденсатно-нефтяного месторождения. Для изучения особенностей микростроения применялся растровый электронный микроскоп Carl Zeiss NVision 40, с помощью которого исследовалась поверхность сколов образцов и аншлифов, приготовленных из выбуренных кернов пород. В результате исследований были выделены породы с различным типом порового пространства.

Ключевые слова: электронный микроскоп, поровое пространство, катодолюминесцентный метод, известняк, микроструктура, пористость, поры, поровое пространство, микроструктурная классификация.

DOI: 10.31857/S1028096020040081

ВВЕДЕНИЕ

При оценке запасов углеводородов и разработке способов их извлечения в карбонатных пластах, характеризующихся очень сложным строением порового пространства, большое значение имеют микроструктурные особенности коллектора [1–3]. Это связано с тем, что характер разработки залежей, а также состояние начальных и остаточных запасов углеводородов в большой степени определяются структурой порового пространства пород, слагающих эту залежь. Поровое пространство также в значительной степени определяет возможное распределение остаточных запасов углеводородов в истощенных залежах на поздних этапах разработки [4].

Основным оценочным параметром емкости пород в геолого-промысловой практике является значение открытой пористости, которая характеризует сообщающийся объем открытых поровых каналов. В сложных карбонатных коллекторах требуется более детальная характеристика, так как в них особенно возрастает роль морфологии и размерных градаций поровых каналов на изменения гидродинамических, физико-химических и термодинамических условий в процессе разработки пластов. Ранее проведенные исследования пород из различных нефтяных и нефтегазоконденсатных месторождениях (Оренбургское НГКМ,

Карачаганакское НГКМ, нефтяное месторождение Тенгиз, Димитровское ГНМ) позволили применить сеточную модель для расчета размерных и фильтрационных параметров порового пространства на основе электронно-микроскопических исследований. Микроструктурные параметры емкостного пространства определяют тип порового пространства и влияют на углеводородоотдачу при разработке месторождений. Было установлено, что в карбонатных коллекторах отношение среднего значения диаметра пор к диаметру соединяющих микрокапиллярных каналов в большой степени определяет величину структурно защемленных газонасыщенных объемов в газоконнефтегазоконденсатных ленсатной части месторождений. Этот параметр также оказывает существенное влияние на количество структурно-защемленных нефтенасыщенных объемов в нефтяных оторочках и подгазовых нефтяных залежах. В связи с этим, изучение порового пространства и микростроения карбонатных коллекторов с использованием современной электронной микроскопии является актуальной задачей.

МЕТОДИКА

В работе для исследования микростроения и порового пространства пород применялся автоэмиссионный растровый электронный микро-



Рис. 1. Аутигенный доломит образованный в процессе доломитизации. Димитровское ГНМ. (РЭМ). Известняк биогермный водорослевый доломитизированный перекристаллизованный.

скоп (РЭМ) Carl Zeiss NVision 40 с пространственным разрешением 1.1 нм при 20 кВ. Микроскоп оснащен микрозондовым анализатором Oxford Instruments X-MAX и имеет электроннооптическую колонну GEMINI третьего поколения, которая позволяет проводить анализ микроструктуры с увеличением до 900000×.

Анализ микростроения проводился на основе исследования поверхности сколов образцов и аншлифов, приготовленных из выбуренных кернов пород.

Поровое пространство изучалось по специально разработанной методике, основанной на катодолюминесценции в РЭМ [5-9]. Катодолюминесцентный метод изучения порового пространства пород, имеет ряд преимуществ по сравнению с существующими косвенными методами оценки структуры порового пространства, поскольку помимо количественных данных позволяет анализировать форму пор и поровых каналов с применением компьютерного анализа. В настоящее время применяемая методика, в сочетании с компьютерным анализом получаемых в РЭМ изображений, по-видимому, является единственным прямым количественным способом с разрешением менее одного микрона. Существующие томографические приставки в электронных микроскопах уступают этому методу по распознаваемости пор и минимальному фиксируемому размеру (разрешающей способности). Применяемая методика изучения структуры порового пространства пород дает возможность на основе программного анализа катодолюминесцентных изображений получать количественные данные размеров пор и поровых каналов, а также рассчитывать параметры узла сеточной модели на основе прямых измерений сечений пор и каналов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящей работе объектом исследования в электронном микроскопе были карбонатные отложения артинского яруса нижнепермских отложений (P₁art) Димитровского газоконденсатнонефтяного месторождения (ДГНМ), расположенного на территории Дагестана. Керн для исследования был отобран из интервала глубин 2567.63–2603.3 м одной из скважин месторождения. Породы отложений сложены преимущественно биогермными, водорослевыми и комковато сгустковыми известняками. В средней части интервала с глубины 2587.0 м также появляются тонко-микрозернистые доломитизированные разновидности известняков, которые в нижней части интервала чередуются с доломитами.

Микроскопическое изучение пород показало наличие вторичных изменений в породах, влияющих на формирование порового пространства. Наиболее распространена перекристаллизация с укрупнением кристаллов. В некоторых образцах порода полностью перекристаллизована до грануляции органических остатков и образованием комков. Наблюдается умеренное развитие процесса доломитизации (рис. 1), а также кальцитизации, преимущественно по межводорослевому пространству с образованием кристаллов вторичного кальцита тонко-мелкозернистой структуры. В породах часто встречаются кальцитовые сгустки и комки, образованные в результате преобразования водорослей. В небольшом количестве в порах встречается гидрослюда (рис. 2). В изученных породах имеются образцы с достаточно развитой поровой системой, однако преобладают плотные породы с единичными и в виде небольших скоплений-очагов порами, и микротрещинами (рис. 3). Очаги формируются непосредственно в очень плотной непроницаемой матрице и не могут быть результатом растворения отдельных зерен. По морфологическим признакам и характеру распределения в матрице породы эти поры наиболее вероятно являются результатом очагового развития за счет преобразования первичного карбонатно-органического полимерного вещества, согласно новым представлениям формирования карбонатного осадка (Дмитриевский А.Н., Скибицкая Н.А. и др.) [10, 11]. В плотных породах поровое пространство представляет собой относительно малосвязанную структуру из единичных пор и микроочаговых скоплений в плотной матрице, проницаемость которой обеспечивается в основном системой относительно небольшого числа поровых каналов (2-5 мкм) простой конфигурации. В пористых породах, которые присутствуют в разрезе, очаги пор распределены на микроуровне достаточно равномерно.

Описанные процессы влияют на формирование разных типов порового пространства, кото-



Рис. 2. Гидрослюда в порах известняка. Димитровское ГНМ (РЭМ).

рые определяют свойства коллектора. В литературе имеется микроструктурная классификация типов порового пространства, в которой дана сравнительная оценка возможной углеводородоотдачи пород-коллекторов нефти и газа через коэффициент остаточной газонасыщенности K_{ro} при прямоточной капиллярной пропитке породы [12, 13].

В основе предложенной классификации (табл. 1) лежат микроструктурные параметры строения емкостной системы коллектора: размерный параметр ρ_{nk} — отношение среднего диаметра пор к среднему диаметру поровых каналов и β_{ky} — координационное число капиллярной поровой системы (пространственный параметр).

Для определения типа порового пространства в исследуемых породах был выполнен количественный анализ по катодолюминесцентным РЭМ-изображениям и получены микроструктурные параметры порового пространства образцов (табл. 2).

На основе полученных данных и микроструктурной классификации, в изучаемом интервале артинского яруса нижнепермских отложений были выделены следующие типы микростроения карбонатной матрицы породы:

1. Канально-поровая карбонатная матрица. Открытая пористость $K_{n,o} > 6\%$.

2. Порово-канальная карбонатная матрица. Открытая пористость $K_{n.o}$ 3–6%.

3. Низкопористая канально-поровая карбонатная матрица. Открытая пористость $K_{\text{п.o}} < 3\%$.

4. Низкопористая микротрещиноватая карбонатная матрица. Открытая пористость $K_{n.o} < 3\%$.

В качестве примера различий микростроения пород с различным типом порового пространства на рис. 4 приведены их электронно-микроскопические изображения.

Исследования показали, что изучаемые породы различаются не только по микроструктурным параметрам, но и морфологически, что хорошо видно на катодолюминесцентных РЭМ изображениях порового пространства различного типа (рис. 5).

В исследуемых отложениях породы с различным типом порового пространства встречаются по всему разрезу скважины, но с учетом преобладающего типа можно выделить четыре интервала с разными микроструктурными особенностями карбонатной матрицы.

1. Породы с канально-поровой матрицей (2567.63-2573.88 м).

2. Породы с порово-канальной матрицей (2573.88-2579.4 м).

3. Породы с низкопористой порово-канальной матрицей (2579.4–2585.61 м).

4. Низкопористая микротрещиноватая матрица (2585.61–2603.3 м).

Интервалы характеризуются следующими особенностями микростроения.



Рис. 3. Развитие очаговой пористости в известняке. Димитровское ГНМ: а – вторично-электронное изображение аншлифа в РЭМ; б – катодолюминесцентное РЭМ-изображение порового пространства.

кузьмин

	1 12 21	1 (())		, ,, ,,	
Микроструктурный класс коллектора	Тип порового пространства	Характеристика	Координационное число β _{кч} =N _{кан} /N _{пор}	Отношение среднего диаметра пор к среднему диаметру каналов, $\rho_{nk} = dn/dk$	Коэффициент структурно-защемленной газонасышенности (нефтенасыщенности) K _{ro} (K _{нo}), %
1	Канальный тип	Существенно преобладают	>10	1-10	5-15
		каналы, а поры отсутствуют, либо присутствуют как единичные включения			
2	Порово-канальный	Преобладают протяженные каналы, а количество пор меньше чем каналов	3-10	10-20	15-30
3	Канально-поровый	Преобладают поры, а соединяю- щие их каналы по длине соизме- римы с размерами этих пор	2-3	>20	>30
4	Порово-контактный	Существенно преобладают поры, контактирующие друг с другом; каналы, соединяющие поры, отсутствуют	_	_	30-60

Таблица 1. Микроструктурная классификация (Кузьмин В.А., Скибицкая Н.А., 2018 г.) [13]

Таблица 2. Структурные параметры порового пространства образцов определенные способом катодолюминесценции в электронном микроскопе

№ образца	Глубина отбора, м	Проницаемость пор, 10 ⁻¹⁵ м ²	Координационное число $\beta_{\rm ky} = N_{\rm kah}/N_{\rm nop}$	Средний диаметр каналов, d _{кан} , мкм	Средний диаметр пор, <i>d_{пор}, мкм</i>	Среднее отношение $\rho_{пк} = d_{пор}/d_{кан}$
1/5	2567.63	0.017	2.31	1.66	8.9	5.36
1/12	2569.98	0.0003	2.01	1.9	11.49	6.05
1/14	2570.18	0.0239	2.7	1.66	4.21	2.54
1/15	2571.21	0.0032	3	1.96	22.65	11.56
1/27	2573.88	0.0006	2.01	1.89	7.52	3.98
1/66	2576.45	0.009	2	3.76	11.72	3.12
1/83	2576.98	0.0005	2.01	1.8	6.86	3.81
1/84	2577.42	0.0001	2.01	1.64	9.41	5.74
1/98	2579.4	0.002	24.61	5.34	34.76	6.5
1/103	2581.37	0.0051	2	1.66	3.25	1.96
1/112(1)	2581.74	0.012	4.12	2.39	14.23	5.95
1/119(2)	2583.17	0.0023	4	2.66	3.2	1.2
1/125	2584.39	0.012	4.12	2.37	14.12	5.96
1/131	2585.61	0.0014	2.27	2.13	19.16	9
1/179(1)	2593.9	0.0013	3	2.77	8.5	3.07
1/182	2594.82	0.0149	2.83	1.66	9.15	5.51
1/222	2599.55	0.0006	2.01	1.66	7.67	4.62
1/223	2600.15	0.0063	2.45	1.66	16.2	9.76
1/225	2603.3	0.0067	3.35	1.77	4.9	2.77



Рис. 4. Известняки с различным типом порового пространства. Димитровское НГМ (РЭМ). Поверхности сколов образцов: а – порово-канальная карбонатная матрица; б – канально-поровая карбонатная матрица; в – низкопористая порово-канальная карбонатная матрица; г – низкопористая микротрещиноватая карбонатная матрица.



Рис. 5. Катодолюминесцентные изображения порового пространства различного типа. Димитровское НГМ: а – канально-поровая карбонатная матрица; б – порово-канальная карбонатная матрица; в – низкопористая порово-канальная карбонатная матрица; г – низкопористая микротрещиноватая карбонатная матрица.

1. Породы с канально-поровой матрицей

В породах этого типа пустотное пространство представляет собой поры-емкости, соединенные более узкими протяженными каналами, связывающих поровые объемы. Эти породы имеют открытую пористость от 7.5 до 12%, а их проницаемость колеблется от 0.06 до 0.2 мД. Средний размер пор в них составляет 13.93 мкм, а каналов – 2.47 мкм. При этом координационное число в среднем равно 6.6, т.е. имеется значительный объем пор, за счет которых осуществляется существенная доля фильтрации. Среднее отношение $\rho_{пк} = d_{nop}/d_{кан}$ составляет 5.27. Поры распределены в объеме на микроуровне относительно равномерно или в виде очагов с небольшим снижением плотности пор в промежуточных зонах.

2. Породы с порово-канальной матрицей

К ним относятся породы, имеющие в карбонатной матрице развитую систему проницаемых каналов с небольшой долей пор в виде раздельных очаговых скоплений, размером несколько десятков микрон. По количеству преобладают каналы, которые по длине соизмеримы с размерами этих пор. Открытая пористость колеблется в пределах 2.9-4.14%, а проницаемость составляет 0.05-0.12 мД, которая обеспечивается преимущественно каналами. Средний размер фильтрующих пор в породах этого интервала меньше, чем в породах с канально-поровой пористой матрицей и составляет 8.87 мкм. Размер каналов в среднем составляет 2.01 мкм, т.е. несколько меньший, чем в пористой матрице. Координационное число в породах этого типа в среднем 3.2, что означает упрощение капиллярной системы и уменьшение количества пор в узлах. Такая поровая система имеет преимущественно канальную систему фильтрации, с небольшой долей участия пор, т.е. преобладают поровые каналы, а емкостная система является более благоприятной с точки зрения полноты вытеснения углеводородов по сравнению с предыдущим типом.

3. Породы с низкопористой порово-канальной матрицей

Открытая пористость в этих породах составляет 0.6–2.87%, а проницаемость 0.07–0.1 мД, т.е. фильтрационная характеристика относительно высокая для такой плотной породы. Имеющаяся проницаемость в таких породах связана с небольшим количеством достаточно проницаемых каналов относительно простой геометрии. Координационное число в них имеет значение 2.6, т.е. пустотное пространство представляет собой в основном поровые каналы. Именно поэтому они близки по проницаемости к породам с низкопористой порово-канальной матрице. Диаметры каналов в них составляют в среднем 1.94 мкм, а пор 6.27 мкм, которые фактически являются локальными расширениями каналов.

4. Низкопористая микротрещиноватая матрица

В этих породах имеется плотная, возможно субкапилярнопоровая, матрица и микротрещины, раскрытость которых в основном очень небольшая (3–10 мкм). Трещины короткие и не связаны в единую фильтрационную систему. Проницаемость обеспечивается преимущественно отдельными капиллярными и, по-видимому, крупными субкапиллярными каналами. Координационное число без учета микротрещин составляет 2.1, т.е. фильтрация осуществляется практически полностью поровыми каналами, средний диаметр которых составляет 2314 мкм. Этот тип пород близок к предыдущему по фильтрационноемкостным характеристикам.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В изученных породах артинских отложений Димитровского ГНМ наблюдается чередование пород с различными типами порового пространства – от структуры с развитой системой канал– пора, сравнительно высоким координационным числом и большими значениями отношения $\beta_{k^{y}} = d_{nop}/d_{kah}$ в пористых породах до плотных пород (которые преобладают) с единичными "сквозными" поровыми каналами простой конфигурации. Плотные породы преимущественно имеют координационное число близкое к 2, характерное для канального строения порового пространства.

В породах наблюдается большая изменчивость по пористости и плотности матрицы. В пористых разностях капиллярное поровое пространство формируется за счет микроочаговых скоплений в матрице и представляет собой преимущественно связанную сетчатую структуру из элементов канал—пора, а в плотных породах преимущественно из единичных поровых каналов и зарождающихся микроочагов пор.

Анализ порового пространства позволяет сделать вывод о закономерном улучшении добычных характеристик в породах с низкопористой порово-канальной матрицей в интервале 2579.4— 2585.61 м изучаемой скважины. В плотных породах этого интервала проницаемость хотя и ухудшается, однако это снижение не пропорционально снижению пористости. Причина заключается в особенностях строения порового пространства. В плотных породах появляются сквозные поровые каналы простой конфигурации с относительно большими диаметрами, компенсирующие уменьшение проницаемости, за счет снижения пористости. В нижнем интервале артинских отложений в породах развита матричная, дискретная, не связанная в единую фильтрационную систему микротрещиноватость, которая практически не влияет на проницаемость.

БЛАГОДАРНОСТИ

Статья подготовлена сотрудником ИПНГ РАН в рамках выполнения государственного задания по темам "Прогноз состояния ресурсной базы нефтегазового комплекса России на основе системных исследований перспектив нефтегазоносности природных резервуаров в карбонатных, терригенных и сланцевых формациях", № АААА-А19-119030690047-6.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Сургучев М.Л., Симкин Э.М.* // Нефтяное хозяйство. 1988. № 9. С. 31.
- Мархасин И.Л. Физико-химическая механика нефтяного пласта. М.: Недра, 1977. 214 с.
- Абасов М.Т., Кулиев А.М. Методы гидродинамических расчетов разработки многопластовых месторождений нефти и газа. Баку: ЭЛМ, 1976. 200 с.
- Kuz'min V.A., Mikhailov N.N., Skibitskaya N.A. // J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron and Neutron Tech., 2013. V. 7. № 5. P. 907.
- Гоулдстейн Дж., Яковица Х. Практическая растровая электронная микроскопия. М.: Мир, 1978. 657 с.

- 6. *Kuzmin V.A.* // J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron and Neutron Tech. 2007. V. 1. № 6. P. 687.
- Кузьмин В.А., Соколов В.Н. Использование компьютерного анализа РЭМ-изображений для оценки емкостных и фильтрационных свойств пород – коллекторов нефти и газа // Тез. докл. VIII Симп. по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел. РЭМ-93. Черноголовка, 1993. С. 45.
- 8. Соколов В.Н., Юрковец Д.И., Разгулина О.В., Мельник В.Н. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 1998. № 1. С. 33.
- 9. Соколов В.Н., Юрковец Д.И., Разгулина О.В., Мельник В.Н. // Известия Акад. Наук. Сер. физ. 1999. Т. 63. № 7. С. 1328.
- 10. Дмитриевский А.Н., Скибицкая Н.А., Яковлева О.П. Матричная нефть – дополнительный сырьевой ресурс нефтегазоконденсатных месторождений / Фундаментальный базис новых технологий нефтяной и газовой промышленности. Теоретические и прикладные аспекты // Тез. докл. Всероссийской конференции. М.: ГЕОС, 2007. С. 80.
- Дмитриевский А.Н., Скибицкая Н.А., Вульфсон А.Н., Зекель Л.А., Прибылов А.А. // Журн. физ. хим. 2007. Т. 81. № 5. С. 1.
- 12. *Кузьмин В.А., Скибицкая Н.А.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2016. № 11. С. 105.
- Кузьмин В.А., Скибицкая Н.А. //Актуальные проблемы нефти и газа. 2018. Вып. 3(22). http://oilgasjour.

Electron-Microscopic Study of Pore Space of Carbonate Rocks-Collectors of Oil and Gas

V. A. Kuzmin*

Institute of Oil and Gas Problems of RAS, Moscow, 119333 Russia *e-mail: kuzminva@mail.ru

The work describes the procedure of determination of microstructural types of pore space of carbonate rocks on the example of Dimitrovsk gas condensate-oil deposit. In order to study the features of the micro-structure, the NVision 40 (Carl Zeiss Company) raster electron microscope (REM) was used, using which the surface of the chips of samples and anschlifes prepared from drilled core rocks was studied. As a result of the research, rocks with different types of pore space were identified.

Keywords: electron microscope, pore space, cathodoluminescent method, limestone, microstructure, porosity, pores, pore space, microstructural classification.

УДК 539.22.082.79

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОВОРОТА КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ ОТДЕЛЬНОГО БЛОКА ИНТЕРФЕРОМЕТРА НА ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛЕЙ ДЕФОРМАЦИИ В БЛОК-КРИСТАЛЛЕ

© 2020 г. Г. Р. Дрмеян*

Институт прикладных проблем физики НАН РА, Ереван, 0014 Армения *e-mail: drm-henrik@mail.ru Поступила в редакцию 06.08.2019 г. После доработки 14.09.2019 г. Принята к публикации 14.09.2019 г.

Исследовано влияние малых поворотов одного из блоков Лауэ-интерферометра на муаровую картину в зависимости от вращающего момента, прикладываемого вокруг нормали к большой поверхности блока-анализатора. Вычислены компоненты напряжений. Показано, что при увеличении вращающего момента период муаровых полос сначала уменьшается, и когда вращающий момент достигает определенного значения, их наклон изменяется в противоположном направлении, а периоды с дальнейшим ростом вращающего момента увеличиваются.

Ключевые слова: Лауэ-интерферометр, муаровая картина, вращающий момент, блок-анализатор, компонент напряжения.

DOI: 10.31857/S1028096020040068

ВВЕДЕНИЕ

Известно [1–5], что картины, полученные от рентгеновских интерферометров, очень чувствительны к структурным нарушениям (дефектам) монокристаллов. Также на интерференционную картину сильно влияет геометрия интерферометра. В частности, Бонзом и Каатом [6, 7] экспериментально и в ходе теоретических расчетов доказано влияние дефокусировки трехблочного Лауэ-интерферометра на вид интерференционной картины. Измеряя периоды интерференционных картин, можно с высокой точностью вычислить относительные деформации (дилатации) порядка 10^{-8} и малые повороты (ротации) кристаллических решеток порядка 10^{-3} угл. с.

Создание различных вариантов рентгеновских интерферометров и расшифровка полученных интерференционных (муаровых) картин позволили решить целый ряд актуальных задач, в частности, исследовать структурные дефекты в монокристаллах [8–11]. Преимущество интерферометрического метода заключается в том, что на рентгеновской муаровой картине отображаются не только структурные дефекты, но и поля напряжений вдали от дефектов. Метод рентгеновского дифракционного муара является единственным прецизионным методом, позволяющим проводить прямые экспериментальные исследования структуры полей напряжений, возникающих в кристаллических блоках рентгеновского интерферометра, подвергнутых различным внешним механическим воздействиям. В связи с этим интересно исследовать влияние поворотов отдельных блоков интерферометра на интерференционную картину, полученную от него, так как по изменению муаровых полос можно судить о перераспределении полей напряжений, что и явилось целью настоящей работы. Цель достигается с помощью детального исследования муаровых картин в зависимости от величины приложенного момента (поворота) на блоке интерферометра, а также изучения перераспределения напряжений, возникающих в блоке интерферометра при его малом повороте.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Известно [12, 13], что муаровые узоры возникают при наложении двух кристаллов, различающихся параметром или ориентацией. Если кристалл рассматривать как дифракционную решетку, штрихи которой параллельны кристаллографическим плоскостям, находящимся в отражающих положениях относительно рентгеновского излучения, то при наложении двух кристаллов с не-


Рис. 1. Трехкристальный рентгеновский интерферометр с шейкой между блоками "зеркало—анализатор" выбранной кристаллографической ориентации: *А* блок-анализатор; *М* — зеркальный блок; *S* — расщепительный блок.

большой разницей в ориентации для периода муаровых узоров получим:

$$\Lambda_R = \frac{d}{\Phi},\tag{1}$$

где d — межплоскостное расстояние в отражающих кристаллах (период решетки), φ — угол между отражающими плоскостями этих двух кристаллов, Λ_R — период ротационного муара. Как видно из (1), при достаточно малых φ период муаровых картин поворота Λ_R будет намного больше, чем период решетки d, т.е. происходит сильное увеличение разрешения рентгеновской дифракционной картины.

Так как муаровые картины представляют собой интерференционные узоры, вызванные полем деформации при нарушении кристаллической решетки, то они дают возможность их анализировать. Рентгеновские рефлексы реагируют на структурные дефекты только в том случае, если деформационные сдвиги атомов, вызванные этими дефектами, перпендикулярны атомным плоскостям, от которых отражается рентгеновское излучение [14–16]. Этот факт позволяет исследовать влияние поворота кристаллической решетки отдельного блока интерферометра на перераспределение полей деформации в блок-кристалле.

Для теоретического исследования рассмотрим трехблочный интерферометр по Лауэ, в котором части основания, соединяющие блоки "зеркало анализатор", сделаны в виде шейки (рис. 1), что позволяет вращать только блок-анализатор. Если вызывает интерес картина муара, образованная поворотами отдельных блоков, то будем пренебрегать всеми другими отклонениями от идеальности, а для упрощения теоретических расчетов ширину и толщину шейки сделаем одинаковыми, т.е. поперечное сечение шейки будет квадратным. Рассмотрим кручение шейки, имеющей форму прямоугольного параллелепипеда с квадратным сечением. При кручении шейки (прямоугольного стержня) под действием приложенного вращательного момента угол закручивания стержня определяется следующим выражением:

$$\varphi = \frac{2L}{\pi R^4 G} M,\tag{2}$$

где L – длина стержня (шейки), R – радиус окружности, описывающей квадрат со сторонами a, G – модуль сдвига, M – вращательный момент.

Так как поперечное сечение шейки квадратное, $R = a\sqrt{2}/2$, следовательно, из (2) получим:

$$\varphi = \frac{8}{\pi a^4 G} M. \tag{3}$$

Известно [17], что

$$G = \frac{E}{2(1+\nu)},\tag{4}$$

где *Е* – модуль Юнга, v – коэффициент Пуассона. Учитывая (4), из выражения (3) получим:

$$M = \frac{\pi}{16} \frac{a^4 E}{L(1+\nu)} \varphi.$$
⁽⁵⁾

Имея в виду (1), из выражения (5) получим:

$$M = \frac{\pi}{16} \frac{a^4 E}{L(1+\nu)} \frac{d}{\Lambda_P}.$$
 (6)

Как видно из (6), период ротационной муаровой картины обратно пропорционален вращающему моменту. Обозначив постоянный для данного стержня (шейки) множитель при M буквой K, соотношению (3) можно придать вид: $\varphi = KM$, где модуль кручения

$$K = \frac{8}{\pi a^4 G}.$$
 (7)

В [18] были определены интегральные напряжения в ионно-имплантированных кристаллах кремния:

$$\sigma_x = \frac{E_x \beta D}{1 - v_x}, \quad \sigma_y = \frac{E_y \beta D}{1 - v_y}$$

где β — решеточный коэффициент расширения, E_x, E_y — компоненты модуля Юнга, v_x, v_y — компоненты коэффициента Пуассона, D — доза облучения. Упругая анизотропия учтена путем введения трех компонент модуля Юнга (E_x, E_y, E_z) и трех компонент коэффициента Пуассона (v_x, v_y, v_z). Предполагается состояние плоского напряжения, т.е. $\sigma_z = 0$.



Рис. 2. Секционная муаровая картина до приложения вращательного момента (а) и при различных значениях вращающего момента: $6 - 1.76 \times 10^{-4}$; $B - 3.52 \times 10^{-4}$; $\Gamma - 5.28 \times 10^{-4}$; $\mu - 7.04 \times 10^{-4}$; $e - 8.80 \times 10^{-4}$; $\pi - 10.56 \times 10^{-4}$; $3 - 12.32 \times 10^{-4}$ H · м.

При анализе напряжений, вызванных кручением, предлагаем заменить βD на *KM*. Тогда для интегральных напряжений получим выражения:

$$\sigma_x = \frac{E_x KM}{1 - v_x}, \quad \sigma_y = \frac{E_y KM}{1 - v_y}.$$
(8)

Учтивая (4), из (7) получим:

$$K = \frac{16}{\pi} \frac{L(1+\nu)}{a^4 E}.$$
 (9)

Подставляя (9) в (8), для интегральных напряжений получим:

$$\sigma_x = \frac{16L(1 + v_x)}{\pi a^4 (1 - v_x)} M, \quad \sigma_y = \frac{16L(1 + v_y)}{\pi a^4 (1 - v_y)} M. \quad (10)$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для определения напряжений, вызванных поворотом блока-анализатора Лауэ-интерферометра, из высокосовершенного монокристалла кремния был изготовлен специальный трехкристальный интерферометр (рис. 1). Толшина каждого блока интерферометра приблизительно равна 0.8 мм, ширина 22 мм, высота 18 мм, межблочные расстояния 14 мм, длина шейки L = 12 мм, длина стороны квадратного сечения шейки a = 3.2 мм, длина рычага 18 мм. Использовано излучение Си*К*_α. Части основания, соединяющие блоки "зеркало-анализатор", были сделаны в виде шейки, что позволяло вращать только блок-анализатор. Весь интерферометр был закреплен на столике гониометра так, чтобы при повороте блока-анализатора остальная часть интерферометра оставалась неподвижной и недеформированной. Для осуществления вращения блока-анализатора были прикреплены тонкие рычаги (рис. 1). Вращающие моменты изменяли от нуля до 12.32 × $\times 10^{-4}$ H · м с интервалом 1.76 × 10⁻⁴ H · м и измеряли соответствующие периоды муаровых полос.

Вначале (до приложения вращательного момента) снимали секционную муаровую картину

от интерферометра для отражения 220 (рис. 2а). После получения исходной картины блок-анализатор интерферометра вращали и снимали серию секционных муаровых картин при различных значениях вращающего момента (рис. 26–23). Следует подчеркнуть, что муаровая картина, полученная от интерферометра, почти полностью ротационная (рис. 2а), т.е. реализуются повороты только между теми отражающими плоскостями, которые находятся в облучаемых областях. Этот факт дает возможность однозначно оценить влияние внешнего фактора (вращающего момента).

Так как ось X в рассматриваемом случае параллельна направлению [110], ось Y - [100], а ось Z - [001] (рис. 1), согласно [19] $E_x = 1.689 \times 10^{11}$ H/м², $v_x = 0.262$, $E_y = 1.689 \times 10^{11}$ H/м², $v_y = 0.0624$, $E_z = 1.310 \times 10^{11}$ H/м², $v_z = 0.279$. Как видно из приведенных численных значений, $E_x = E_y$. Это объясняется специальной конструкцией интерферометра: кристаллографические направления [110] и [100] взаимно перпендикулярны, вдоль них модули Юнга равны друг друга, а коэффициенты Пуассона разные. С помощью выражения (9) сначала был оценен параметр *K*, затем с помощью выражений (1) и (10) вычислены углы между от-

Таблица 1. Угол ϕ между отражающими плоскостями и компоненты интегральных напряжений σ при различных значениях вращающего момента M

№	$M, 10^{-4} \mathrm{H} \cdot \mathrm{m}$	ф, угл. с	σ_x , 10 ⁵ H/m ²	σ _y , 10 ⁵ H/м ²
1	1.76	0.027	1.75	0.50
2	3.52	0.045	3.51	2.32
3	5.28	0.085	5.26	3.48
4	7.04	0.11	7.02	4.65
5	8.80	0.16	8.77	5.81
6	10.56	0.24	10.52	6.97
7	12.32	0.36	12.32	8.13

ражающими плоскостями в результате измерения соответствующих периодов ротационного муара и компоненты интегральных напряжений при различных значениях вращающего момента. Результаты приведены в табл. 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как видно из экспериментальных данных (рис. 26-23), применение различных вращающих моментов относительно блока-анализатора приводит к разному изменению периода муаровых полос. При увеличении вращающего момента период муаровых полос сначала уменьшается, и когда вращающий момент достигает определенного значения, зависящего от параметров эксперимента (ширины, толщины, длины шейки), наклон муаровых полос изменяется в противоположном направлении, а их периоды с дальнейшим увеличением вращающего момента уменьшаются (рис. 2e-23).

Теперь коротко представим теоретическое обоснование вышеизложенных экспериментальных результатов. Известно [20], что при упругой деформации кристалла происходят искажения первого и второго рода (согласно классификации Н.Н. Давиденкова). В этих случаях относительные смещения атомов в элементарной ячейке составляют небольшую долю наименьшего межатомного расстояния (порядка 1/1000 и, вероятно, не более 1/100). Эти перемещения совершаются в пределах локальных потенциальных минимумов, отвечающих равновесным положениям атомов кристалла, т.е. до перехода через потенциальные барьеры, разделяющие положения ближайших соселей. Очевидно, что в представленных экспериментах происходят искажения первого и второго рода. Искажения первого рода охватывают объем всего образца, в этом случае деформация однородная и сопровождается изменением межплоскостных расстояний d на Δd . Рентгенографически искажения первого рода обнаруживаются по смещению линий, определяемому по изменению угла отражения $\Delta \theta$. Искажения второго рода охватывают области, содержащие большое число элементарных ячеек в кристалле. Рентгенографически они обнаруживаются по размытию линий, так как смещения интерференционных пятен, соответствующих отдельным однородно деформированным участкам кристаллов, равны $\pm \Delta \theta_i$. Эти смещения направлены в разные стороны вследствие наличия растянутых и сжатых участков, которым соответствуют изменения межплоскостных расстояний $\pm \Delta d_i$, что объясняет размытие муаровых полос на рис. 2г, 2д.

Так как период муаровых полос определяется по формуле $\Lambda_R = d/\Delta \varphi$, где $\Delta \varphi$ – угол сходимости интерферирующих пучков, d – постоянная решетки, период полос тем больше, чем меньше $\Delta \varphi$. Действительно, если блок-анализатор повернут относительно остальных частей интерферометра на малый угол $\Delta \varphi$, то этот поворот приводит к смещению отраженного пучка на угол

$$\beta = 2\Delta\phi\sin\theta_{\rm B} = \frac{\lambda\Delta\phi}{d},$$

где $\theta_{\rm B}$ — угол Брэгга. Так как при данном значении момента вращения изменения межплоскостных расстояний Δd разные (для верхней части блока (далеко от оси вращения) они больше, чем для нижней части (ближе к оси вращения)), изменение угла отражения Брэгга $\Delta \theta_{\rm B}$ в верхней части блока больше, что и объясняет почти полное исчезновение муаровых полос в верхних частях секционных картин (рис. 2в, 2е). Как видно из экспериментальных данных, когда вращающий момент M достигает значения 8.8 × 10⁻⁴ H м, наклон муаровых полос меняется в обратную сторону.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исходя из результатов теоретических расчетов и экспериментальных исследований, можно констатировать следующее. Период ротационной муаровой картины обратно пропорционален вращающему моменту, приложенного к блок-анализатору интерферометра. При увеличении вращающего момента период муаровых полос сначала уменьшается, и когда вращающий момент достигает определенного значения, зависящего от параметров эксперимента (ширины, толщины, длины шейки), наклон муаровых полос изменяется в противоположном направлении, а период увеличивается. Рентгеновская интерферометрия может быть использована для изучения поперечных напряжений, вызванных вращающим моментом, приложенным к блоку интерферометра. Результаты настоящей работы положили основу для решения обратной задачи, а именно, восстановления полей механических напряжений в кристаллических блоках интерферометра с помощью расшифровки муаровых картин.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Комитета по науке МОН РА в рамках научного проекта №18Т-1С395.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Bonse U., Hart M. // Appl. Phys. Lett. 1965. V. 6. P. 155.
- 2. Bonse U., Hart M. // Appl. Phys. Lett. 1965. V. 7. P. 99.
- 3. Bonse U., Hart M. // Z. Phys. 1965. V. 188. P. 154.
- 4. Bonse U., Hart M. // Z. Phys. 1966. V. 190. P. 455.
- Bonse U., Graeff W., Materlik G. // Rev. Phys. Appl. 1976. V. 11. P. 83.
- 6. Bonse U., te Kaat E. // Z. Phys. 1968. V. 214. P. 16.
- 7. Bonse U., te Kaat E. // Z. Phys. 1971. V. 243. P. 14.
- Дрмеян Г.Р., Абоян А.О., Эйрамджян Ф.О. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2011. № 2. С. 57.

- 9. Дрмеян Г.Р. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2015. № 4. С. 24.
- Drmeyan H.R., Melkonyan A.H., Knyazyan Z.H. // J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2017. V. 11. № 5. P. 1089.
- 11. *Takeda T., Momose A., Yu Q. et al.* // J. Synchr. Rad. 2000. V. 7. P. 280.
- 12. *Дитчберн Р.* Физическая оптика. М.: Наука, 1965. 632 с.
- 13. Амелинкс С. Методы прямого наблюдения дислокации. М.: Мир, 1968. 304 с.
- 14. *Von Laue M*. Rentgenstrahl Interferenzen. Frankfurt: Akademische Verlagsgesellschaft, 1960. 254 p.
- 15. James R.W. The Optical Principles of the Diffraction of X-Rays. London: Bell and Sons Ltd., 1948. 714 p.
- 16. James R.W. // Solid State Phys. 1963. V. 15. P. 53.
- 17. Кикоин И.К., Кикоин А.К. Молекулярная физика. Москва: Физматгиз, 1963. 500 с.
- 18. Дрмеян Г.Р. // Поверхность, рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2005. № 5. С. 65.
- Wordman I.I., Evans R.A. // J. Appl. Phys. 1965. V. 36. P. 156.
- Жданов Г.С. Физика твердого тела. М.: Изд-во МГУ, 1962. 497 с.

Study of the Influence of Rotation of the Crystal Lattice of a Separate Interferometer Block on the Redistribution of Deformation Fields in the Block-Crystal

H. R. Drmeyan*

Institute of Applied Problems of Physics, National Academy of Science, Erevan, 0014 Republic of Armenia *e-mail: drm-henrik@mail.ru

The effect of small rotations of one of the blocks of the Laue interferometer on the moire pattern is studied, depending on the torque applied around the normal to the large surface of the analyzer block. The stress components are calculated. With increasing torque moment, the period of the moire bands is shown first to decrease, and when the torque moment reaches a certain value, their slope changes in the opposite direction, and periods increase with a further increase in torque.

Keywords: Laue interferometer, moire pattern, torque moment, block analyzer, stress component.