

# СОДЕРЖАНИЕ

Номер 8, 2021

Структурная стабильность дисперсий магнитных наночастиц в водных растворах полисорбата-80 <i>А. В. Нагорный, М. В. Авдеев, А. И. Иванов, Ю. Ю. Шлапа, С. А. Солопан, Т. В. Нагорная, А. В. Шуленина, Ю. Л. Забулонов, А. Г. Белоус, Л. А. Булавин</i>	3
Экспериментальные аспекты структурных исследований электрохимических границ раздела с жидкими электролитами посредством нейтронной рефлектометрии <i>Е. Н. Косячкин, И. В. Гапон, А. А. Рулев, Е. Е. Ушакова, Д. Меркель, Л. А. Булавин, М. В. Авдеев, Д. М. Иткис</i>	10
Структура и магнетизм в многослойных наносистемах Fe/MgO/Cr/MgO/Fe <i>Е. М. Якунина, Е. А. Кравцов, Ю. Н. Хайдуков, Н. О. Антропов, В. В. Проглядо</i>	16
Эффективность нагрева наночастиц магнетита с разной морфологией поверхности для магнитной гипертермии <i>О. Е. Положенцев, А. В. Солдатов</i>	23
Субмикронные пленки железиттриевого граната на подложках ниобата лития, полученные методом ионно-лучевого напыления <i>А. И. Серокурова, С. А. Шарко, Е. Н. Галенко, В. А. Кецко, М. Н. Смирнова</i>	32
Синхротронное излучение для исследования трансформации токсичных элементов в системе “почва–растение” (обзор) <i>В. С. Цицуашивили, Т. М. Минкина, А. В. Солдатов, Д. Г. Невидомская</i>	41
Перспективы использования связующего агента для улучшения адгезии биоактивного покрытия на поверхностях различной природы <i>Е. А. Богданова, В. М. Скачков, К. В. Нефедова</i>	51
Влияние поверхностной ориентации на спектральные характеристики жидкокристаллических фотонных кристаллов <i>П. В. Долганов, К. Д. Бакланова, В. К. Долганов</i>	57
Исследование приповерхностного слоя кварца, последовательно имплантированного цинком и фтором <i>В. В. Привезенцев, А. А. Фирсов, О. С. Зилова, Д. А. Киселев</i>	62
Влияние подслоя сурьмы на структуру и гальваномагнитные свойства тонких пленок висмут–сурьма (3 и 5 ат. % Sb) на подложках из слюды <i>Д. Д. Ефимов, В. А. Комаров, В. М. Грабов, Е. В. Демидов</i>	71
Влияние облучения импульсным электронным пучком на структуру поверхности неэквивалентного высокоэнтропийного сплава системы Al–Co–Cr–Fe–Ni <i>К. А. Осинцев, В. Е. Громов, С. В. Коновалов, Ю. Ф. Иванов, И. А. Панченко, С. Чэнь</i>	76
Идентификация микроструктурных неоднородностей поверхности наночистот мембран ОФМ-К и ОПМН-П <i>С. И. Лазарев, Д. Н. Коновалов, С. В. Ковалев, О. А. Ковалева, В. Ю. Рыжкин</i>	82
Изменение оптических свойств вблизи границы раздела самофокусирующихся нелинейных сред в зависимости от интенсивности локализованного светового пучка <i>С. Е. Савотченко</i>	95
Квантово-механическое моделирование взаимодействия углеродных наноструктур с ионами металлов <i>В. В. Титаренко, Э. Ф. Штапенко, Е. О. Воронков, В. А. Заблудовский, В. Колоджейчик, К. С. Капустя, В. Н. Кузнецов</i>	100
Подповерхностная коррозия как основной деградационный процесс трубопроводной стали 17ГС после 50 лет эксплуатации <i>Д. В. Жуков, К. К. Чаплыгин, С. В. Коновалов, Д. Чэнь, С. В. Воронин</i>	106

Опечатка

112

# Contents

No. 8, 2021

Structural Stability of Dispersions of Magnetic Nanoparticles in Aqueous Solutions of Polysorbat-80 <i>A. V. Nagornyi, M. V. Avdeev, O. I. Ivankov, Y. Y. Shlapa, S. O. Solopan, T. V. Nagorna, A. V. Shulenina, Yu. L. Zabulonov, A. G. Belous, L. A. Bulavin</i>	3
Experimental Aspects of Structural Studies of the Electrochemical Interfaces with Liquid Electrolytes by Neutron Reflectometry <i>E. N. Kosiachkin, I. V. Gapon, A. A. Rulev, E. E. Ushakova, D. Merkel, L. A. Bulavin, M. V. Avdeev, D. M. Itkis</i>	10
Structure and Magnetism in Multilayer Fe/MgO/Cr/MgO/Fe Nanosystems <i>E. M. Yakunina, E. A. Kravtsov, Yu. N. Khaydukov, N. O. Antropov, V. V. Proglyado</i>	16
Efficiency of Heating Magnetite Nanoparticles with Different Surface Morphologies for Magnetic Hyperthermia <i>O. E. Polozhentsev, A. V. Soldatov</i>	23
Submicron Iron Garnet Films on Lithium Niobate Substrates Obtained by Ion-Beam Deposition <i>A. I. Serokurova, S. A. Sharko, E. N. Galenko, V. A. Ketsko, M. N. Smirnova</i>	32
Synchrotron Radiation for the Study of Toxic Elements Transformation in the Soil–Plant System (Review) <i>V. S. Tsitsuashvili, T. M. Minkina, A. V. Soldatov, D. G. Nevidomskaya</i>	41
Prospects for Using a Binding Agent to Improve the Adhesion of a Bioactive Coating on Surfaces with Different Structures <i>E. A. Bogdanova, V. M. Skachkov, K. V. Nefedova</i>	51
Influence of Surface Orientation on Spectral Characteristics of Liquid-Crystalline Photonic Crystals <i>P. V. Dolganov, K. D. Baklanova, V. K. Dolganov</i>	57
Study of Near-Surface Layer of Quartz Consistently Implanted by Zinc and Fluorine <i>V. V. Privezentsev, A. A. Firsov, O. S. Zilova, D. A. Kiselev</i>	62
Effect on Antimony Sublayer on the Structure and Galvanomagnetic Properties of Thin Bismuth–Antimony Films (3 and 5 at. % Sb) on Mica Substrates <i>D. D. Efimov, V. A. Komarov, V. M. Grabov, E. V. Demidov</i>	71
Effect of Pulsed Electron Beam Irradiation on The Surface Structure of a Non-Equiatomic High-Entropy Alloy of the Al–Co–Cr–Fe–Ni System <i>K. A. Osintsev, V. E. Gromov, S. V. Konovalov, Yu. F. Ivanov, I. A. Panchenko, X. Chen</i>	76
Identification of Microstructural Inhomogeneities in the Surface of Nanofiltration Membranes OFAM-K and OPMN-P <i>S. I. Lazarev, D. N. Konovalov, S. V. Kovalev, O. A. Kovaleva, V. Yu. Ryzhkin</i>	82
Change in the Optical Properties Near the Interface of Self-Focusing Nonlinear Media Depending on the Intensity of a Localized Light Beam <i>S. E. Savotchenko</i>	95
Quantum Mechanical Modeling of the Interaction of Carbon Nanostructures with Metal Ions <i>V. V. Tytarenko, E. Ph. Shtapenko, E. O. Voronkov, V. A. Zabudovsky, W. Kolodziejczyk, K. S. Kapusta, V. N. Kuznetsov</i>	100
Subsurface Corrosion as the Main Degradation Process of Pipeline Steel 17GS after 50 Years of Operation <i>D. V. Zhukov, K. K. Chaplygin, S. V. Konovalov, D. Chen, S. V. Voronin</i>	106
Misprint	112

УДК 538.9

## СТРУКТУРНАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ДИСПЕРСИЙ МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПОЛИСОРБАТА-80

© 2021 г. А. В. Нагорный<sup>a, b, c, \*</sup>, М. В. Авдеев<sup>a, d</sup>, А. И. Иванов<sup>a, e, f</sup>,  
Ю. Ю. Шлапа<sup>g</sup>, С. А. Солопан<sup>g</sup>, Т. В. Нагорная<sup>a, b</sup>, А. В. Шульгина<sup>d, h</sup>,  
Ю. Л. Забулонов<sup>c</sup>, А. Г. Белоус<sup>g</sup>, Л. А. Булавин<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, 141980 Россия

<sup>b</sup>Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко,  
Киев, 01601 Украина

<sup>c</sup>Государственное учреждение “Институт геохимии окружающей среды НАН Украины”,  
Киев, 03142 Украина

<sup>d</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
Москва, 119991 Россия

<sup>e</sup>Институт проблем безопасности атомных электростанций НАН Украины,  
Чернобыль, 07270 Украина

<sup>f</sup>Московский физико-технический институт,  
Долгопрудный, 141701 Россия

<sup>g</sup>Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины,  
Киев, 03142 Украина

<sup>h</sup>Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”,  
Москва, 123182 Россия

\*e-mail: avnagorny@jinr.ru

Поступила в редакцию 24.12.2020 г.

После доработки 25.02.2021 г.

Принята к публикации 28.02.2021 г.

Исследованы структурные особенности агрегации в магнитных жидкостях на основе растворов поверхностно-активного вещества – полисорбат-80 (твин-80). С помощью малоуглового рентгеновского и нейтронного рассеяния, а также динамического светорассеяния получены фракционные распределения наночастиц магнетита и феррита кобальта в жидком носителе, для которых проведен сравнительный анализ. В случае нейтронного рассеяния для анализа вкладов от разных компонент растворов дополнительно применена вариация контраста на основе смесей легкой и тяжелой воды. Как результат, показано, что исследованные системы имеют более сложную структуру, чем классические магнитные жидкости, когда магнитные наночастицы образуют с молекулами поверхностно-активного вещества комплексы “ядро–оболочка”, и представляют собой растворы крупных ассоциатов (размер порядка 100 нм). При этом дисперсии демонстрируют коллоидную устойчивость в течение длительного (год и более) времени.

**Ключевые слова:** малоугловое рентгеновское рассеяние, синхротронное излучение, малоугловое рассеяние нейтронов, динамическое светорассеяние, магнитные жидкости, феррожидкости, магнитные наночастицы, поверхностно-активные вещества.

**DOI:** 10.31857/S1028096021080100

### ВВЕДЕНИЕ

Современный интерес к магнитным коллоидным системам, таким как магнитные жидкости или феррожидкости, обусловлен эффективной комбинацией их магнитных и немагнитных свойств, полезных в различных промышленных и биомедицинских технологиях. Так, совмещение текучести и магнетизма актуально для медико-биологических приложений [1–4]. Магнитные

наночастицы, предназначенные для этих целей, должны обладать как можно более узким распределением по размерам, быть химически стабильными, нетоксичными и одновременно демонстрировать суперпарамагнитные свойства (что необходимо, в частности, для гипертермии в переменном электромагнитном поле). Оксиды типа шпинели  $Fe_3O_4$  и  $CoFe_2O_4$ , которые используются в изучаемых нами магнитных жидкостях, в целом удовлетворяют таким требованиям. Наночастицы

феррита часто рассматриваются в качестве основного физического агента в медицинских приложениях, например, при управляемой доставке лекарств или гипертермии при лечении рака [5, 6]. Для эффективного использования магнитные наночастицы должны иметь регулируемый размер, а также, насколько это возможно, быть устойчивыми к образованию крупных агрегатов [7]. В магнитных жидкостях на водной основе избежать коллоидной агрегации не удастся [8]. Особенно важным вопрос агрегации становится в биорелевантных растворах, которые естественным образом имеют водную основу. Так, ранее агрегационная устойчивость магнитных наночастиц, приготовленных разными способами, исследовалась для водных растворов агарозы методами малоуглового рассеяния рентгеновских лучей и нейтронов [9, 10]. Было показано, что все исследуемые системы представляют собой агрегированные коллоиды, структура которых (тем не менее), стабильна во времени.

Целью данной работы было исследование структуры магнитных жидкостей с наночастицами магнетита ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) и феррита кобальта ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ), диспергированных в водные растворы неионного поверхностно-активного вещества (ПАВ) полисорбат-80 (твин-80,  $\text{C}_{64}\text{H}_{124}\text{O}_{26}$ ), широко применяемого в косметическом производстве. Характеризация наночастиц и их агрегатов проводилась методами малоуглового рентгеновского (МУРР) и нейтронного (МУРН) рассеяния. Метод МУРР чувствителен к сравнительно тяжелым химическим элементам и почти невосприимчив к водородсодержащим (воде и органическим веществам), т.е. малоугловая дифракция происходит преимущественно на магнитном материале, диспергированном в раствор. Использование МУРН дает возможность исследовать также рассеяние на водородсодержащих компонентах [11], в том числе посредством проведения вариации контраста на основе изотопного замещения  $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$  в жидком носителе. Последняя позволяет определить особенности внутренней структуры таких гетерогенных наносистем [12]. Дополнительно проводился анализ динамического светорассеяния (ДСР), который охватывает диапазон размеров до 1 мк, что превышает ограничение в стандартных методах МУРР и МУРН.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Наночастицы магнетита и феррита кобальта были синтезированы с помощью реакции осаждения в (неводных) растворах диэтиленгликоля, которые затем диспергировались в водные растворы полисорбат-80. Все стадии синтеза проводили по методике, описанной ранее [13]. Синтез магнитных частиц и последующее приготовление магнитных жидкостей и буферных растворов

(водных растворов ПАВ соответствующей концентрации) проводились в Институте общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины (Киев, Украина).

Для экспериментов по малоугловому рассеянию были приготовлены образцы: магнетит/полисорбат-80/вода и феррит кобальта/полисорбат-80/вода с исходной объемной долей магнитного материала соответственно 0.29 и 0.25% и для вариации контраста МУРН – последующим разбавлением  $\text{D}_2\text{O}$  до 0.2 и 0.17% по объему соответственно. В результате для магнитных жидкостей обоих типов были смешаны четыре образца с различным соотношением  $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$  в носителе.

Измерения малоуглового рентгеновского синхротронного рассеяния проводили на экспериментальной станции ДИКСИ [14] синхротронного источника КИСИ-Курчатов (Москва, Россия) с энергией 7.65 кэВ ( $\lambda = 1.62 \text{ \AA}$ ). Все измерения были выполнены в геометрии пропускания при нормальных условиях на идентично подготовленных образцах с использованием двухкоординатного детектора Pilatus3 1M DECTRIS. Обработку данных проводили с помощью программного обеспечения Fit2D [15]. Для получения экспериментальной кривой рассеяния  $I(q)$  в диапазоне модуля вектора рассеяния  $q = 0.04\text{--}1.1 \text{ nm}^{-1}$  детектор располагался за образцом на двух расстояниях: 500 и 2400 мм. Каждый образец помещался в кварцевый капилляр диаметром 1.5 мм и толщиной стенки 10 мкм. Кривые рассеяния для буферного раствора полисорбата-80 в  $\text{H}_2\text{O}$  вычитали из соответствующих кривых для магнитных жидкостей. Для калибровки угловой шкалы использовалась картина малоуглового рассеяния на стандартном образце (бегенате серебра), содержащая серии эквидистантных пиков с максимальным межплоскостным расстоянием  $d_{(001)} = 58.38 \text{ \AA}$ . Данные МУРР были получены и проанализированы в условных единицах.

Эксперименты МУРН проводили на установке малоуглового рассеяния ЮМО, действующей на импульсном реакторе ИБР-2 (ОИЯИ, Дубна, Россия), во времяпролетном режиме. Для регистрации рассеянных нейтронов использовалась двухдетекторная система кольцевых многопроволочных детекторов [16]; сигнал с детекторов обрабатывался системой сбора данных во времяпролетном режиме DeLiDAQ-1 [17, 18]. Используемый диапазон длин волн нейтронов составлял 0.06–4 нм. Измеренные кривые рассеяния корректировали на фоновое рассеяние от буферных растворов (смеси  $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ ), а абсолютную калибровку интенсивности рассеяния проводили по специальной методике с использованием ванадиевого стандарта [16]. Образцы магнитных жидкостей и буферные растворы помещались в



плоские кварцевые кюветы с оптическим путем 1 мм (производства Hellma).

Измерения распределения по гидродинамическому размеру для образцов магнитной жидкости, разбавленных водой в 10 раз, были выполнены на приборе DLS Photocor Compact-Z. В качестве источника света использовался лазер с длиной волны 654 нм. Рассеянный свет детектировался под углом 90°. Автокорреляционная функция интенсивности рассеянного света анализировалась с помощью программы DynaLS. Усредненный по интенсивности (Z-усреднение) гидродинамический радиус рассчитывался из измеренных коэффициентов диффузии согласно уравнению Стокса–Эйнштейна.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Измеренные кривые МУРП представлены на рис. 1. Их форма типична для случая рассеяния на высоко полидисперсных системах. Из-за характерных различий в значениях плотности длины рассеяния (ПДР)  $\rho_{\text{SLD}}$  для компонент магнитных жидкостей в случае рентгеновских лучей (для  $\text{Fe}_3\text{O}_4$   $\rho_{\text{SLD}} = 37.56 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$   $\rho_{\text{SLD}} = 38.84 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$  и для  $\text{H}_2\text{O}$   $\rho_{\text{SLD}} = 9.47 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$ ,  $\text{C}_{64}\text{H}_{124}\text{O}_{26}$   $\rho_{\text{SLD}} = 9.87 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$ ) преобладающий вклад в кривые вносит рассеяние на кристаллических наночастицах (магнитные “ядра” комплексов).

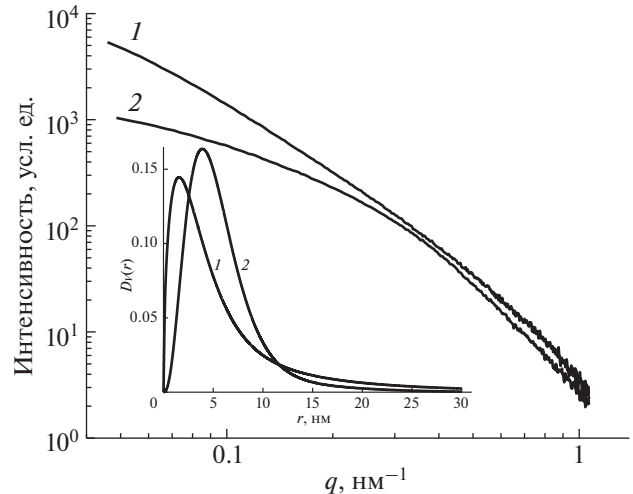
Анализ экспериментальных кривых рассеяния в программном пакете ATSAS с использованием программы MIXTURE дает функции распределения по размерам (по объему)  $D_i(r)$  в сферическом приближении [19]. Алгоритм программы основан на прямом моделировании кривой малоуглового рассеяния как суперпозиции рассеяния от нескольких фракций частиц, каждая из которых рассматривается в сферическом приближении, с учетом известной полной объемной доли магнитного материала в растворе. Данный алгоритм позволяет уточнить параметры ожидаемого распределения для различных фракций, вид которого задается пользователем. В результате определяются средний размер  $R_0$ , полуширина  $S$  функции распределения и относительная доля фракций  $f_i$  в общей интенсивности:

$$I(q) = \sum_{i=1}^K f_i I_{0i}(q), \quad (1)$$

где  $K$  – количество фракций в растворе, а интенсивность  $i$ -й компоненты равна:

$$I_{0i}(q) = \int_{R_{\min}}^{R_{\max}} V_i(r) [\Delta\rho_i(r)]^2 F_{0i}^2(q, r) D_{Vi}(r) dr. \quad (2)$$

Здесь  $r$  – радиус сферы;  $R_{\min}$ ,  $R_{\max}$  – минимальный и максимальный размеры в функции  $D_{Vi}(r)$ ;  $F_{0i}(q, r) =$



**Рис. 1.** Экспериментальные кривые МУРП для магнитных жидкостей: магнетит/полисорбат-80/вода (1) и феррит кобальта/полисорбат-80/вода (2), на основе легкой воды. На вставке: экспериментально полученная суперпозиция парциальных функций распределения по размерам  $D_V(r) = \sum_i D_{Vi}(r)$ .

$= [\sin(qr) - (qr) \cos(qr)] / (qr)^3$  и  $V_i(r) = (4/3)\pi r^3$  – соответственно, форм-фактор сферы и ее объем. Значение  $\Delta\rho_i(r)$  равнялось 1.

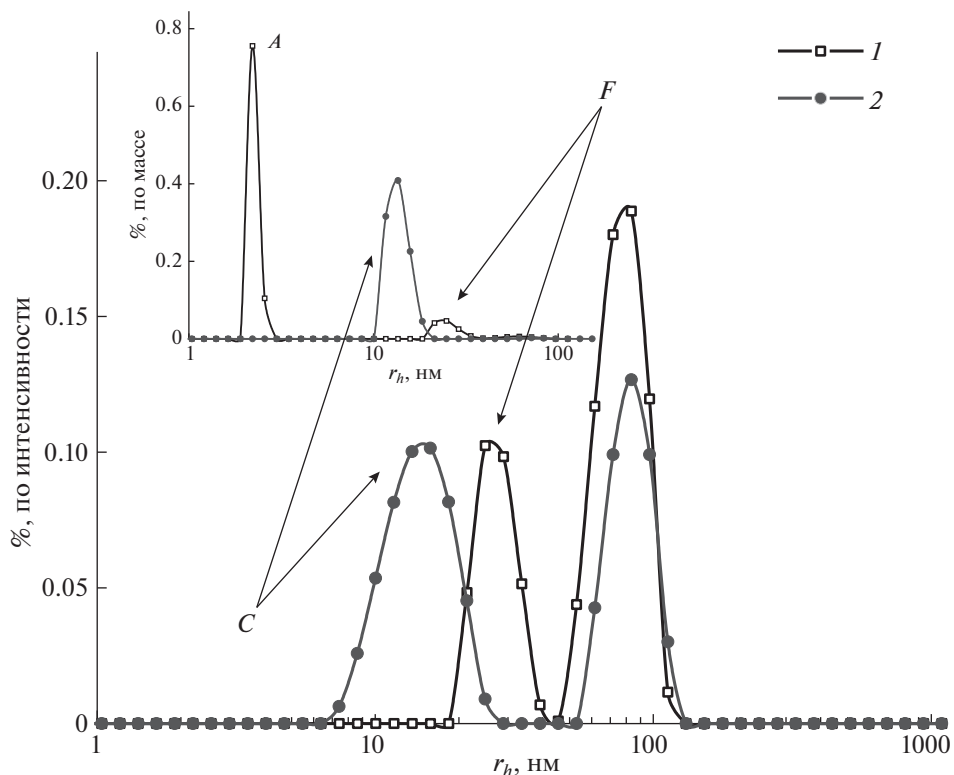
Каждая функция  $D_{Vi}(r)$  выбиралась в виде нормированного распределения Шульца–Зимма [20]:

$$D_{Vi}(r) = \left( \frac{z+1}{R_{0i}} \right)^{z+1} \frac{r^z}{\Gamma(z+1)} \exp \left[ -(z+1) \frac{r}{R_{0i}} \right], \quad (3)$$

где  $z = (R_{0i}/S_i)^2 - 1$  и  $\Gamma(x)$  – гамма функция.

Расчеты экспериментальных данных проводились путем аппроксимации уравнением (1), минимизируя общий остаток аппроксимации, для двух фракций, соответствующим отдельным частицам и агрегатам. Найденные таким образом параметры распределений приведены в табл. 1. Отметим, что средний размер по всем фракциям в случае образца с наночастицами феррита кобальта существенно меньше. Он составляет менее 100 нм, что проявляется в наблюдаемом на кривых рассеяния выходе на режим Гинье при малых  $q$ . В случае системы с магнетитом агрегационные эффекты на большем уровне не позволяют наблюдать данный режим.

Результаты анализа ДСР по определению функции распределения гидродинамического размера частиц в исследуемых магнитных жидкостях представлены на рис. 2. Для обоих видов систем наблюдаются два уширенных пика, что характерно для полидисперсных систем, а средние размеры наночастиц согласуются с аналогичными значениями для порошков магнетита и феррита кобальта (общего происхождения с настоящи-



**Рис. 2.** Распределения гидродинамического радиуса, полученные из измерений динамического рассеяния света, для магнитных жидкостей: магнетит/полисорбат-80/вода (1) и феррит кобальта/полисорбат-80/вода (2). Вставка демонстрирует наличие разных включений: видна фракция малых частиц только для образца (1) – пик *A* в массовом представлении распределения, тогда как следующие видимые фракции дублируют друг друга для образцов (1), (2) – пики *C* и *F*.

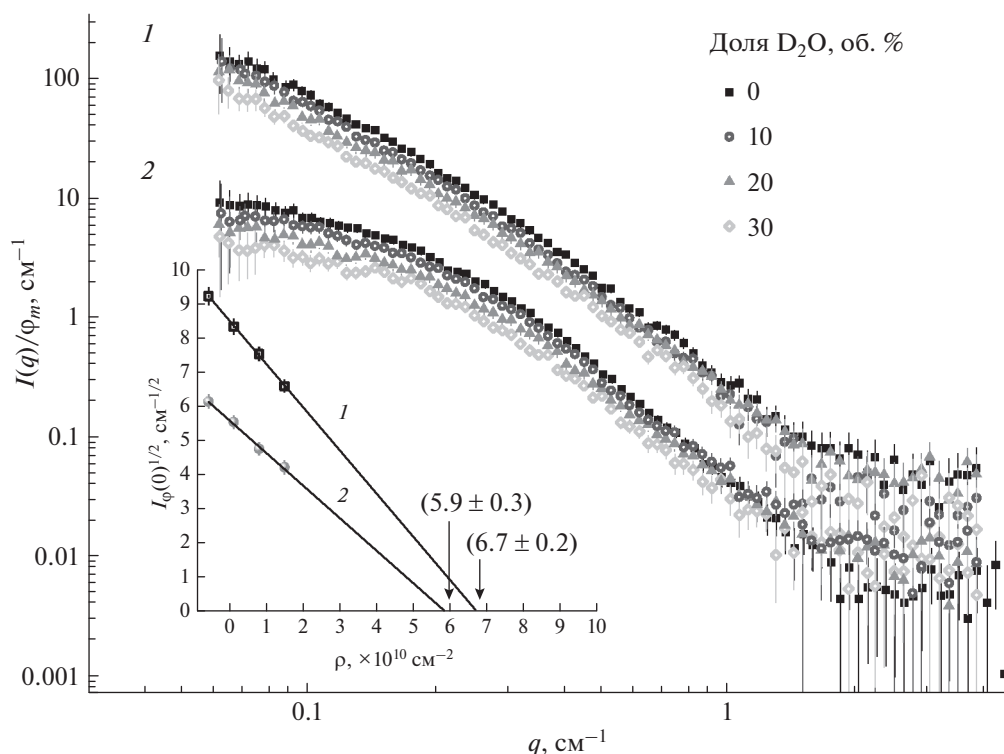
ми наночастицами), исследованными ранее [21]. Параметры данных пиков также приведены в табл. 1. Можно заметить, что в образцах присутствуют коллоидные включения сравнительно большого размера (порядка 100 нм), которые могут быть образованы как магнитными частицами с разной степенью покрытия ПАВ, так и кластерами мицелл, сформированными из избытка молекул полисорбата-80 в растворе при стабилизации.

Стоит отметить, что массово-взвешенные распределения из ДСР могут характеризовать фракции коллоидов несколько иначе, чем в представлении по концентрации. Так, при перенормировке обнаруживается новый сигнал, который ранее подавлялся из-за большой разницы в концентрациях [22]. Таким образом, для жидкостной системы на основе частиц магнетита массово-взвешенное распределение демонстрирует наличие

**Таблица 1.** Структурные параметры частиц, полученные из анализа данных малоуглового рентгеновского рассеяния, и данные динамического светорассеяния: гидродинамический радиус ( $r_h$ ), абсолютное стандартное отклонение ( $STD$ ). Ошибка содержится в последнем разряде

Фракция, $i$	Магнитная жидкость с наночастицами									
	Магнетит					Феррит кобальта				
	МУРР			ДСР		МУРР			ДСР	
	$f_i$ , %	$R_{0i}$ , нм	$S$ , нм	$r_h$ , нм	$STD$ , нм	$f_i$ , %	$R_{0i}$ , нм	$S$ , нм	$r_h$ , нм	$STD$ , нм
1	52.3	2.9	1.37	2.4*	0.4*	94.3	4.7	2.7	–	–
2	17.9	7.5	2.7	27.0	5.0	5.7	19	10.2	17.1	3.8
3	29.9	19.60	13.9	90.3	16.2	–	–	–	90.2	18.3

\* Определено из массово-взвешенного распределения гидродинамических размеров.



**Рис. 3.** Нормированные на объемную долю магнитной компоненты экспериментальные кривые МУРН для магнитных жидкостей: магнетит/полисорбат-80/вода (1) и феррит кобальта/полисорбат-80/вода (2), с различными объемными долями тяжелой воды в носителе. Для удобного визуального восприятия экспериментальные зависимости (2) масштабированы (коэффициент 0.2). На вставке представлены линейные аппроксимации нормированной интенсивности  $I_{\phi}(0)^{1/2}$  в зависимости от плотности длины когерентного рассеяния жидкого носителя  $\rho_{\text{SLD}}$  и соответствующие значения ПДР эффективных точек компенсации для магнетита и феррита кобальта (обозначены стрелками).

сравнительно небольших частиц (пик А на вставке к рис. 2). В то же время аналогичное распределение для образца, содержащего частицы феррита кобальта, не содержит пик в этой области (ниже 10 нм). Результат качественно согласуется со структурными данными, полученными из МУРР. Видно, что система с наночастицами магнетита обладает большей полидисперсностью по сравнению с системой на основе феррита кобальта.

Для прояснения вопроса о внутренней структуре фракций феррожидкостей использовали метод МУРН с вариацией нейтронного контраста. Измерения МУРН проводили для тех же образцов (через полгода после измерений МУРР). Соответствующие кривые рассеяния МУРН показаны на рис. 3. Характер кривых повторяется при сравнении с кривыми МУРР, представленными на рис. 2. Вариация нейтронного контраста охватывала диапазон концентраций  $\text{D}_2\text{O}$  в растворе от 0 до 30 об. %. Выбранный интервал обусловлен сравнительно малой концентрацией магнитного материала в исходных системах. Более широкая вариация контраста требует больших растворов, что приводит к уменьшению интенсивности рассеяния (в том числе и в области  $q$ ), где ожида-

ется проявления вклада от оболочек вокруг магнитных частиц. Точка компенсации (объемная доля дейтерированного компонента в растворителе, при которой интенсивность рассеяния вперед  $I(0)$  минимальна) для полисорбата-80 (нейтронная ПДР  $\rho_{\text{SLD}} = 0.55 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$ ) близка к 16 об. % по  $\text{D}_2\text{O}$ . Таким образом, вариация контраста проводилась в окрестности минимума в отношении данного ПАВ. Целью ставилось зафиксировать возможные отклонения от рассеяния, определяемого магнитным материалом, при отходе от вышеупомянутой точки компенсации в области положительных и отрицательных контрастов в отношении полисорбата-80. Исходя из вида кривых, можно сделать вывод, что имеет место достаточно равномерное распределение кристаллических “ядер” магнитных частиц внутри агрегатов; форма кривых рассеяния при вариации контраста сохраняется, а изменяется только масштабный коэффициент, связанной с общим контрастом. Для определения эффективной точки компенсации растворов была проанализирована интенсивность рассеяния в диапазоне  $q = 0.06\text{--}0.1 \text{ нм}^{-1}$   $I_{\phi}(0)$ . Зависимость параметра  $I_{\phi}(0)^{0.5}$  от среднего значения ПДР  $\rho_{\text{SLD}}$  для смеси  $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$

показана на вставке к рис. 3. Соответствующие ПДР, полученные в результате линейной аппроксимации, составляют  $\rho_{\text{SLD}} = 6.7 \pm 0.2 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$  и  $\rho_{\text{SLD}} = 5.9 \pm 0.3 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$ , что в пределах ошибки совпадает с теоретическими ПДР для магнетита и феррита кобальта ( $\rho_{\text{SLD}} = 6.9 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$  и  $\rho_{\text{SLD}} = 5.95 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$  соответственно).

Таким образом, эффект рассеяния на водородсодержащей компоненте для исследованного интервала  $q$  не наблюдается. Из этого следует, что, во-первых, полисорбат-80 находится в растворе в виде больших ассоциатов (размер порядка 100 нм и более). Этот вывод согласуется с данными ДСР. Во-вторых, магнитные наночастицы не образуют комплексов с данным ПАВ. Магнитные частицы не взаимодействуют и с ассоциатами ПАВ. Ситуация сходна с той, что недавно наблюдалась (с помощью вариации контраста МУРН) в водных магнитных жидкостях, где могут образовываться крупные ассоциаты ПАВ [23]. Наконец, агрегаты магнитных частиц имеют развитую структуру, обеспечивающую практически полный доступ растворителя к поверхности агрегированных частиц.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обсуждаемые магнитные жидкости представляют собой стабильные коллоидные водные дисперсии высоко полидисперсных наночастиц магнетита и феррита кобальта. Согласно данным МУРН, МУРН и ДСР, их распределение по размерам можно описать суперпозицией нескольких разномасштабных фракций, основная из которых соответствует условно малым частицам размером около 10 нм и менее. Полисорбат-80 не образует с магнитными наночастицами комплексов и предположительно находится в растворе в виде крупных ассоциатов (размер порядка 100 нм). В то же время, несмотря на агрегацию магнитных наночастиц и сложную структурную организацию растворов в целом, магнитные жидкости остаются стабильными в отношении их структуры.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hafeli U., Zborowski M.* // J. Magn. Mater. 2009. V. 321. P. 1335.
2. *J. van der Zee, Vujaskovic Z., Kondo M., Sugahara T.* // Int. J. Hyperth. 2008. V. 24. № 2. P. 111. <https://doi.org/10.1080/02656730801895058>
3. *Vekas L., Bica D., Avdeev M.V.* // China Particuology. 2007. V. 5. № 1–2. P. 43. <https://doi.org/10.1016/j.cpart.2007.01.015>
4. *Авдеев М.В., Аксенов В.Л.* // УФН. 2010. Т. 180. С. 1009. <https://doi.org/10.3367/UFNr.0180.201010a.1009>
5. *Kashevsky B.E., Agabekov V.E., Kashevsky S.B. et al.* // Particuology. 2008. V. 6. № 5. P. 322.
6. *Belous A.G., Solovyova E.D., Solopan S.O. et al.* // Solid State Phenomena. 2015. V. 230. P. 95. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.230.95>
7. *Guibert C., Dupuis V., Peyre V., Fresnais J.* // J. Phys. Chem. C. 2015. V. 119. № 3. P. 28148. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b07796>
8. *Nagorny A.V., Socoliuc V., Petrenko V.I. et al.* // J. Mag. Mag. Mater. 2020. V. 501. P. 166445. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.166445>
9. *Nagorny A.V., Petrenko V.I., Avdeev M.V. et al.* // J. Mag. Mag. Mater. 2017. V. 431. P. 16. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.10.018>
10. *Nagorny A.V., Petrenko V.I., Avdeev M.V. et al.* // Romanian Journal of Physics. 2016. V. 61. № 3. P. 483. [http://www.nipne.ro/rjp/2016\\_61\\_3-4/RomJPhys.61.p483.pdf](http://www.nipne.ro/rjp/2016_61_3-4/RomJPhys.61.p483.pdf)
11. *Aksenov V., Avdeev M., Balasoiu M. et al.* // Appl. Phys. A. 2002. V. 74. P. 943. <https://doi.org/10.1007/s003390201674>
12. *Balasoiu M., Avdeev M.V., Aksenov V.L. et al.* // J. Mag. Mag. Mater. 2006. V. 300. № 1. P. e225. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.230.95>
13. *Yelenich O.V., Solopan S.O., Trachevskii V.V., Belous A.G.* // Rus. J. Inorg. Chem. 2013. V. 58. P. 901. <https://doi.org/10.1134/S0036023613080068>
14. *Korneev V.N., Shlektarev V.A., Zabelin A.V. et al.* // J. Surface Investigation. 2012. V. 6. № 5. P. 849. <https://doi.org/10.1134/S1027451012100084>
15. *Hammersley A.P.* FIT2D V9.129. Reference Manual // ESRF Internal Report: ESRF98HA01T. V 3.1. 1998.
16. *Kuklin A.I., Soloviov D.V., Rogachev A.V. et al.* // J. Phys.: Conf. Ser. 2011. V. 291. № 1. P. 012013.
17. *Litvinenko E.I., Bogdzal A.A., Bodnarchuk V.I. et al.* // CEUR Workshop Proceedings. 2019. V. 2507. P. 165. <http://ceur-ws.org/Vol-2507/165-169-paper-28.pdf>
18. *Литвиненко Е.И., Богдзель А.А., Боднарчук В.И. и др.* // Приборы и Техника Эксперимента. 2020. № 3. С. 56. <https://doi.org/10.31857/S0032816220040072>
19. *Franke D., Petoukhov M.V., Konarev P.V. et al.* // J. Appl. Cryst. 2017. V. 50. P. 1212. <https://doi.org/10.1107/S1600576717007786>
20. *Kotlarchyk M., Stephens R.B., Huang J.S.* // J. Phys. Chem. 1988. V. 92. № 6. P. 1533. <https://doi.org/10.1021/j100317a032>
21. *Нагорный А.В., Авдеев М.В., Еленич А.В. и др.* // Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтрон. исслед. 2018. № 8. С. 3. <https://doi.org/10.1134/S0207352818080140>
22. *Zheng T., Bott S., Huo Q.* // Appl. Mater. Interfaces. 2016. V. 8. № 33. P. 21585. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b06903>
23. *Nagorny A.V., Shlapa Y.Y., Avdeev M.V. et al.* // J. Mol. Liq. 2020. V. 312. P. 113430. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113430>

## Structural Stability of Dispersions of Magnetic Nanoparticles in Aqueous Solutions of Polysorbate-80

A. V. Nagornyi<sup>1, 2, 3, \*</sup>, M. V. Avdeev<sup>1, 4</sup>, O. I. Ivankov<sup>1, 5, 6</sup>, Y. Y. Shlapa<sup>7</sup>, S. O. Solopan<sup>7</sup>, T. V. Nagorna<sup>1, 2</sup>,  
A. V. Shulenina<sup>4, 8</sup>, Yu. L. Zabulonov<sup>3</sup>, A. G. Belous<sup>7</sup>, L. A. Bulavin<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, 141980 Russia

<sup>2</sup>Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, 01601 Ukraine

<sup>3</sup>State Institution "Institute of Environmental Geochemistry of the Ukrainian NAS", Kyiv, 03142 Ukraine

<sup>4</sup>Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia

<sup>5</sup>Institute for Safety Problems of Nuclear Power Plants of the Ukrainian NAS, Chernobyl, 07270 Ukraine

<sup>6</sup>Moscow Institute of Physics and Technology, Dolgoprudny, 141701 Russia

<sup>7</sup>Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of the Ukrainian NAS, Kyiv, 03142 Ukraine

<sup>8</sup>National Research Center "Kurchatovskiy Institute, Moscow, 123182 Russia

\*e-mail: avnagorny@jinr.ru

The structural features of aggregation in magnetic fluids based on solutions of the surfactant polysorbate-80 (tween-80) were investigated. Using small-angle X-ray and neutron scattering and dynamic light scattering, the fractional distributions of magnetite and cobalt ferrite nanoparticles in a liquid carrier were obtained, for which a comparative analysis was carried out. In the case of neutron scattering, to analyze the contributions from different components of the solutions, a contrast variation based on mixtures of light and heavy water was additionally applied. As a result, it was shown that the studied systems have a more complex structure than classical magnetic fluids, when magnetic nanoparticles form "core-shell" complexes with surfactant molecules, and represent solutions of large associates (size of about 100 nm). Nevertheless, the dispersions show colloidal stability for a long (at least one year) time.

**Keywords:** small-angle X-ray scattering, synchrotron radiation, small-angle neutron scattering, dynamic light scattering, magnetic fluids, ferrofluids, magnetic nanoparticles, surfactants.

УДК 53.08

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ АСПЕКТЫ СТРУКТУРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ГРАНИЦ РАЗДЕЛА С ЖИДКИМИ ЭЛЕКТРОЛИТАМИ ПОСРЕДСТВОМ НЕЙТРОННОЙ РЕФЛЕКТОМЕТРИИ

© 2021 г. Е. Н. Косячкин<sup>a, b, \*</sup>, И. В. Гапон<sup>a, c</sup>, А. А. Рулев<sup>d, e</sup>, Е. Е. Ушакова<sup>d, e, f</sup>,  
Д. Меркель<sup>g</sup>, Л. А. Булавин<sup>b</sup>, М. В. Авдеев<sup>a, f</sup>, Д. М. Иткис<sup>d, e</sup>

<sup>a</sup>Лаборатория нейтронной физики им. И.М. Франка, Объединенный институт ядерных исследований,  
Дубна, Московская область, 141980 Россия

<sup>b</sup>Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко, физический факультет,  
Киев, 01033 Украина

<sup>c</sup>Институт проблем безопасности атомных электростанций НАН Украины,  
Чернобыль, 07270 Украина

<sup>d</sup>Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН,  
Москва, 119991 Россия

<sup>e</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет,  
Москва, 119991 Россия

<sup>f</sup>Государственный университет “Дубна”,  
Дубна, Московская область, 141982 Россия

<sup>g</sup>Исследовательский центр Вигнера, Венгерская академия наук,  
Будапешт, 1121 Венгрия

\*e-mail: kosiachkin@jinr.ru

Поступила в редакцию 30.12.2020 г.

После доработки 22.02.2021 г.

Принята к публикации 28.02.2021 г.

Все большее и большее использование электрохимических накопителей энергии, в частности литиевых источников тока, требует разработки специальных подходов к изучению процессов, происходящих внутри этих устройств (в том числе на скрытых границах разделения зарядов) в процессе их функционирования. Применение нейтронной рефлектометрии к электрохимическим границам раздела позволяет на новом уровне отслеживать влияние на их эволюцию исходных характеристик поверхностей электродов и окружающих условий, состава электролита, перенапряжения, плотности тока и других параметров. Высокая проникающая способность нейтронов дает возможность изучать сложные системы, близкие по условиям к реальным накопителям. В настоящей работе рассмотрены актуальные вопросы, связанные с развитием методики нейтронной рефлектометрии в режиме зеркального отражения для исследований модельных планарных границ раздела твердый электрод–жидкий электролит. Они включают в себя обеспечение возможностей экспериментов с вариацией контраста на основе изотопного замещения в электролите и повышение чувствительности эксперимента в отношении структуры тонких слоев на поверхности электрода. Адаптация эксперимента по нейтронной рефлектометрии к изучению структуры электрохимических границ раздела представлена на примере рефлектометра ГРЭИНС реактора ИБР-2 (ОИЯИ).

**Ключевые слова:** нейтронная рефлектометрия, зеркальное отражение, электрохимические границы раздела, литий-ионные накопители энергии, переходной слой твердого электролита, электрохимическое осаждение.

DOI: 10.31857/S1028096021080057

### ВВЕДЕНИЕ

Резкое увеличение числа портативной электроники и спроса на транспорт с электродвигателями приводит к необходимости развития и улучшения доступных электрохимических накопите-

лей энергии [1, 2]. Их основные характеристики (удельная емкость, ресурс полных рабочих циклов, безопасность) зависят от процессов, протекающих на поверхностях рабочих электродов, которые могут приводить к существенной модификации структуры электрода в приповерхностной

области. Так, в широко распространенных на сегодняшний день литий-ионных накопителях энергии с жидким электролитом на поверхности анода за счет разности химических потенциалов образуется переходной слой твердого электролита (Solid Electrolyte Interphase – SEI), который формируется из продуктов сложного электрохимического взаимодействия ионов лития с молекулами органической основы электролита. Такой, по сути пассивирующий, слой защищает электрод от воздействия химически активного электролита и в то же время способствует более равномерному осаждению ионов лития [3, 4]. Понимание эволюции и регулирование параметров слоя SEI остается актуальной задачей для структурных исследований.

Нейтронная рефлектометрия является одним из немногих методов, с помощью которых можно исследовать структуру скрытых поверхностей электродов, находящихся в контакте с жидким электролитом, в том числе ее эволюцию во время работы аккумуляторной сборки в режимах *in situ* и *operando* [5–7]. Такая возможность обусловлена высокой проникающей способностью нейтронов. Эксперимент по нейтронной рефлектометрии для изучения планарных электрохимических границ раздела требует разработки специальных модельных ячеек. Недавние примеры использования нейтронной рефлектометрии в режиме зеркального отражения касаются определения параметров SEI на анодах разных типов [8, 9] и обогащенных литием слоев при дальнейшем осаждении [10, 11]. Важной особенностью нейтронной рефлектометрии является также возможность варьировать плотность длины рассеяния (ПДР) электролита за счет использования смесей легкой и тяжелой жидкой основы. Это, в свою очередь, поднимает общий вопрос оптимизации начальной конфигурации изучаемой границы раздела в отношении чувствительности метода нейтронной рефлектометрии к появлению тонких (на уровне нескольких нанометров) слоев на поверхности электродов на самых ранних этапах осаждения [10, 12, 13].

В настоящей работе рассмотрены экспериментальные аспекты, определяющие возможности модельной электрохимической ячейки для структурных исследований методом нейтронной рефлектометрии процессов, протекающих на границе анод–жидкий электролит. Они касаются вариации контраста и оптимизации модельных границ раздела с целью детектирования малых изменений кривых отражения при формировании тонких слоев на поверхности электрода. Адаптация эксперимента по нейтронной рефлектометрии к изучению структуры электрохимических границ раздела представлена на примере рефлектометра ГРЭИНС реактора ИБР-2 (ОИЯИ).

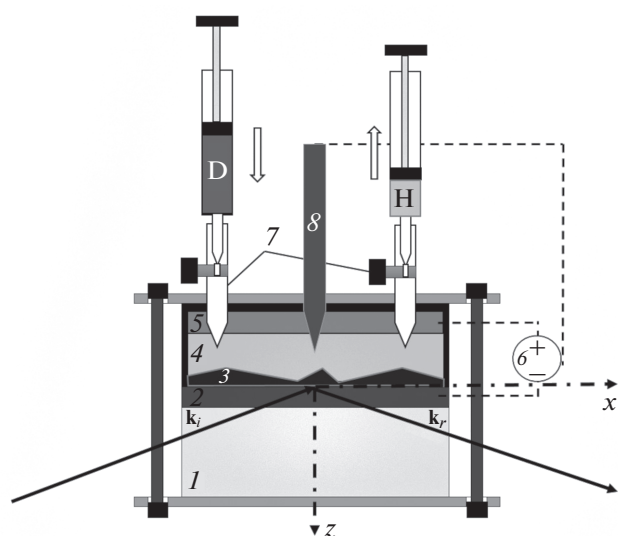
## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЯЧЕЙКА

Общая схема эксперимента по нейтронной рефлектометрии с электрохимической ячейкой в режиме зеркального отражения (геометрия “пучок из кристалла”) представлена на рис. 1. Падающий плоскоколлимированный ( $z$ -коллимация) пучок нейтронов (волновой вектор  $\mathbf{k}_i$ ) при прохождении монокристаллической подложки отражается от планарной границы раздела тонкопленочного электрода (напыленного предварительно на подложку) с жидким электролитом под углом, равным углу падения (зеркальное отражение). Отраженный пучок (волновой вектор  $\mathbf{k}_r$ ) дает интерференционную картину – кривую отражения  $R(q_z)$ , определяемую как отношение интенсивностей отраженного и падающего пучка, зависящее от проекции вектора рассеяния на ось  $z$  (перпендикулярна плоскости образца). Анализ данной зависимости при решении обратной задачи для многослойной структуры позволяет установить распределение ПДР вдоль координаты  $z$  (по глубине образца до 100 нм). Профиль ПДР по глубине моделируется в виде многослойной структуры, для каждого слоя задают среднее (в плоскости) значение ПДР, толщину и межслоевую шероховатость. Важно, что начальный профиль определяется заранее из дополнительных нейтронных экспериментов, а также рентгеновской рефлектометрии (для подложки и электрода) с хорошей точностью, так как все параметры подложки, слоя электрода и жидкого электролита близки к номинальным. Задача эксперимента – детектирование новых слоев на электроде, возникающих при замыкании электрической цепи, на основе изменений кривой отражения.

При обеспечении возможности замены растворителя в рабочем объеме ячейки электролитом с разным процентом изотопного замещения водорода на дейтерий меняются взаимные контрасты между компонентами границы раздела (методика вариации контраста) и повышается информативность эксперимента. Зависимость  $R(q_z)$  от ПДР электролита дает информацию о пористости переходного слоя, доли лития и жидкой фазы электролита в нем. Также, подбирая ПДР электролита, можно усилить вклад переходного слоя в кривую отражения.

Для проведения эксперимента по вариации контраста жидкого электролита была разработана соответствующая модельная электрохимическая ячейка. На рис. 2 представлены основные компоненты данной ячейки и обозначено ее расположение в позиции образца на рефлектометре ГРЭИНС. В качестве подложки для нанесения металлического анода был выбран монокристалл кремния *I* (Holm GmbH) размером  $8.5 \times 5 \times 1.5$  см с шероховатостью меньше 0.5 нм. На поверхность кристалла методом магнетронного напыления наносили анодный слой меди толщиной 50 нм.



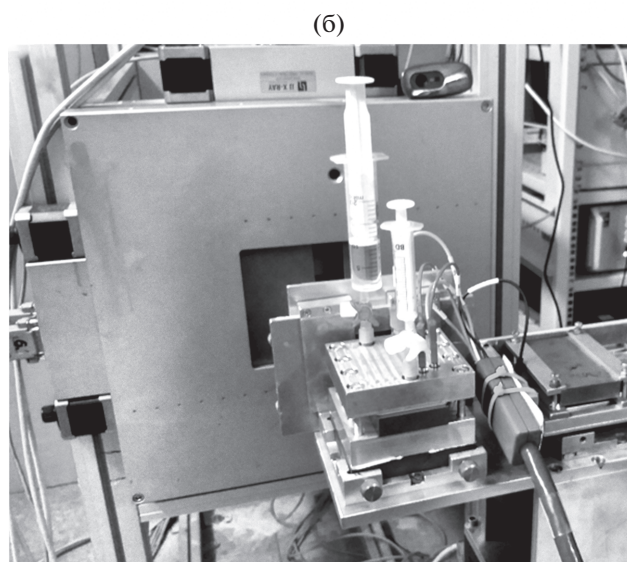
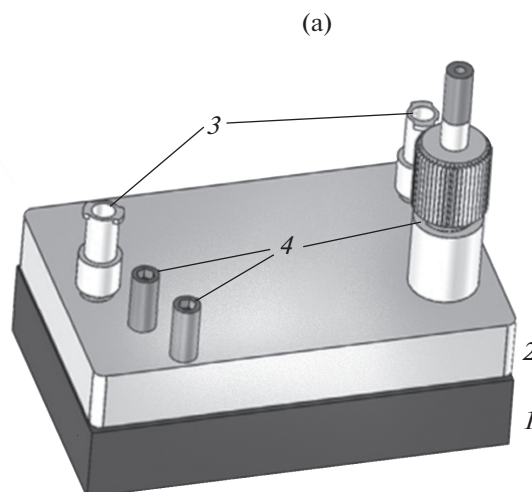


**Рис. 1.** Общая схема эксперимента по нейтронной рефлектометрии (режим зеркального отражения) с заменого растворителя в электрохимической ячейке: 1 – монокристалл кремния; 2 – металлический анод; 3 – SEI; 4 – жидкий электролит; 5 – катод; 6 – потенциостат; 7 – дозаторы для добавления/удаления жидкой фазы из ячейки; 8 – электрод сравнения.

Для увеличения адгезионных свойств между медью и кристаллом кремния сначала напыляли слой титана толщиной 5 нм (Mirrotron Ltd.). Сверху на кристалл со слоем электрода через уплотняющее кольцо монтировали ванночку 2 из полиэфирэфиркетона (PEEK, выбор материала обусловлен его химической инертностью к большинству растворителей), которая обеспечивала рабочий объем (3.2 мл) для заполнения жидким электролитом. С помощью отверстий 3 и специальных герметичных шприцов-дозаторов заполняли и порционно добавляли электролит заданного состава внутрь рабочего объема и, соответственно, удаляли лишний электролит. Использовали трехэлектродную цепь и дополнительно вводили электрод сравнения ( $\text{Li}^+/\text{Li}$ ). Для подключения рабочего электрода, противоэлектродов и электрода сравнения использовали отверстия 4. Для обеспечения герметичности ванночку прижимали к кристаллу с помощью алюминиевых пластин, которые стягивали болтами.

### ВАРИАЦИЯ КОНТРАСТА

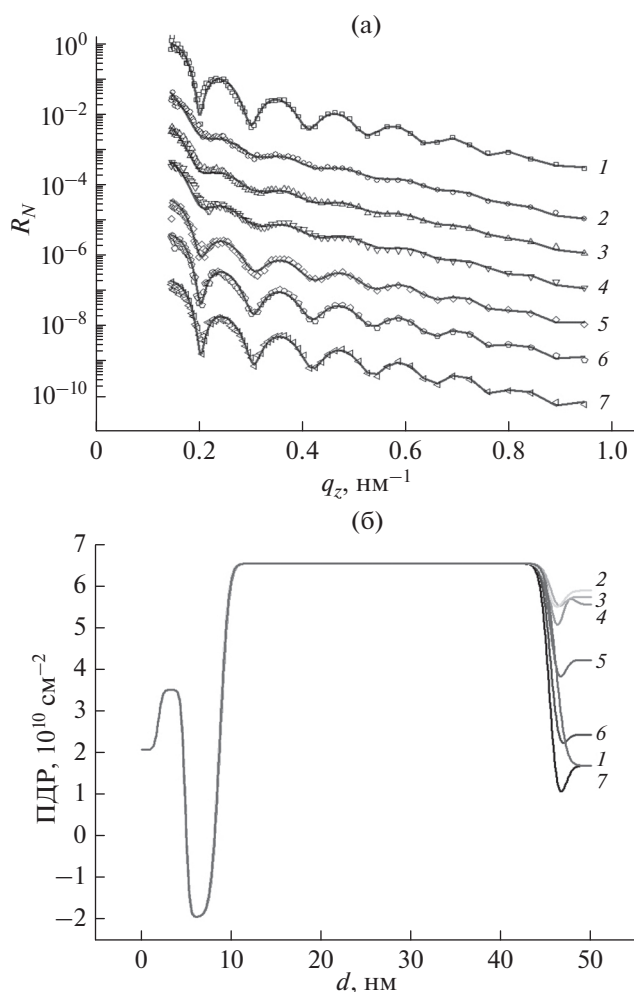
В качестве демонстрации возможностей электрохимической ячейки приведем эксперимент по нейтронной рефлектометрии с варьированием дейтерированного компонента в электролите: 0.5 М перхлорат лития ( $\text{LiClO}_4$ ) в смеси этиленкарбонат (EC)/диметилкарбонат (DMC) с объемным соотношением 1 : 1. Перед вариацией контраста на медном аноде формировали переходный



**Рис. 2.** Электрохимическая ячейка для эксперимента по нейтронной рефлектометрии: а – общий вид функциональной части в сборе (прижимные пластины не показаны): 1 – монокристалл кремния с нанесенным электродным слоем; 2 – ванночка из полиэфирэфиркетона; 3 – отверстия для наполнения рабочего объема ванночки электролитом и промывки объема при вариации контраста; 4 – отверстия для подключения рабочих электродов и электрода сравнения к потенциостату; б – фото ячейки в сборе в позиции образца на рефлектометре ГРЭИНС (ИБР-2, ОИЯИ).

слой при замыкании цепи в потенциостатическом режиме (постоянное напряжение +10 мВ относительно  $\text{Li}^+/\text{Li}$  в течение 50 мин). После этого цепь размыкали и исследовали структуру сформированного слоя. В качестве дейтерированного компонента использовали d-DMC, который добавляли в систему в разных пропорциях в составе раствора 0.5 М  $\text{LiClO}_4$  в d-DMC. Объемная доля





**Рис. 3.** Кривые зеркального отражения нейтронов на границе раздела металлический электрод–жидкий электролит при разном содержании дейтерированного компонента в электролите (а): 1 – начальная конфигурация при 100% заполнении протонированным электролитом; 2 – осаждение переходного слоя; 3–7 – кривые при объемной концентрации дейтерированного электролита 20, 40, 60, 80 и 90% соответственно. Восстановленные из экспериментальных данных профили ПДР по глубине (б).

заполнения ячейки d-DMS составляла: 20, 40, 60, 80, 90%. При каждом заполнения измеряли кривую отражения.

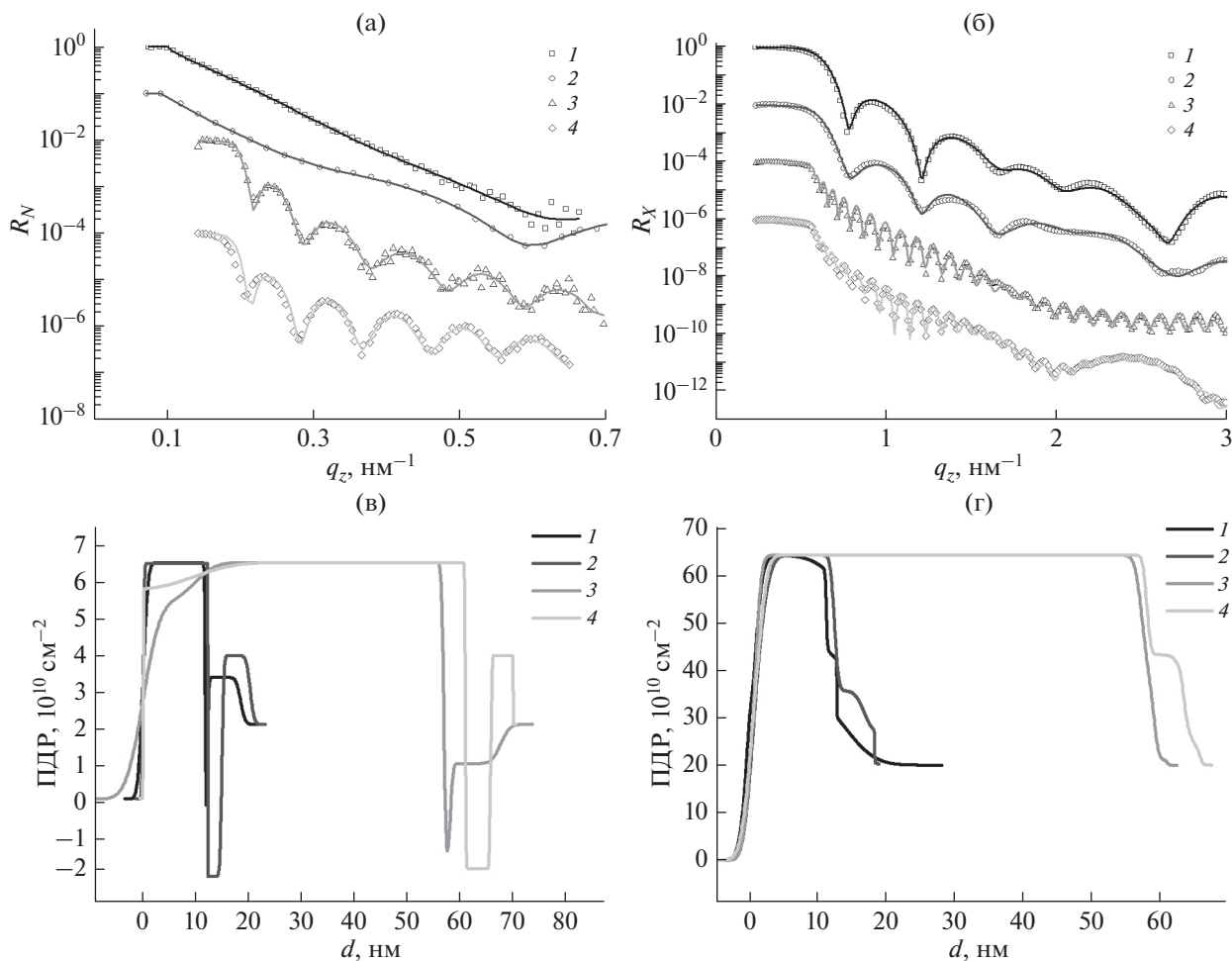
Измерения методом нейтронной рефлектометрии проводили на времяпролетном рефлектометре ГРЭИНС с горизонтальной плоскостью образца на импульсном реакторе ИБР-2 ОИЯИ (г. Дубна, Россия) [14]. Анализ полученных рефлектометрических кривых осуществляли при помощи формализма Парратта [15] в пакете Motofit для программного обеспечения IGOR Pro [16]. Результаты эксперимента приведены на рис. 3. Каждому этапу эксперимента по вариации контраста соответствует пронумерованная кривая

(рис. 3а) и профили распределения ПДР (рис. 3б). Номера кривых отвечают этапам эксперимента: этап заполнения модельной ячейки полностью протонированным электролитом (кривая 1); формирование SEI из полностью протонированного электролита (кривая 2); пошаговое изменение ПДР электролита за счет добавления дейтерированного компонента (кривые 3–7). ПДР жидкой фазы определяли на основе профилей на рис. 3б. Она варьировалась в диапазоне от  $1.69 \times 10^{10}$  до  $5.65 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ . Обнаруживаемый в данном эксперименте переходный слой характеризуется малой эффективной толщиной 1 нм и сравнимой с толщиной шероховатостью 1 нм. Последнее обстоятельство указывает на сильную неоднородность осаждения на начальном этапе, что не позволяет говорить о сформированном слое с четкой границей и определенной ПДР. Это подтверждается тем фактом, что с ростом ПДР электролита переходный слой характеризуется постоянным (~20%) относительным отклонением ПДР от ПДР электролита при сохранении его эффективной толщины, т.е. эффективное проникновение электролита в слой составляет 80%. Причиной неоднородного осаждения, по-видимому, является неоднородное окисление поверхности меди после изготовления электродного покрытия.

### ОПТИМИЗАЦИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

Как видно из предыдущего раздела, задача эксперимента по нейтронной рефлектометрии в отношении электрохимических границ раздела состоит в детектировании и характеристике сравнительно тонкого слоя (толщиной до 5 нм) и ПДР, отличающейся на 10–20% от ПДР жидкой среды. Появление SEI вызывает малые (относительно разрешения современных нейтронных рефлектометров) изменения кривых зеркального отражения, величина которых зависит от начального распределения ПДР в окрестности границы раздела. Поэтому в эксперименте стоит проблема оптимизации начального распределения ПДР. Подходы по расчетной оптимизации обозначены в [12, 13]. Стоит заметить, что данные подходы можно использовать и для границ раздела других типов, когда стоит вопрос выделения малого вклада тонкого слоя в кривую отражения на фоне сильно рассеивающего слоя.

Так, чувствительность эксперимента по нейтронной рефлектометрии в отношении структурных характеристик переходного слоя можно повысить за счет уменьшения концентрации компонентов начальной границы раздела. В частности, согласно модельным расчетам уменьшение толщины адгезионного слоя Ti делает пики на кривой отражения от медного анода менее сглаженными, что позволяет с большей точностью фиксировать их изменения при появлении нового слоя. Для определения экспериментальных воз-



**Рис. 4.** Кривые отражения нейтронов (а) и рентгеновских лучей (б) на модельных покрытиях Si/Ti/Cu для электрохимической ячейки с разной толщиной слоя Ti и соответствующие восстановленные профили ПДР по глубине для нейтронов (в) и рентгеновских лучей (г) в электродных системах с номинальными толщинами: 1 – 1 нм титана, 10 нм меди; 2 – 3 нм титана, 10 нм меди; 3 – 1 нм титана, 50 нм меди; 4 – 5 нм титана, 50 нм меди.

возможностей данного направления были созданы пробные электродные системы на тонких кремниевых монокристаллических подложках (Mirotron Ltd.) с разной толщиной слоев Cu и Ti. Для оценки качества напыления и получения параметров электродных слоев были проведены эксперименты на рефлектометре GINA Будапештского нейтронного центра (BNC, Budapest, Hungary) (экспериментальные кривые отражения приведены на рис. 4а) и рентгеновской рефлектометрии на установке Empyrean Malvern Panalytical, ОИЯИ (экспериментальные кривые отражения приведены на рис. 4б). Соответствующие профили ПДР структур показаны на рис. 4в, 4г.

В характерном для нейтронных рефлектометров диапазоне векторов рассеяния  $0.1\text{--}1 \text{ nm}^{-1}$  на кривые электродные слои с толщиной слоя меди 10 нм не наблюдаются характерные осцилляции по сравнению с кривыми слоев с толщиной слоя меди 50 нм. Также уменьшение толщины слоя титана не ухудшает полученных результатов. Таким

образом, можно сделать вывод, что современные возможности позволяют получать достаточно однородные металлические слои (медь) толщиной 50 нм на монокристалле кремния с ультратонкой (толщина 1 нм) адгезионной прослойкой из титана. Данная система может использоваться в качестве электродного слоя для модельной электрохимической ячейки. В соответствующем анализе профилей ПДР существенно уменьшается количество свободных параметров при решении обратной задачи восстановления профилей ПДР для эксперимента с добавлением жидкого электролита и появлением промежуточного слоя на границе раздела фаз.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленная модельная электрохимическая ячейка позволяет с достаточно высоким разрешением (1 нм) проводить исследования методом нейтронной рефлектометрии переходных

слоев на границе металлический анод–электролит, возникающих в ходе процессов в литий-ионных аккумуляторах неинтеркаляционного типа. Вариация контраста жидкого электролита путем использования растворителей с разной степенью дейтерирования расширяет структурную информацию о приэлектродном переходном слое. Оптимизация начальной границы раздела позволяет детектировать данный слой на самых первых этапах его формирования.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке ОМУС ОИЯИ 2020 (грант № 20-402-05).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Cano Z.P., Banham D.Ye.S., Hintennach A., Lu J., Fowler M., Chen Z.* // *Nature Energy*. 2018. V. 3. № 4. P. 279. <https://doi.org/10.1038/s41560-018-0108-1>
2. *Etacheri V., Marom R., Elazari R., Salitra G., Aurbach D.* // *Energy Environ. Sci.* 2011. V. 4. № 9. P. 3243.
3. *Sun H.-H., Dolocan A., Weeks J., Rodriguez, R., Heller A., Mullins C.* // *J. Mater. Chem. A*. 2019. V. 7. P. 17782. <https://doi.org/10.1039/c9ta05063a>
4. *Lin Y.-X., Liu Z., Leung K., Chen L.-Q., Lu P., Qi Y.* // *J. Power Sources*. 2016. V. 309. P. 221. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.01.078>
5. *Itkis D.M., Velasco-Velez J.J., Knop-Gericke A. et al.* // *ChemElectroChem*. 2015. V. 2. P. 1427.
6. *Avdeev M.V., Bobrikov I.A., Petrenko V.I.* // *Phys. Sci. Rev.* 2018. V. 3. P. 20170157.
7. *Dura J.A., Rus E.D., Kienzle P.A., Maranville B.B.* // *Nanolayer Research: Methodology and Technology for Green Chemistry*. Elsevier, 2017. P. 155. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63739-0.00005-0>
8. *Steinhauer M., Stich M., Kurniawan M. et al.* // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2017. V. 9. № 41. P. 35794. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b09181>
9. *Rus E.D., Dura J.A.* // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2019. V. 11. № 50. P. 47553. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b16592>
10. *Avdeev M.V., Rulev A.A., Bodnarchuk V.I. et al.* // *Appl. Surf. Sci.* 2017. V. 424. P. 378.
11. *Avdeev M.V., Rulev A.A., Ushakova E.E. et al.* // *Appl. Surf. Sci.* 2019. V. 486. P. 287.
12. *Петренко В.И., Косячкин Е.Н., Булавин Л.А., Авдеев М.В.* // *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед.* 2018. № 7. С. 20. <https://doi.org/10.7868/S020735281807003X>
13. *Петренко В.И., Косячкин Е.Н., Булавин Л.А., Авдеев М.В.* // *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед.* 2020. № 3. С. 3.
14. *Авдеев М.В., Боднарчук В.И., Петренко В.И. и др.* // *Кристаллография*. 2017. Т. 62. № 6. С. 986.
15. *Parratt L.G.* // *Phys. Rev.* 1954. V. 95. № 2. P. 359. <https://doi.org/10.1103/physrev.95.359>
16. *Nelson A.* // *J. Appl. Crystallogr.* 2006. V. 39. № 2. P. 273.

## Experimental Aspects of Structural Studies of the Electrochemical Interfaces with Liquid Electrolytes by Neutron Reflectometry

E. N. Kosiachkin<sup>1,2,\*</sup>, I. V. Gapon<sup>1,3</sup>, A. A. Rulev<sup>4,5</sup>, E. E. Ushakova<sup>4,5,6</sup>, D. Merkel<sup>7</sup>, L. A. Bulavin<sup>2</sup>, M. V. Avdeev<sup>1,6</sup>, D. M. Itkis<sup>4,5</sup>

<sup>1</sup>Frank Laboratory of Neutron Physics, Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, Moscow oblast, 141980 Russia

<sup>2</sup>Taras Shevchenko National University of Kyiv, Physics Department, Kiev, 01033 Ukraine

<sup>3</sup>Institute for Safety Problems of Nuclear Power Plants, National Academy of Sciences of Ukraine, Chernobyl, 07270 Ukraine

<sup>4</sup>Semenov Federal Research Center for Chemical Physic, RAS, Moscow, 119991 Russia

<sup>5</sup>Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, Moscow, 119991 Russia

<sup>6</sup>State University “Dubna”, Dubna, Moscow oblast, 141982 Russia

<sup>7</sup>Wigner Research Center, Hungarian Academy of Sciences, Budapest, 1121 Hungary

\*e-mail: kosiachkin@jinr.ru

The increasing use of electrochemical energy storage devices, in particular lithium current sources, requires the development of special approaches to the study of the processes occurring inside these devices (including at the hidden boundaries of charge separation) during their operation. The application of neutron reflectometry to electrochemical interfaces allows monitoring at a new level the effect on their evolution of the initial characteristics of electrode surfaces and environmental condition, electrolyte composition, overvoltage, current density, and other parameters. The high penetrating power of neutrons makes it possible to study complex systems similar in conditions to real storage devices. In this paper, we consider important issues related to the development of neutron reflectometry in the specular reflection mode for the study of model planar solid electrode–liquid electrolyte interfaces. These include enabling experiments with contrast variation based on isotope substitution in the electrolyte and increasing the sensitivity of the experiment with respect to the structure of thin layers on the electrode surface. The adaptation of the neutron reflectometry experiment for studying the structure of electrochemical interfaces is presented using the example of the GRAINS reflectometer at the IBR-2 reactor (JINR).

**Keywords:** neutron reflectometry, specular reflection, electrochemical interfaces, lithium-ion energy storage, solid electrolyte transition layer, electrochemical deposition.

УДК 537.622

## СТРУКТУРА И МАГНЕТИЗМ В МНОГОСЛОЙНЫХ НАНОСИСТЕМАХ Fe/MgO/Cr/MgO/Fe

© 2021 г. Е. М. Якунина<sup>a, \*</sup>, Е. А. Кравцов<sup>a, b, \*\*</sup>, Ю. Н. Хайдуков<sup>c, d</sup>,  
Н. О. Антропов<sup>a, b</sup>, В. В. Проглядо<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург, 620108 Россия

<sup>b</sup>Уральский федеральный университет, Екатеринбург, 620075 Россия

<sup>c</sup>Max-Planck Institute for Solid State Research, Штутгарт, Германия

<sup>d</sup>Max Planck Society Outstation at the FRM-II, Гархинг, Германия

\*e-mail: eyakuninaart@gmail.com

\*\*e-mail: kravtsov@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 23.12.2020 г.

После доработки 25.01.2021 г.

Принята к публикации 28.01.2021 г.

Слоистые наноструктуры Fe/MgO/Cr/MgO/Fe – искусственный ферромагнитный материал, в котором обменное взаимодействие магнитных моментов слоев Fe через промежуточные диэлектрические и металлические слои может приводить к магнитным конфигурациям, не реализующимся в хорошо изученных системах Fe/MgO/Fe и Fe/Cr/Fe. Исследована корреляция структурных и магнитных свойств слоистых наногетероструктур Fe(10 нм)/MgO(1.5 нм)/Cr(*t*)/MgO(1.5 нм)/Fe(7 нм) (*t* = 0.9 и 1.8 нм). Данные рентгеновской дифрактометрии и рефлектометрии высокого разрешения подтвердили формирование эпитаксиальной кристаллической структуры и выявили ее слоистый характер с резкими межслойными границами. Вибрационная магнитометрия не выявила существенных различий в петлях гистерезиса, которые имеют характерную ступенчатую форму. Рефлектометрия поляризованных нейтронов позволила установить, что процессы перемагничивания в образцах происходят различным образом на уровне отдельных слоев Fe. В образце с прослойками Cr толщиной 0.9 нм слои Fe связаны посредством обменного взаимодействия через прослойку MgO/Cr/MgO, и их вращение с приложением магнитного поля скоррелировано. В образце с прослойкой Cr толщиной 1.8 нм обменное взаимодействие между слоями Fe отсутствует, и они перемагничиваются независимо друг от друга. Установлено, что перемагничивание систем Fe/MgO/Cr/MgO/Fe характеризуется промежуточным состоянием, которым можно управлять с помощью небольшого внешнего поля напряженностью несколько десятков эрстед и изменением ориентации образца, а также варьируя толщину слоя MgO.

**Ключевые слова:** слоистые магнитные наноструктуры, магнитное упорядочение, эффект гигантского туннельного магнитосопротивления, магнитные многослойные материалы, спин-зависимое рассеяние электронов, обменная связь.

DOI: 10.31857/S1028096021080185

### ВВЕДЕНИЕ

Эффект гигантского магнитосопротивления – явление, возникающее в магнитных многослойных материалах, которое представляет большое практическое значение для их применения в качестве элементов устройств наноспинтроники [1]. Мультислой Fe/Cr – это классическая система, демонстрирующая эффект гигантского магнитосопротивления [2, 3] за счет спин-зависимого рассеяния электронов и осциллирующего обменного взаимодействия магнитных моментов Fe, разделенных тонким слоем Cr. Другой технологически важной системой являются наногетеро-

структуры Fe/MgO/Fe, демонстрирующие гигантское туннельное магнитосопротивление за счет спин-зависимого туннелирования электронов через слой диэлектрика MgO [4, 5]. Fe/MgO/Cr/MgO/Fe – это новая система, в которой межслойная связь магнитных моментов Fe обеспечивается посредством тонких диэлектрических и металлических слоев. Существует всего несколько публикаций по системам Fe/MgO/Cr [6, 7], т.е. многослойные структуры, в которых к границе раздела Fe/Cr добавлен слой диэлектрика, изучены слабо. На данный момент неизвестно, как магнитные моменты Fe и Cr будут взаимодей-

**Таблица 1.** Структурные параметры образца Fe(10 нм)/MgO(1.5 нм)/Cr(0.9 нм)/MgO(1.5 нм)/Fe(7 нм), полученные после фитинга данных рентгеновской рефлектометрии

Материал слоя	Толщина слоя, нм	Межслойная шероховатость, нм	Плотность, г/см <sup>3</sup>
Fe	9.4 ± 0.1	0.0008	9.3 ± 2
MgO	1.7 ± 0.1	0.002	4.2 ± 2
Cr	0.56 ± 0.1	7.8 ± 2	7.8 ± 2
MgO	2.4 ± 0.1	0.0004	1.8
Fe	6.3 ± 0.05	0.33	7.4 ± 3
Ta	44.4 ± 0.04	0.0002	18.4 ± 7
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2.4 ± 0.3	0.0002	7.8 ± 1.5

ствовать через тонкую прослойку MgO и какие эффекты могут быть этим вызваны. Очень важно понимать микроскопическую картину перемагничивания в данных системах в зависимости от свойств разделяющих слоев MgO и Cr. Настоящее исследование направлено на создание многослойных наногетероструктур Fe/MgO/Cr/MgO/Fe и получение профилей намагничивания с разрешением на уровне монослоев.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Слоистые наногетероструктуры Fe/MgO/Cr/MgO/Fe были синтезированы методом высоковакуумного магнетронного напыления на монокристаллические подложки MgO(100) без какого-либо буферного слоя. Для защиты от окисления готовые структуры покрывали слоем Ta. К слоям MgO в процессе роста была применена специальная процедура отжига [8] с целью улучшения качества слоистой и кристаллической структуры MgO. Согласно предыдущим исследованиям [9, 10] отжиг во время роста положительно влияет на формирование кристаллической структуры MgO. Дальнейшие исследования были проведены на двух образцах: Fe(10 нм)/MgO(1.5 нм)/Cr(*t*)/MgO(1.5 нм)/Fe(7 нм)/Ta(5 нм), *t* = 0.9 нм (далее образец 1) и *t* = 1.8 нм (далее образец 2).

Структурную характеризацию исследуемых образцов осуществляли методами рентгеновской рефлектометрии высокого разрешения и рентгеновской дифрактометрии. Рентгеновские измерения были выполнены на дифрактометре Empyrean PANalytical с использованием CoK<sub>α</sub>-излучения в геометрии параллельного пучка. Параллельный пучок сформирован с помощью рентгеновского зеркала W/Si, установленного на первичном пучке, и параллельного пластинчатого коллиматора,

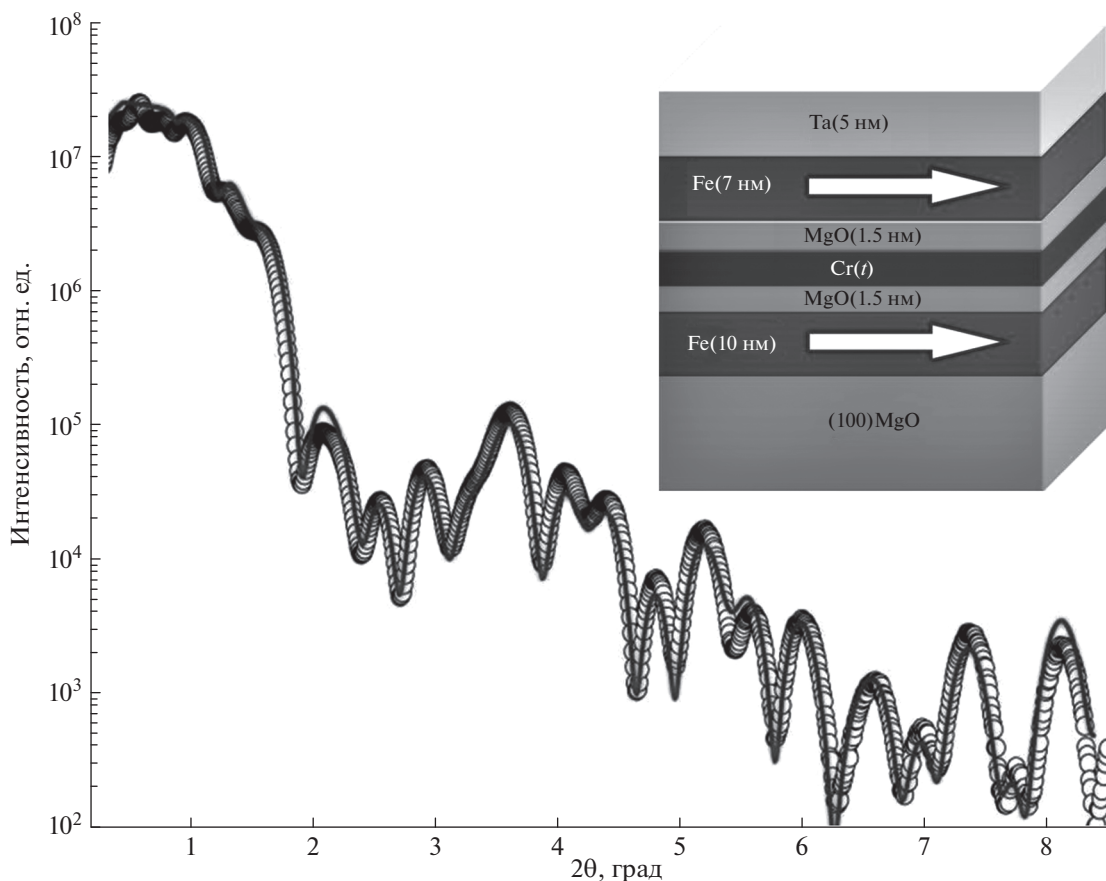
и плоского графитового монохроматора, установленных на вторичном пучке. Щель для падающего луча составляла 0.05 мм, для дифрагированного луча – 0.1 мм.

Анализ рентгеновских данных проводили с помощью коммерческих программ PANalytical X'Pert Reflectometry и X'Pert Epitaxy. Магнитные свойства образцов исследовали методом вибрационной магнитометрии. Профили плотности намагниченности с послойным разрешением были определены методом рефлектометрии поляризованных нейтронов на установке NREX на исследовательском реакторе FRM2 (Мюнхен, Германия). Нейтронные измерения проводили при фиксированной длине волны нейтронов 0.43 нм. Поляризация падающего пучка  $P_p > 99.99\%$ . Анализ поляризации пучка после рассеяния проводили с помощью анализатора поляризации с эффективностью  $P_a = 99.1\%$ .

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Толщину слоев и среднеквадратичную шероховатость границы раздела определяли методом рефлектометрии высокого разрешения. Установлено, что структуры обоих образцов идентичны. Рефлектометрическая кривая для образца 1 и кривая наилучшего соответствия модели показаны на рис. 1. Соответствующие параметры модельной кривой приведены в табл. 1. Отметим, что толщины слоев близки к номинальным, формируется слоистая структура с четкими границами раздела во всех слоях, за исключением слоя Cr, у которого наблюдается шероховатость примерно два монослоя.

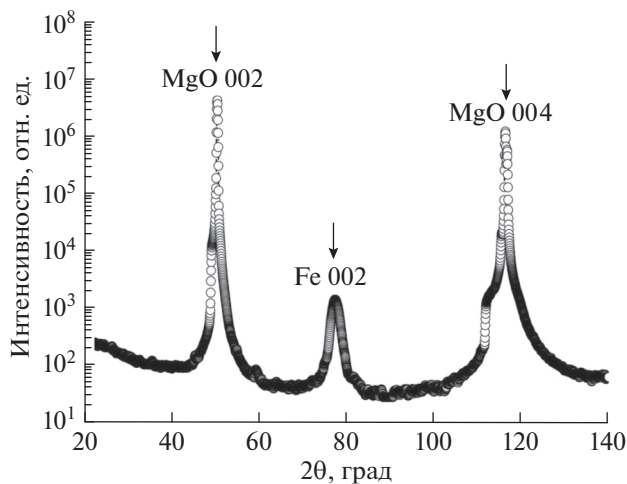
Кристаллическую структуру слоев образцов определяли методом рентгеновской дифракции. Дифрактограмма образца 1 в геометрии  $\theta-2\theta$  по-



**Рис. 1.** Экспериментальная рентгеновская рефлектограмма образца 1 (символы) и модельная кривая (линия). На вставке приведена схематическая структура исследуемого образца с параллельным упорядочением магнитных моментов в слоях железа.

казана на рис. 2. На ней четко видны пики, соответствующие брэгговским отражениям 002 MgO, 004 MgO и 002 Fe. Эти пики свидетельствуют о наличии выраженной текстуры [001] Fe и [001] MgO в направлении роста образца.

Двумерная дифракционная карта образца 1, измеренная вблизи брэгговских пиков Fe и MgO, приведена на рис. 3. Анализ 2D данных структуры с помощью программы эпитаксии X'Pert дал информацию об эпитаксиальных соотношениях Fe–MgO перпендикулярно и параллельно плоскости границы раздела. Данный анализ показал, что значения постоянных решетки Fe оказались очень близкими к табличным. Внутри слоя Fe наблюдаются умеренная деформация и тетрагональные искажения из-за идеального согласования кристаллических решеток. Постоянные решетки Fe:  $a = b = 0.298$  нм,  $c = 0.286$  нм. Степень мозаичности составляет  $2.1^\circ$ , а длина латеральной корреляции 33.6 нм. Таким образом, в образцах формируется эпитаксиальная кристаллическая



**Рис. 2.** Рентгеновская дифрактограмма образца 1 с четко определенными структурными пиками, соответствующими брэгговским отражениям 002 MgO, 004 MgO и 002 Fe, свидетельствующая о выраженной текстуре [001] Fe и [001] MgO вдоль направления роста образца.



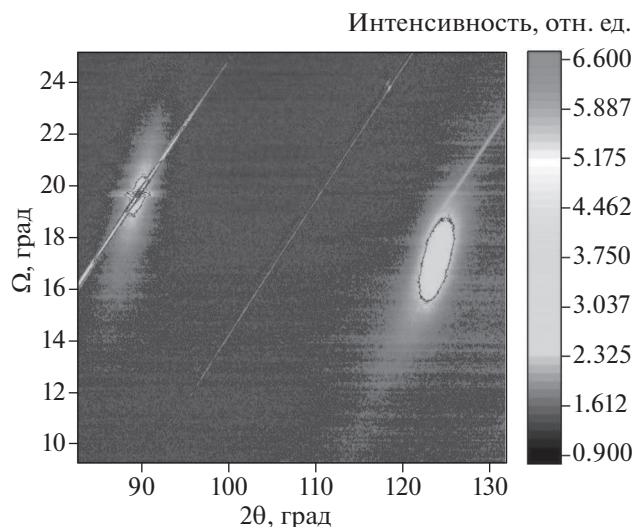


Рис. 3. Двумерная дифракционная карта высокого разрешения образца 1, измеренная вблизи брэгговских пиков Fe и MgO.

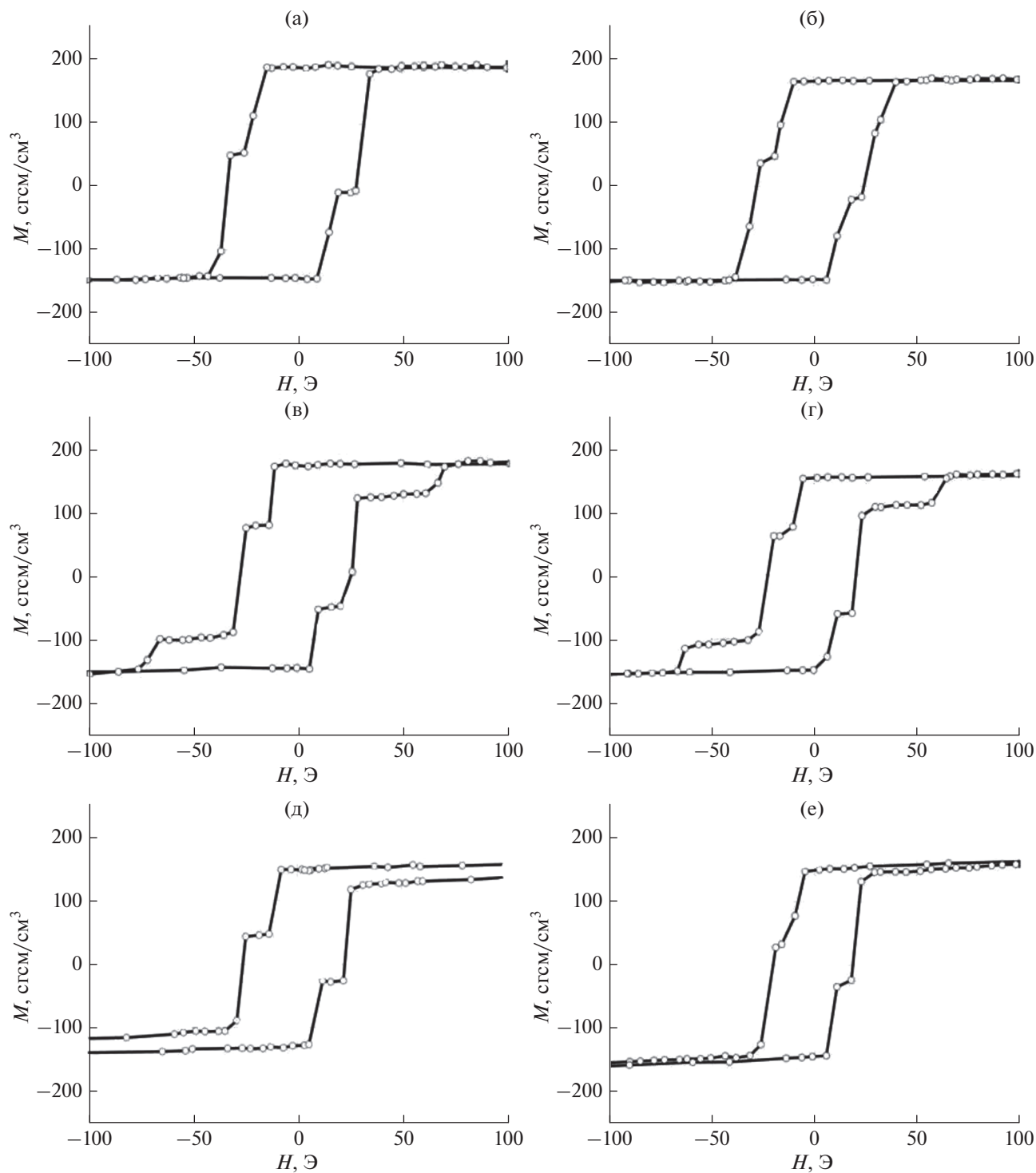
структура слоев с небольшими искажениями решетки.

Макроскопические магнитные свойства изучали методом вибрационной магнитометрии. На рис. 4 показаны петли гистерезиса для обоих образцов, измеренные при трех различных ориентациях внешнего магнитного поля относительно оси легкого намагничивания [100] Fe. Как видно из приведенного графика, петли гистерезиса имеют особенности, а именно плато около значений магнитного поля  $H = 15$  и  $40$  Э. Возможно, в этих полях магнитные моменты слоев Fe направлены вдоль оси легкого намагничивания, и неясно, их когерентное вращение происходит вместе или по отдельности. Такое поведение намагниченности наблюдалось в обоих образцах.

Чтобы получить профили намагниченности с разрешением по глубине слоев при указанных значениях магнитного поля, были проведены эксперименты с поляризованными нейтронами. На рис. 5 показаны рефлектометрические кривые обоих образцов, измеренные при  $H = 15$  и  $40$  Э после намагничивания в отрицательном поле  $H = -4.5$  кЭ. Во время эксперимента поле прикладывали параллельно направлению [100] подложки MgO. На рис. 5а изображены кривые спин-поляризованного отражения для образца 1, измеренные при  $H = 15$  Э. Кривые отражения без переверота спина  $R^{++}$  и  $R^{--}$  характеризуются полным отражением ниже критического края с  $Q_{\text{crit}} = 0.16 \text{ nm}^{-1}$  и интерференционными колебаниями выше  $Q_{\text{crit}}$ . Кривые разделены, что свидетельствует о наличии в образце одного магнитного

момента, который коллинеарен  $\mathbf{H}$ . Отметим, однако, что расщепление кривых при малых значениях  $Q$ , близких к  $Q_{\text{crit}}$ , довольно незначительно. В дополнение к кривым отражения без переверота спина в эксперименте наблюдается сильное рассеяние с переверотом спина с пиком при  $Q = Q_{\text{crit}}$  с амплитудой порядка 20%. Наличие такого рассеяния говорит о том, что в системе существует неколлинеарный магнитный момент  $\mathbf{H}$ . Экспериментальные данные были подогнаны к модельным кривым с использованием известного суперматричного подхода [11]. Некоторое различие между экспериментальными и теоретическими кривыми (рис. 5в) в области малых значений коэффициента отражения объясняется значительным вкладом фона в этой области. При подгонке варьировали намагниченность слоев Fe (7 нм) и Fe (10 нм) ( $M1$  и  $M2$ ) и углы между векторами намагниченности и внешним полем ( $\alpha1$  и  $\alpha2$ ). Наилучшим образом подходят значения  $\alpha1 = 54^\circ$  и  $\alpha2 = 154^\circ$ , чувствительность определения углов около  $5^\circ$ . Соответствующая магнитная конфигурация показана на вставке рис. 5а. Видно, что верхний слой железа уже “перевернулся” и соответствует положительной легкой оси [110], а нижний все еще отвечает отрицательному направлению  $[\bar{1}10]$ . Коллинеарные компоненты магнитных моментов слоев Fe направлены антипараллельно друг другу, так что их сумма близка к нулю [12, 13]. Это согласуется с данными вибрационной магнитометрии, а также объясняет относительно небольшую разницу кривых в случае отражения без переверота спина вблизи  $Q_{\text{crit}}$ . Эта разница значительно увеличивается с увеличением поля до  $H = 40$  Э (рис. 5б). Однако с увеличением магнитного поля рассеяние с переверотом спина практически не меняется. Количественно это удалось описать, “перевернув” нижний слой Fe в направлении положительной оси легкого намагничивания [110]. Это не меняет неколлинеарный момент, но делает коллинеарные моменты параллельными.

Кривые рефлектометрии поляризованных нейтронов образца 2 при  $H = 15$  Э (рис. 5в) аналогичны кривым образца 1, измеренным в том же поле, и могут быть описаны аналогичным магнитным состоянием. Кроме того, когда поле было увеличено до  $H = 40$  Э, кривые отражения без переверота спина вели себя аналогично кривым образца 1 – их расщепление увеличилось. Это означает, что коллинеарные компоненты ведут себя в образцах одинаково. Однако наблюдается сильная разница при рассеянии с переверотом спина. Пик сместился от  $Q_{\text{crit}}$  к более высокому значе-



**Рис. 4.** Петли магнитного гистерезиса обоих образцов, измеренные для трех различных ориентаций внешнего магнитного поля относительно оси легкого намагничивания [100] Fe: а, в, д – кривые намагничивания образца 1, измеренные при приложении магнитного поля под углом  $0^\circ$ ,  $30^\circ$  и  $45^\circ$  соответственно; б, г, е – аналогичные данные для образца 2.

нию  $Q = 0.26 \text{ нм}^{-1}$ , т.е. неколлинеарная конфигурация образца 2 при  $H = 40 \text{ Э}$  отличается от образца 1. С помощью подгонки установлено, что верхний и нижний слои перевернуты в направлениях

$[\bar{1}10]$  и  $[1\bar{1}0]$  соответственно. Остальные данные были подогнаны аналогичным образом. Соответствующая магнитная конфигурация показана на рис. 4.



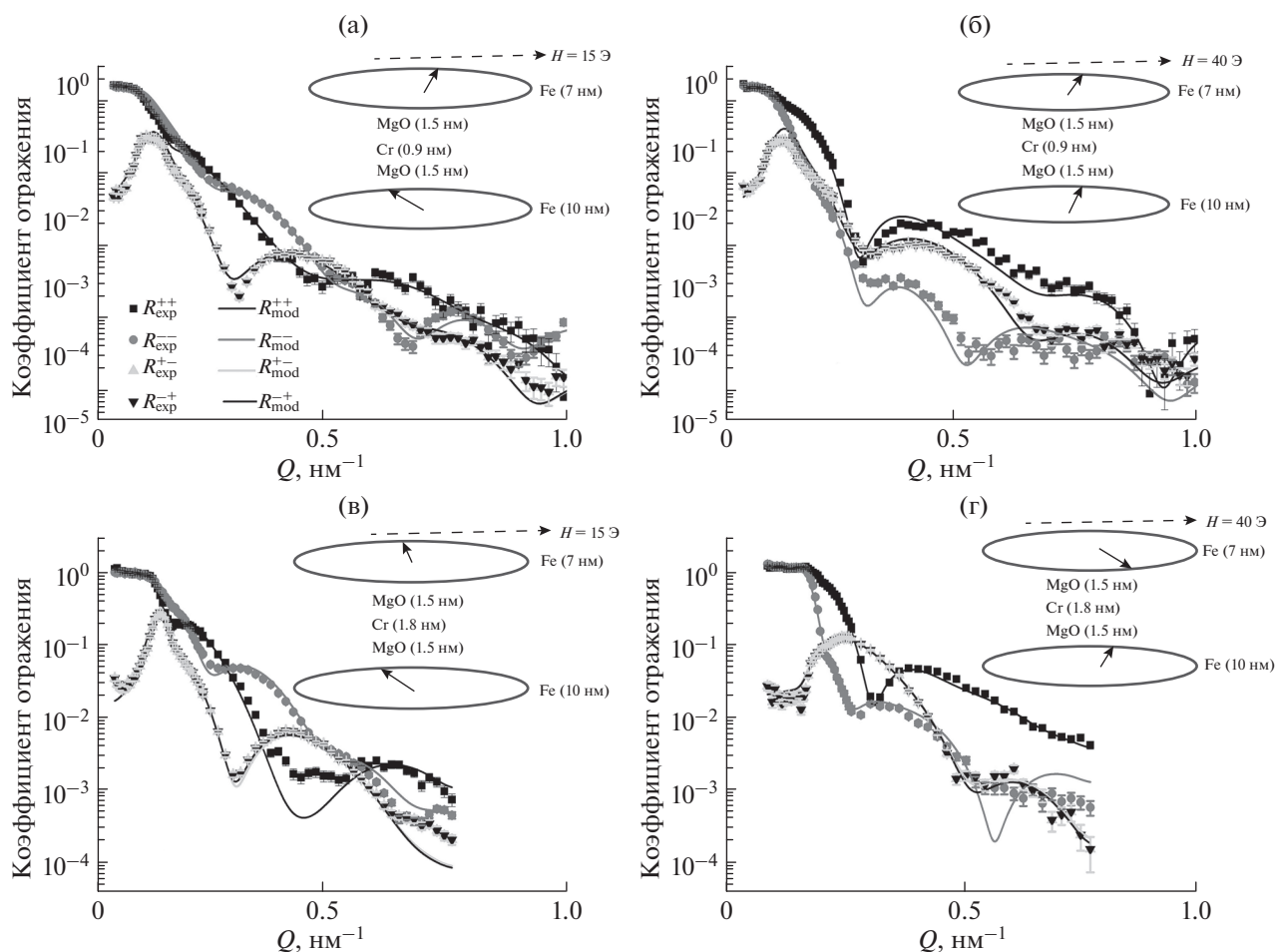


Рис. 5. Экспериментальные кривые рефлектометрии поляризованных нейтронов (символы) и результаты подгонки (линии) для образцов 1 (а, б) и 2 (в, г), измеренные в магнитном поле 15 (а, в) и 40 Э (б, г). На вставках показано направление магнитных моментов в слоях, определенное в результате подгонки экспериментальных данных к модели.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Были исследованы структурные и магнитные свойства слоистых наногетероструктур Fe(10 нм)/MgO(1.5 нм)/Cr(*t*)/MgO(1.5 нм)/Fe(7 нм) (*t* = 0.9 и 1.8 нм). Рентгеновские методы подтвердили формирование эпитаксиальной кристаллической структуры с ориентацией MgO[001]||Fe[001]||Cr[001] вдоль нормали к образцу, а также наличие хорошо определенной слоистой структуры с резкими межслойными границами [14].

Магнитометрические исследования не выявили существенных различий в петлях гистерезиса обоих образцов, которые имеют характерную ступенчатую форму. Методом рефлектометрии поляризованных нейтронов установлено, что процессы перемагничивания в образцах происходят различным образом на уровне отдельных слоев Fe. В образце с прослойками Cr толщиной 0.9 нм слой Fe связан посредством обменного взаимо-

действия через прослойку MgO/Cr/MgO, и их вращение с приложением магнитного поля скоррелировано. В образце с прослойкой Cr толщиной 1.8 нм между слоями Fe нет обменного взаимодействия, и они перемагничиваются независимо друг от друга. Установлено, что перемагничивание систем Fe/MgO/Cr/MgO/Fe характеризуется промежуточным состоянием, которым можно управлять с помощью небольшого внешнего поля напряженностью несколько десятков эрстед и изменением ориентации образца, а также варьируя толщину слоя MgO. Проведенное исследование может быть полезно для создания устройств спинтроники [15] для работы при комнатной температуре, а также при низких температурах, в сверхпроводящих спин-вентильных структурах, где требуется неколлинеарность для генерации спинового триплетного конденсата.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ennen I., Kappe D., Rempel T. et al.* // *Sensors*. 2016. V. 16. P. 904. <https://doi.org/10.3390/s16060904>
2. *Baibich M.N., Broto J.M., Fert A. et al.* // *Phys. Rev. Lett.* 1988. V. 61. P. 2472. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.61.2472>
3. *Binasch G., Grunberg P., Saurenbach F., Zinn W.* // *Phys. Rev. B*. 1989. V. 39. P. 4828. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.39.4828>
4. Якунина Е.М., Боднарчук В.И., Проглядо В.В. и др. // Поверхность. Рентген-, синхротрон. и нейтрон. исслед. 2014. № 1. С. 30. <https://doi.org/10.7868/S0207352814100205>
5. *Halley D., Majjad H., Bowen M. et al.* // *Appl. Phys. Lett.* 2008. V. 92. P. 212115. <https://doi.org/10.1063/1.29386966>
6. *Parkin S.S.P., Kaiser C., Panchula A. et al.* // *Nature Mater.* 2004. V. 3. P. 862. <https://doi.org/10.1038/nmat1256>
7. *Kozioł-Rachwał A., Nozaki T., Zayets V. et al.* // *J. Appl. Phys.* 2016. V. 120. P. 085303. <https://doi.org/10.1063/1.4961203>
8. *Yuasa S., Nagahama T., Fukushima A. et al.* // *Nature Mater.* 2004. V. 3. P. 868. <https://doi.org/10.1038/nmat1257>
9. *Yuasa S., Djayaprawira D.D.* // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2000. V. 40. P. 337. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/40/21/R01>
10. *Hayakawa J., Lee M., Ikeda S. et al.* // *Appl. Phys. Lett.* 2006. V. 89. P. 232510. <https://doi.org/10.1063/1.2402904>
11. *Rühm A., Toperverg B., Dosch H.* // *Phys. Rev. B*. 1999. V. 60. P. 16073. <https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.60.16073>
12. *Młyńczak E., Freindl K., Spiridis N. et al.* // *J. Appl. Phys.* 2013. V. 113. P. 024320. <https://doi.org/10.1063/1.4775707>
13. *Jia X., Xia K., Bauer G.E.W.* // *Phys. Rev. Lett.* 2011. V. 107. P. 176603. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.107.176603>
14. *Jai E., Kortright J.B., Chase T. et al.* // *Appl. Phys. Lett.* 2015. V. 107. P. 092404. <https://doi.org/10.1063/1.4929990>
15. *Seifu D.* // *Nanowires – Synthesis, Properties and Applications*, 2018. <https://doi.org/10.5772/intechopen.79819>

## Structure and Magnetism in Multilayer Fe/MgO/Cr/MgO/Fe Nanosystems

E. M. Yakunina<sup>1,\*</sup>, E. A. Kravtsov<sup>1,2,\*\*</sup>, Yu. N. Khaydukov<sup>3,4</sup>, N. O. Antropov<sup>1,2</sup>, V. V. Proglyado<sup>1</sup><sup>1</sup>*Institute of Metal Physics, Ekaterinburg, 620108 Russia*<sup>2</sup>*Ural Federal University, Ekaterinburg, 620075 Russia*<sup>3</sup>*Max-Planck Institute for Solid State Research, Stuttgart, Germany*<sup>4</sup>*Max Planck Society Outstation at the FRM-II, Garching, Germany*\**e-mail: eyakuninaart@gmail.com*\*\**e-mail: kravtsov@imp.uran.ru*

Layered Fe/MgO/Cr/MgO/Fe nanostructures are an artificial ferromagnetic material in which the exchange interaction of magnetic moments of Fe layers through intermediate dielectric and metal layers can lead to magnetic configurations that are not realized in the well-studied Fe/MgO/Fe and Fe/Cr/Fe systems. The correlation between the structural and magnetic properties of layered Fe(10 nm)/MgO(1.5 nm)/Cr(*t*)/MgO(1.5 nm)/Fe(7 nm) (*t* = 0.9 and 1.8 nm) nanoheterostructures was studied. X-ray diffractometry and high-resolution reflectometry data confirmed the formation of an epitaxial crystal structure and revealed its well-defined layered nature with sharp interlayer boundaries. Vibration magnetometry did not reveal significant differences in the hysteresis loops of a characteristic stepped shape. Reflectometry of polarized neutrons made it possible to establish that the processes of magnetization reversal in these samples occurred in different ways at the level of individual Fe layers. In the sample with a 0.9 nm thick Cr interlayer, the Fe layers were exchange-coupled through the MgO/Cr/MgO interlayer, and their rotation was correlated with the application of a magnetic field. In the sample with a 1.8 nm thick Cr interlayer, the Fe layers were not exchange-coupled and magnetized independently of each other. It was found that the magnetization reversal of the Fe/MgO/Cr/MgO/Fe systems was characterized by an intermediate state, which could be controlled using a small external field of several tens of oersted and a change in the orientation of the sample, as well as by varying the thickness of the MgO layer.

**Keywords:** layered magnetic nanostructures, magnetic ordering, giant tunneling magnetoresistance effect, magnetic multilayer materials, spin-dependent electron scattering, exchange coupling.

УДК 53.098:57.043

## ЭФФЕКТИВНОСТЬ НАГРЕВА НАНОЧАСТИЦ МАГНЕТИТА С РАЗНОЙ МОРФОЛОГИЕЙ ПОВЕРХНОСТИ ДЛЯ МАГНИТНОЙ ГИПЕРТЕРМИИ

© 2021 г. О. Е. Положенцев<sup>а</sup>, \*, А. В. Солдатов<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Международный исследовательский институт интеллектуальных материалов,  
Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, 344090 Россия

\*e-mail: oepolozhentsev@sfnedu.ru

Поступила в редакцию 25.12.2020 г.

После доработки 27.01.2021 г.

Принята к публикации 30.01.2021 г.

Исследованы магнитные и гипертермические характеристики, эффективность нагрева в переменном магнитном поле наночастиц магнетита с разной морфологией поверхности. Сольвотермальным методом с использованием различных прекурсоров и стабилизаторов синтезированы наночастицы сферической, кубической и продолговатой формы. Физико-химические и гипертермические характеристики полученных наночастиц исследовали методами просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновской дифракции, вибрационной магнитометрии и магнитной гипертермии. Средние размеры наночастиц сферической, кубической и продолговатой формы составляют 18.5, 51.6 и 34.7 нм по данным рентгеновской дифракции и 23, 51.6 и  $46.5 \times 7.3$  нм по данным просвечивающей электронной микроскопии соответственно. Намагниченность насыщения варьировалась от 51.5 э.м.е./г для сферических наночастиц до 84 э.м.е./г для кубических наночастиц, коэрцитивная сила – от 7.8 до 52.5 Э соответственно. Определены гипертермические характеристики наночастиц, собственная мощность потерь  $ILP = 2.72$  нГнм<sup>2</sup>/кг для наночастиц кубической формы и 1.54 нГнм<sup>2</sup>/кг для наночастиц сферической формы. Полученные магнитные наночастицы магнетита разной морфологии могут рассматриваться как потенциальные кандидаты в медиаторы тепла для локальной магнитной гипертермии.

**Ключевые слова:** наночастицы магнетита, морфология поверхности, магнитная гипертермия, магнитные характеристики, гипертермические характеристики, удельный коэффициент поглощения.

**DOI:** 10.31857/S1028096021080136

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время магнитные наночастицы находят широкое применение в биомедицинских технологиях, таких как адресная доставка терапевтических препаратов, локальная магнитная гипертермия опухолей, контрастирование при МРТ-диагностике, магнитная сепарация, биосенсоры [1–3]. Одним из перспективных методов терапии злокачественных новообразований является метод локальной магнитной гипертермии с использованием магнитных наночастиц, распределенных в опухолевой ткани, разогревающихся под действием переменного магнитного поля [4–6]. Ткань опухоли, подвергаясь воздействию высоких температур, либо непосредственно разрушается (выше 47°C), либо становится более восприимчивой к другим методам лечения (химиотерапии, лучевой терапии) (41–45°C). Эффективность метода локальной магнитной гипертермии опре-

деляется характеристиками нагрева магнитных наночастиц, таких как удельный коэффициент поглощения ( $SAR$ ) или собственная мощность потерь ( $ILP$ ) [5–8]. Основными параметрами, влияющими на эффективность нагрева магнитных наночастиц в переменном магнитном поле, являются химический состав, кристаллическая структура, размеры и форма наночастиц, химия поверхности, магнитные характеристики, кристаллическая и магнитная анизотропия материала наночастиц, магнитно-обменные взаимодействия [9–11].

Изменение морфологии поверхности магнитных наночастиц является эффективным способом управления функциональными характеристиками и свойствами наноматериалов [9–11]. Существующие методы синтеза позволяют получать наночастицы с разной морфологией поверхности: сферической, кубической, стержневой, трубчатой, игольчатой, октаэдрической [11, 12].

Например, варьирование таких параметров синтеза, как температура, давление, концентрация реагентов, время обработки и рН, позволяет существенно влиять на морфологию, состав и степень кристалличности получаемого продукта [11, 12].

В [13] теоретически показано, что кубические магнитные наночастицы характеризуются меньшей поверхностной анизотропией по сравнению со сферическими аналогами из-за меньшего количества неупорядоченных спинов вследствие плоской поверхности куба. Криволинейная поверхность сферических наночастиц приводит к более выраженному поверхностному спиновому наклону [13]. Эти явления были подтверждены экспериментальными исследованиями, в результате которых сравнение кубических и сферических магнитных наночастиц оксидов железа с аналогичными магнитными объемами показало примерно двукратное увеличение эффективности нагрева (*SAR*) кубических наночастиц (356.2 против 189.6 Вт/г) [14]. Влияние морфологии поверхности на эффективность нагрева дополнительно можно усилить, изменяя химический состав путем легирования наночастиц магнетита ионами  $Zn^{2+}$ . Так, для нанотрубок  $Zn_{0.4}Fe_{2.6}O_4$  *SAR* = 1019.2 Вт/г, что в два раза больше, чем для наносфер  $Zn_{0.4}Fe_{2.6}O_4$  (438.6 Вт/г) [14]. В [14] сообщается, что наностержни оксида железа демонстрируют повышенную эффективность нагрева (862 Вт/г) по сравнению с их кубическими (314 Вт/г) и сферическими (140 Вт/г) аналогами. Этот эффект был приписан большей намагниченности насыщения и эффективной анизотропии, которые возникают вследствие вытянутой формы наностержней. В [15] сообщается, что кубические магнитные наночастицы структуры сердцевина–оболочка состава  $FeO/Fe_3O_4$  с более низкой намагниченностью насыщения по сравнению с их сферическими эквивалентами показывают более высокую эффективность нагрева (200 против 135 Вт/г) [15]. Нанооктоподы  $Fe_3O_4$  (деформированные кубики) демонстрируют лучшую эффективность нагрева по сравнению со сферами из-за повышенной анизотропии формы поверхности [11]. Деформированная форма вызвала локальное нарушение симметрии в результате структурных дефектов, разрывов симметрических связей и поверхностных деформаций [11, 12]. Было обнаружено, что эффективность нагрева нанооктоподов вследствие анизотропии формы поверхности ( $8 \times 10^5$  эрг/см<sup>3</sup> при длине стороны 17 нм и  $1.2 \times 10^6$  эрг/см<sup>3</sup> при 47 нм) на порядок выше, чем объемного магнетита ( $1.1 \times 10^5$  эрг/см<sup>3</sup>) и больше, чем кубического магнетита ( $7.7 \times 10^5$  и  $4.2 \times$

$\times 10^5$  эрг/см<sup>3</sup> для нанокуба размером 20 и 40 нм соответственно) [9].

Сообщается также о магнитных частицах магнетита в виде наночетов, демонстрирующих более высокие параметры нагрева по сравнению с дисперсными магнитными наночастицами [11]. Повышение эффективности нагрева связано с магнитно-обменными свойствами наночетов, состоящих из высокоупорядоченных нанокристаллов. Магнитные наночастицы, обладающие более сложными формами и структурами, такие как гексагональные нанопластины, кирпичные наноструктуры, а также нанокластеры из Mn–Zn-феррита также продемонстрировали повышенную эффективность нагрева по сравнению с сферическими аналогами [10–12]. Эти результаты демонстрируют важность исследований влияния разной морфологии поверхности магнитных наночастиц на эффективность их нагрева.

В настоящей работе исследовано влияние морфологии поверхности магнитных наночастиц оксида железа на эффективность их нагрева в переменном магнитном поле. Магнитные наночастицы оксида железа с разной морфологией поверхности (сферической, кубической и продолговатой формы) получены сольвотермальным методом синтеза. Физико-химические и гипертермические характеристики наночастиц исследовали методами просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновской дифракции, вибрационной магнитометрии и магнитной гипертермии.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Материалы*

Химические реактивы – гептагидрат сульфата железа(III) ( $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ), гексагидрат хлорида железа(III) ( $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ), гидроксид калия (KOH), полиэтиленгликоль, 2,2'-бипиридин – были поставлены компанией Sigma–Aldrich. Этиленгликоль ( $C_2H_6O$ , 99%), тригидрат ацетата натрия ( $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ ) были поставлены компанией Alfa Aesar. Все химические вещества соответствовали стандартам аналитической чистоты и использовались в том виде, в котором они были получены. Деионизированная вода (18 Мом · см при 25°C) была получена с использованием системы сверхчистой воды SimplicityUV.

### *Синтез наночастиц магнетита со сферической морфологией поверхности*

Для синтеза наночастиц магнетита со сферической морфологией поверхности использовали химические реактивы  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  (0.7661 г), три-

гидрат ацетата натрия ( $\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) (1.36 г) и полиэтиленгликоль (0.42 мл) в качестве стабилизатора, которые растворяли в 25 мл раствора этиленгликоля при постоянном перемешивании в магнитной мешалке при температуре  $50^\circ\text{C}$  до образования однородной суспензии. Затем суспензию помещали в тefлоновый стакан химического реактора высокого давления (Berghof BR-200) на 24 ч при постоянной температуре  $200^\circ\text{C}$  и непрерывном перемешивании в магнитной мешалке. Далее раствор охлаждали до комнатной температуры. Полученные черные частицы были отделены от раствора с помощью магнитной сепарации, промыты этанолом и высушены в течение нескольких часов в вакуумном сушильном шкафу при температуре  $60^\circ\text{C}$ . В результате были синтезированы наночастицы магнетита сферической формы со средним размером  $\sim 20$  нм.

#### *Синтез наночастиц магнетита с кубической морфологией поверхности*

Для синтеза наночастиц магнетита кубической формы  $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (1.39 г), тригидрат ацетата натрия ( $\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) (1.36 г) и полиэтиленгликоль (0.42 мл) растворяли в 25 мл раствора этиленгликоля при постоянном перемешивании в магнитной мешалке при температуре  $50^\circ\text{C}$  до образования однородной суспензии. К приготовленной суспензии при перемешивании добавляли раствор  $\text{KOH}$  (2.5 М). Перемешивание суспензии продолжали до получения гомогенного раствора, который переносили в автоклав химического реактора высокого давления (Berghof BR-200) на 24 ч при постоянной температуре  $200^\circ\text{C}$  и непрерывном перемешивании в магнитной мешалке, затем раствор охлаждали до комнатной температуры. Полученные черные частицы были отделены от раствора с помощью магнитной сепарации, промыты этанолом и высушены в течение нескольких часов в вакуумном сушильном шкафу при температуре  $60^\circ\text{C}$ . В результате были синтезированы наночастицы магнетита кубической формы со средним размером  $\sim 40$  нм.

#### *Синтез наночастиц магнетита с продолговатой морфологией поверхности*

Для синтеза наночастиц магнетита продолговатой формы  $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.7661 г) растворяли в 25 мл раствора этиленгликоля при постоянном перемешивании в магнитной мешалке при температуре  $50^\circ\text{C}$  до образования однородной суспензии. К суспензии добавляли тригидрат ацетата натрия ( $\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) (1.36 г) и 2,2'-бипиридин (0.5 г) в качестве стабилизатора. Полученный

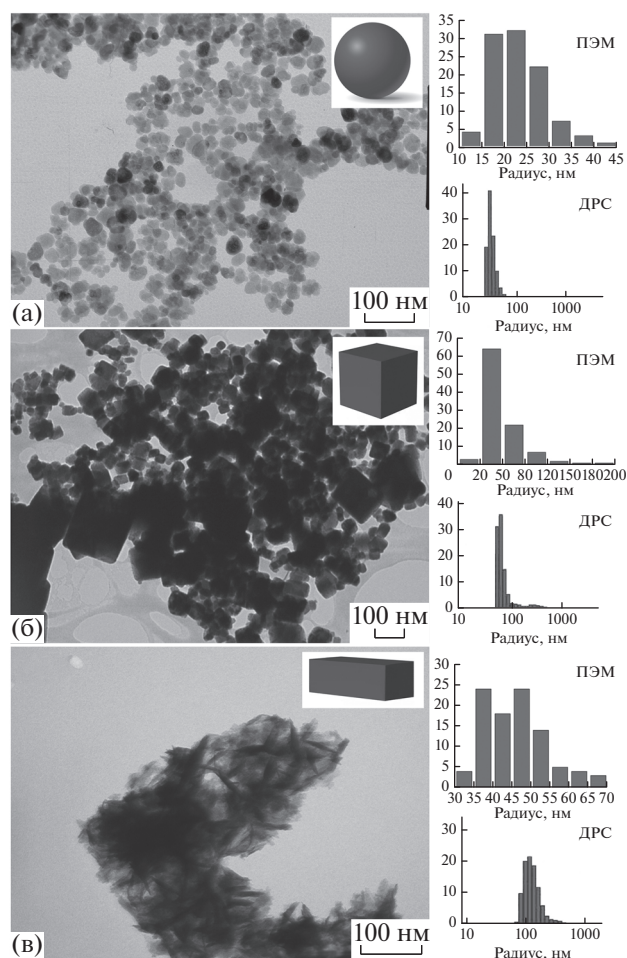
раствор помещали в реактор Berghof-200 и выдерживали при  $200^\circ\text{C}$  в течение 24 ч, затем его охлаждали до комнатной температуры. Черные частицы отделяли от раствора с помощью магнитной сепарации, промывали этанолом и высушивали в течение нескольких часов в вакуумном сушильном шкафу при температуре  $60^\circ\text{C}$ . В результате были синтезированы наночастицы магнетита кубической формы со средним размером  $\sim 40 \times 7$  нм.

#### *Методы характеристики*

Физико-химические характеристики синтезированных наночастиц магнетита с разной морфологией поверхности определяли при помощи нескольких экспериментальных методик. Размеры, форму и морфологию поверхности магнитных наночастиц определяли с помощью метода просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на оборудовании Tescan G2 Spirit BioTWIN (FEI, USA). Тип кристаллической решетки и средний размер кристаллитов, входящих в состав наночастиц, определяли при помощи метода рентгеновской дифракции на дифрактометре D2 PHASER (Bruker, Germany) с использованием  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) в диапазоне  $2\theta$  от  $10^\circ$  до  $80^\circ$  с шагом  $0.02^\circ$  и экспозицией 0.1 с в каждой точке. Гидродинамические размеры наночастиц и гистограммы распределения наночастиц по размерам получали методом динамического рассеяния света на анализаторе размера частиц NANO-Flex (MicroTrac GmbH, Germany). Для исследований методом динамического рассеяния света использовали коллоидные водные растворы синтезированных наночастиц концентрацией 1 мг/мл. Магнитные характеристики измеряли с помощью вибрационного магнитометра VSM 7404 (Lake Shore Cryotronics, USA). Характеристики нагрева (гипертермические характеристики) наночастиц магнетита под действием переменного магнитного поля (с амплитудой от 2 до 20 мТл ( $\sim 16$  кА/м) с частотой 220–300 кГц) определяли с использованием установки для исследования характеристик локальной магнитной гипертермии LocalHyperThermLabUnit TOR 04/16 (ООО “Наноматериалы”, Россия). Коллоидный водный раствор синтезированных наночастиц концентрацией 15 мг/мл был использован для определения характеристик магнитной гипертермии.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование морфологии поверхности, размеров частиц, распределения частиц по размерам, а также гидродинамических размеров, синтезированных наночастиц магнетита, проводили



**Рис. 1.** ПЭМ-изображения синтезированных наночастиц магнетита разной формы: а – сферической; б – кубической; в – продолговатой. На вставках – гистограммы распределения наночастиц по размерам, полученные методами ПЭМ и динамического рассеяния света.

с помощью анализа ПЭМ-изображений и динамического рассеяния света. На рис. 1 представлены изображения всех синтезированных наночастиц с разной морфологией поверхности. На рис. 1а представлено изображение наночастиц магнетита сферической и квазисферической формы с узким распределением по размерам (15–30 нм),

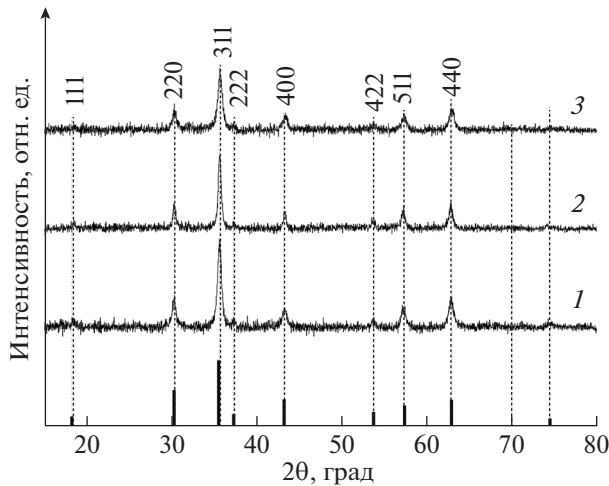
средний диаметр частиц  $\sim 22.3$  нм. Средний гидродинамический радиус и ширина распределения по размерам по данным динамического рассеяния света составляют  $29.0 \pm 11.0$  нм. На рис. 1б представлено изображение наночастиц магнетита кубической формы с четкими гранями и широким распределением частиц по размерам (30–100 нм), средний размер частиц  $\sim 51.6$  нм. Средний гидродинамический радиус и ширина распределения по размерам составляют  $54.7 \pm 20.3$  нм. На рис. 1в представлено изображение наночастиц магнетита продолговатой формы в виде наноигол, эллипсоидов, стержней и других форм с различным соотношением осей (длина/ширина) и разной морфологией краев частиц (острые или закругленные). Продолговатые наночастицы характеризуются узким распределением по размерам (35–55 нм) и средними размерами  $\sim 46.5 \times 7.3$  нм. Средний гидродинамический радиус и ширина распределения по размерам составляют  $117.7 \pm 76.7$  нм. В табл. 1 представлены данные о средних размерах частиц, распределении частиц по размерам, а также о гидродинамических размерах, синтезированных наночастиц магнетита разной морфологии, полученные методами ПЭМ, рентгеновской дифракции и динамического рассеяния света.

На рис. 2 представлены дифрактограммы всех синтезированных наночастиц. Они содержат характеристические пики, которые соответствуют структуре магнетита ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , PDF № 74-0748) со структурой обратной шпинели (пространственная группа  $Fd\bar{3}m$  (№ 227)), представляющей кубическую плотноупакованную решетку, в которой ионы  $\text{Fe}^{2+}$  занимают половину октаэдрических позиций, а  $\text{Fe}^{3+}$  равномерно распределены по остальным октаэдрическим и тетраэдрическим позициям. Размеры кристаллитов, рассчитанные по уширению пика 311 с применением уравнения Дебая–Шеррера, составили 18.5 нм для сферических, 44.3 нм для кубических и 34.7 нм для продолговатых наночастиц.

**Таблица 1.** Средние размеры синтезированных наночастиц магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  разной морфологии по данным ПЭМ, рентгеновской дифракции и динамического рассеяния света

Форма наночастиц	Средний размер кристаллитов (данные дифракции), нм	Средний размер наночастиц (данные ПЭМ), нм	Гидродинамический радиус наночастиц (динамическое рассеяние света), нм
Сферическая	18.5	23.0	$29.0 \pm 11.0$
Кубическая	44.3	51.6	$54.7 \pm 20.3$
Продолговатая	34.7	$7.3 \times 46.5$	$117.7 \pm 76.7$





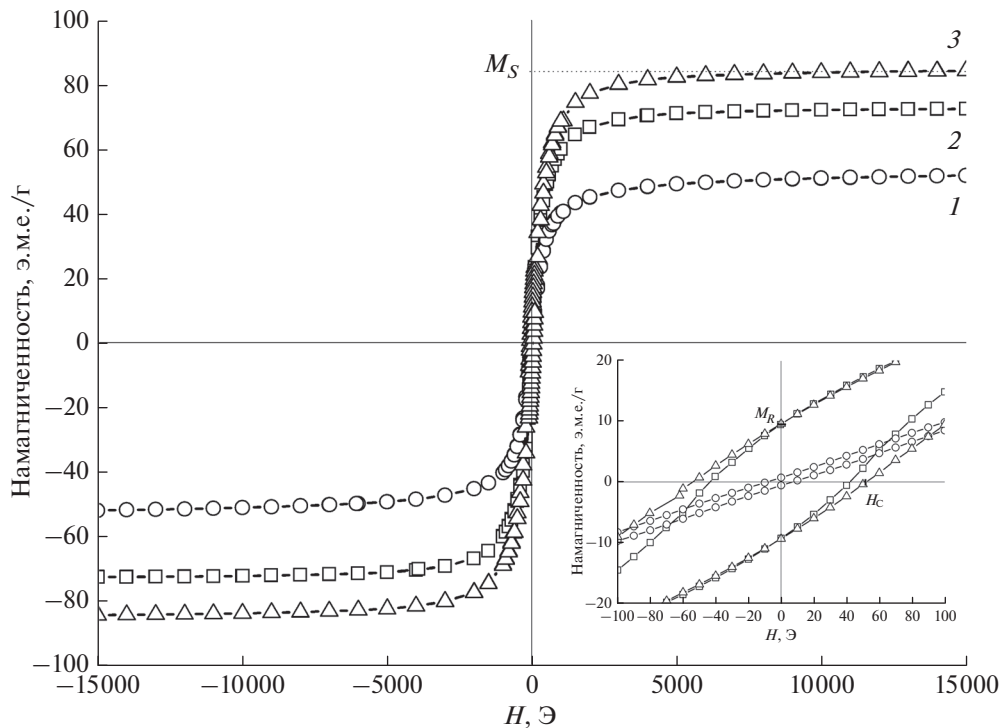
**Рис. 2.** Дифрактограммы синтезированных наночастиц разной формы: кубической (1); продолговатой (2); сферической (3). Штрихграмма соответствует магнетиту из базы данных PDF № 74-0748.

### Магнитные свойства наночастиц магнетита разной формы

Тип магнитного упорядочения и магнитные характеристики, такие как намагниченность насыщения  $M_S$ , остаточная намагниченность  $M_R$ ,

коэрцитивная сила  $H_C$ , определяли по виду петли гистерезиса. На рис. 3 представлены кривые намагничивания синтезированных наночастиц магнетита с разной морфологией поверхности, измеренные при комнатной температуре. Наблюдается ферромагнитное поведение всех наночастиц. Известно, что критический радиус сферических наночастиц магнетита, при котором наблюдается переход от однодоменной магнитной структуры к многодоменной, составляет  $\sim 30$  нм [10, 11]. Критический радиус наночастиц кубической и продолговатой формы с учетом ее анизотропии может достигать  $\sim 50$  нм [10, 11]. Поэтому ожидается однодоменное поведение всех синтезированных наночастиц со средними размерами, близкими к критическому. Однако не достигается нижняя граница радиуса частиц магнетита  $\sim 12.5$  нм, соответствующего суперпарамагнитному поведению, так как для наночастиц не наблюдается нулевая коэрцитивная сила  $H_C$ . Магнитные характеристики всех синтезированных наночастиц магнетита, измеренные при комнатной температуре, представлены в табл. 2.

Наибольшей намагниченностью насыщения  $M_S = 84$  э.м.е./г обладают наночастицы кубической формы, намагниченность наночастиц магнетита продолговатой формы  $M_S = 72.6$  э.м.е./г.



**Рис. 3.** Магнитные петли гистерезиса синтезированных наночастиц магнетита с разной морфологией поверхности: сферической (1); кубической (2); продолговатой (3). На вставке показана центральная область петли гистерезиса при большем увеличении.

**Таблица 2.** Магнитные характеристики синтезированных наночастиц магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  разной морфологии

Форма наночастиц	Намагниченность насыщения $M_S$ , э.м.е./г	Остаточная намагниченность $M_R$ , э.м.е./г	Коэрцитивная сила $H_C$ , Э
Сферическая	51.5	0.7	7.8
Кубическая	84	9.2	52.5
Продолговатая	72.6	9.4	41.4

Наименьшую намагниченность насыщения  $M_S = 51.5$  э.м.е./г имеют сферические наночастицы, что связано с меньшим объемом магнитного ядра наночастиц и поверхностными эффектами наклона спина. Коэрцитивная сила  $H_C$  для кубических, продолговатых и сферических наночастиц магнетита составила 52.5, 41.4 и 7.8 Э соответственно.

### ИССЛЕДОВАНИЕ ГИПЕРТЕРМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОЧАСТИЦ МАГНЕТИТА РАЗНОЙ ФОРМЫ

#### Методика расчета характеристик нагрева магнитных наночастиц

В работе применяли калориметрический подход к расчету характеристик нагрева в переменном магнитном поле и оценке свойств магнитной гипертермии наночастиц. При таком подходе повышение температуры в образце регистрируют в течение определенного периода времени, когда наночастицы нагреваются, подвергаясь воздействию магнитного поля определенной амплитуды и частоты. Для измерений температуры обычно используют волоконно-оптический или инфракрасный датчик в сочетании с магнитно-индукционной системой, состоящей из катушки с водяным охлаждением, которая подключена к высокочастотному генератору переменного магнитного поля.

Эффективность нагрева магнитных наночастиц под действием переменного магнитного поля определяется удельным коэффициентом поглощения  $SAR$  ( $SAR$  – Specific Absorption Rate), который рассчитывают, как отношение рассеиваемой тепловой мощности к массе наночастиц по формуле:

$$SAR = \frac{C}{m} \left. \frac{dT}{dt} \right|_{t=0}, \quad (1)$$

где  $C$  – удельная теплоемкость раствора наночастиц,  $m$  – масса магнитных наночастиц,  $dT/dt$  – начальный наклон кривой зависимости температуры от времени в начальный момент времени действия магнитного поля.

Удельная теплоемкость  $C$  раствора магнитных наночастиц рассчитывается по формуле:

$$C = C_{p,d}m_d + C_{p,NP}m_{NP}, \quad (2)$$

где  $C_{p,d}$  – удельная теплоемкость дисперсионной среды,  $C_{p,NP}$  – удельная теплоемкость наночастиц,  $m_d$  – масса дисперсионной среды,  $m_{NP}$  – масса наночастиц.

Для расчета начального наклона  $dT/dt$  ( $t = 0$ ) кривой зависимости температуры от времени в начальный момент времени действия переменного магнитного поля используется аналитическая аппроксимирующая функция  $T(t)$ :

$$T(t) = T_{\text{нач}} + \Delta T_{\text{макс}} \left( 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right), \quad (3)$$

где  $T_{\text{нач}}$  – начальная температура,  $\Delta T_{\text{макс}}$  – температура в установившемся состоянии (при  $t \rightarrow \infty$ ),  $\tau$  – постоянная времени нагрева.

Скорость нагрева магнитных наночастиц в начальный момент времени определяется по формуле:

$$v = \left. \frac{dT}{dt} \right|_{t=0} = \frac{\Delta T_{\text{макс}}}{\tau}. \quad (4)$$

Параметр  $SAR$  зависит от частоты  $f$  и квадрата напряженности  $H^2$  магнитного поля. Поэтому для сравнения гипертермических характеристик, полученных на разных экспериментальных установках, используется параметр мощности собственных потерь  $ILP$  ( $ILP$  – Intrinsic Loss Power). В результате  $SAR$  нормализуется на напряженность и частоту переменного тока:

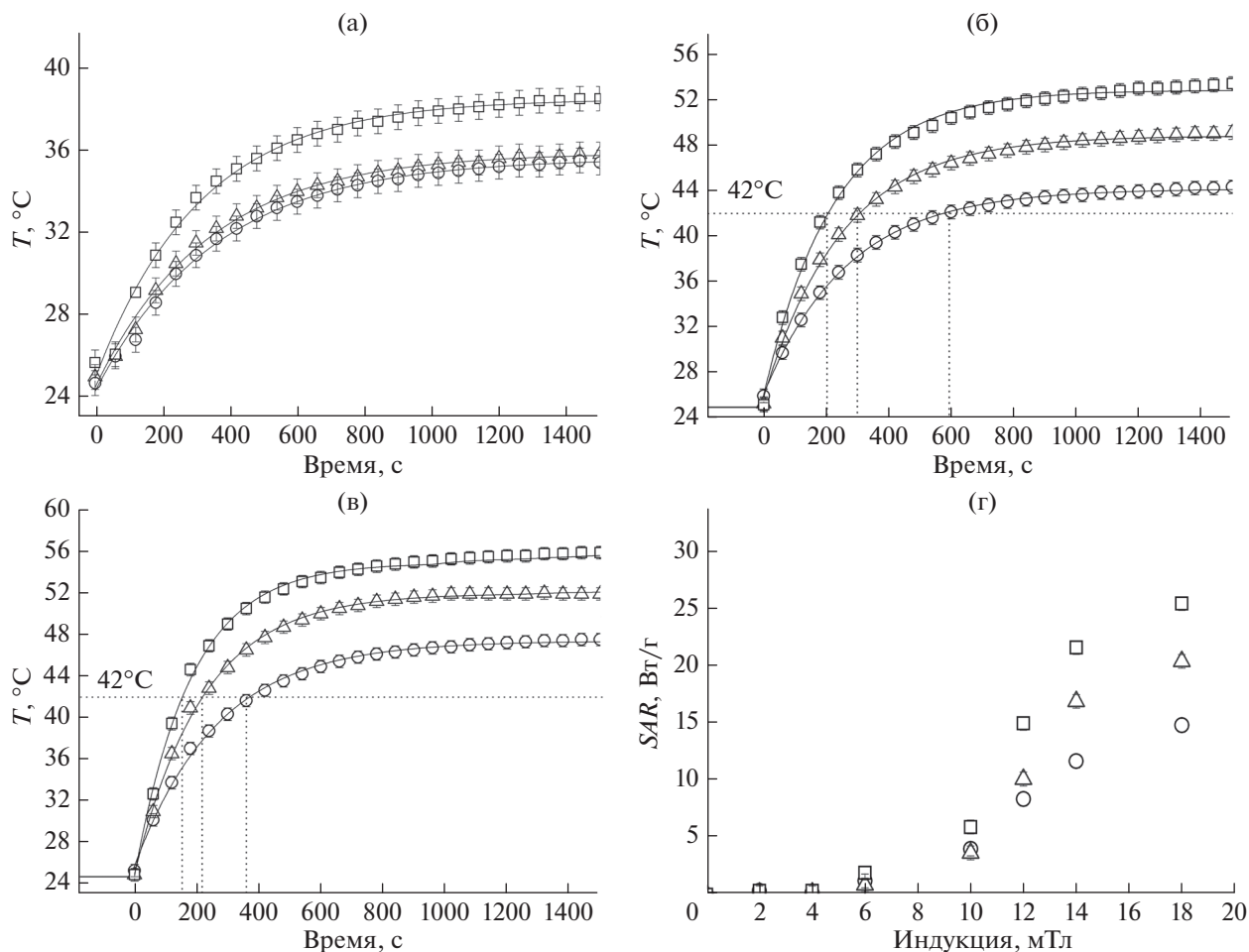
$$ILP = \frac{SAR}{fH^2}. \quad (5)$$

В целом значения  $ILP$  магнитных наночастиц варьируются от 1 до 4 нГнм<sup>2</sup>/кг [5, 6].

#### Гипертермические характеристики наночастиц магнетита разной формы

Для расчета гипертермических характеристик ( $SAR$ ,  $ILP$ ) наночастиц магнетита разной формы





**Рис. 4.** Зависимость температуры нагрева водного раствора магнитных наночастиц сферической (кружки), продолговатой (треугольники) и кубической (квадраты) формы от времени приложения переменного магнитного поля с индукцией: а – 10; б – 14; в – 18 мТл. Зависимость удельного коэффициента поглощения ( $SAR$ ) от индукции магнитного поля (г).

использован калориметрический подход и формулы (1) и (5). На рис. 4а–4в представлены зависимости температуры нагрева водных коллоидных растворов наночастиц магнетита разной формы концентрацией 6 мг/мл в течение 25 мин приложения переменного магнитного поля с разной магнитной индукцией (10, 14, 18 мТл). Через 200, 300, и 600 с после включения поля с магнитной индукцией 14 Тл водные растворы магнитных наночастиц разогрелись до терапевтической температуры 42°C (рис. 4б). При магнитной индукции выше 14 мТл магнитные жидкости разогреваются быстрее и превышают температуру 47°C, при которой происходит абляция как злокачественных, так и здоровых клеток.

Полученные температурные зависимости были аппроксимированы функцией  $T(t)$  по формуле (3), из которой были рассчитаны гипертермические

характеристики ( $SAR$ ,  $ILP$ ) для всех образцов и параметров магнитного поля. Рассчитанные гипертермические характеристики представлены в табл. 3. Из этих данных видно, что наибольшее значение  $ILP = 2.72$  нГнм<sup>2</sup>/кг соответствует наночастицам магнетита кубической формы, а наименьшее значение  $ILP = 1.54$  нГнм<sup>2</sup>/кг – наночастицам сферической формы. Уменьшение значений  $SAR$  и  $ILP$  связано с уменьшением магнитных характеристик ( $M_s$ ,  $H_c$ ) наночастиц сферической формы вследствие их меньших размеров по сравнению с наночастицами кубической и продолговатой формы, а также большим поверхностным эффектом поворота спина на сферической поверхности наночастиц. На рис. 4г представлена зависимость  $SAR$  от магнитной индукции (от 2 до 18 мТл). Из полученных температурных зависи-

**Таблица 3.** Магнитные и гипертермические характеристики наночастиц магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  разной морфологии

Форма наночастиц	$SAR$ , Вт/г	$ILP$ , нГнм <sup>2</sup> /кг
Сферическая	69	1.54
Кубическая	121.8	2.72
Продолговатая	87	1.94

мостей рассчитаны гипертермические характеристики, которые представлены в табл. 3.

Полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными [5, 6]. Намагниченность насыщения  $M_S$  и гипертермические характеристики наночастиц магнетита, которые широко используются для биомедицинских применений, обычно составляют:  $M_S = 40\text{--}80$  э.м.е./г,  $ILP = 1.0\text{--}4.0$  нГнм<sup>2</sup>/кг [5, 6]. Поэтому полученные магнитные наночастицы могут рассматриваться как потенциальные кандидаты в медиаторы тепла для локальной магнитной гипертермии.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе были синтезированы наночастицы магнетита ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) с разной морфологией поверхности (сферической, кубической и продолговатой формы) сольвотермальным методом с использованием различных прекурсоров и стабилизаторов. Физико-химические и гипертермические характеристики полученных магнитных наночастиц исследовали методами ПЭМ, рентгеновской дифракции, вибрационной магнитометрии и магнитной гипертермии. Средние размеры наночастиц магнетита сферической, кубической и продолговатой морфологии составили 18.5, 51.6 и 34.7 нм по дифракционным данным и 23, 51.6 и  $46.5 \times 7.3$  нм по данным ПЭМ соответственно. Намагниченность насыщения варьировалась от 51.5 (сферические наночастицы) до 84 э.м.е./г (кубические наночастицы), коэрцитивная сила — от 7.8 до 52.5 Э соответственно. Определены гипертермические характеристики наночастиц магнетита разной морфологии:  $ILP = 2.72$  нГнм<sup>2</sup>/кг для наночастиц кубической морфологии и 1.54 нГнм<sup>2</sup>/кг для наночастиц магнетита сферической формы. Полученные магнитные наночастицы магнетита разной морфологии можно рассматривать в качестве потенциальных кандидатов в медиаторы тепла для локальной магнитной гипертермии.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-32-01029 мол\_а).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pankhurst Q.A., Connolly J., Jones S.K., Dobson J. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2003. V. 36. P. 167. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/36/13/201>
2. Lima-Tenório M.K., Gómez Pineda E.A., Ahmad N.M., Fessi H., Elaissari A. // Int. J. Pharmaceutics. 2015. V. 493. Iss. 1–2. P. 313. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2015.07.059>
3. Tran N., Webster T.J. // J. Mater. Chem. 2010. V. 20. Iss. 40. P. 8760. <https://doi.org/10.1039/c0jm00994f>
4. Beik J., Abed Z., Ghoreishi F.S., Hosseini-Nami S., Mehrzadi S., Shakeri-Zadeh A., Kamrava S.K. // J. Controlled Release. 2016. V. 235. P. 205. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2016.05.062>
5. Das P., Colombo M., Prosperi D. // Colloids and Surfaces. B: Biointerfaces. 2019. V. 174. P. 42. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2018.10.051>
6. Laurent S., Dutz S., Häfeli U.O., Mahmoudi M. // Adv. Colloid Interface Sci. 2011. V. 166. P. 8. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2011.04.003>
7. Shaterabadi Z., Nabiyouni G., Soleymani M. // Progress Biophys. Mol. Biol. 2018. V. 133. P. 9. <https://doi.org/10.1016/j.pbiomolbio.2017.10.001>
8. Hedayatnasab Z., Abnisa F., Daud W.M.A.W. // Mater. Design. 2017. V. 123. P. 174. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.03.036>
9. Abenojar E.C., Wickramasinghe S., Bas-Concepcion J., Samia A.C.S. // Progress Natur. Sci.: Mater. Int. 2016. V. 26. P. 440. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2016.09.004>
10. Deatsch A.E., Evans B.A. // J. Magn. Magn. Mater. 2014. V. 354. P. 163. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2013.11.006>
11. Noh S., Moon S.H., Shin T.-H., Lim Y., Cheon J. // Nano Today. 2017. V. 13. P. 61. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2017.02.006>
12. Roca A.G., Gutiérrez L., Gavilán H., Brollo M.E.F., Veintemillas-Verdaguer S., del Puerto Morales M. // Adv. Drug Delivery Rev. 2018. V. 138. P. 68. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2018.12.008>
13. Xie W., Guo Z., Gao F., Gao Q., Wang D., Liaw B., Cai Q., Sun X., Wang X., Zhao L. // Theranostics. 2018. V. 8. Iss. 12. P. 3284. <https://doi.org/10.7150/thno.25220>
14. Fatima H., Lee D.-W., Yun H. J., Kim K.-S. // RSC Adv. 2018. V. 8. Iss. 41. P. 22917. <https://doi.org/10.1039/c8ra02909a>
15. Khurshid H., Alonso J., Nemati Z., Phan M.H., Mukherjee P., Fdez-Gubieda M.L., Barandiaran J.M., Srikanth H. // J. Appl. Phys. 2015. V. 117. P. 17A337. <https://doi.org/10.1063/1.4919250>

## Efficiency of Heating Magnetite Nanoparticles with Different Surface Morphologies for Magnetic Hyperthermia

O. E. Polozhentsev<sup>1,\*</sup>, A. V. Soldatov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*The Smart Materials Research Institute, Southern Federal University, Rostov-on-Don, 344090 Russia*

*\*e-mail: oepolozhentsev@sfnu.ru*

The magnetic and hyperthermia characteristics and the efficiency of heating in an alternating magnetic field of magnetite nanoparticles with different surface morphologies were investigated. Spherical, cubic and prolonged nanoparticles were synthesized by the solvothermal method using various precursors and stabilizers. The physicochemical and hyperthermia characteristics of the obtained nanoparticles were studied by transmission electron microscopy, X-ray diffraction, vibration magnetometry, and magnetic hyperthermia. The average sizes of spherical, cubic, and prolonged nanoparticles were 18.5, 51.6 and 34.7 nm according to X-ray diffraction data and 23, 51.6 and  $46.5 \times 7.3$  nm according to transmission electron microscopy data, respectively. Saturation magnetization varied from 51.5 emu/g for spherical nanoparticles up to 84 emu/g for cubic nanoparticles, and the coercive force varied from 7.8 to 52.5 Oe, respectively. The hyperthermia characteristics of magnetite nanoparticles of different morphology were determined, the intrinsic loss power  $ILP = 2.72$  nHm<sup>2</sup>/kg for cubic nanoparticles and 1.54 nHm<sup>2</sup>/kg for spherical nanoparticles. The obtained magnetic nanoparticles of magnetite of different morphologies can be considered as potential candidates for heat mediators for local magnetic hyperthermia.

**Keywords:** magnetite nanoparticles, surface morphology, magnetic hyperthermia, magnetic characteristics, hyperthermia characteristics, specific absorption rate.

УДК 537.635:539.216:621.793.18

## СУБМИКРОННЫЕ ПЛЕНКИ ЖЕЛЕЗОИТТРИЕВОГО ГРАНАТА НА ПОДЛОЖКАХ НИОБАТА ЛИТИЯ, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ ИОННО-ЛУЧЕВОГО НАПЫЛЕНИЯ

© 2021 г. А. И. Серокурова<sup>а, \*</sup>, С. А. Шарко<sup>а</sup>, Е. Н. Галенко<sup>б</sup>,  
В. А. Кецко<sup>с, \*\*</sup>, М. Н. Смирнова<sup>с</sup>

<sup>а</sup>Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению,  
Минск, 220072 Республика Беларусь

<sup>б</sup>Мозырский государственный педагогический университет им. И.П. Шамякина,  
Мозырь, 247760 Республика Беларусь

<sup>с</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,  
Москва, 119991 Россия

\*e-mail: serokurova@iftf.bas-net.by

\*\*e-mail: ketsko@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 30.11.2020 г.

После доработки 20.01.2021 г.

Принята к публикации 25.01.2021 г.

Впервые методом ионно-лучевого распыления–осаждения получены пленки железиттриевого граната толщиной 0.5 мкм на неориентированных монокристаллических подложках ниобата лития LiNbO<sub>3</sub>. Методами атомно-силовой микроскопии, растровой электронной микроскопии, рентгенофазового анализа исследованы профиль поверхности и состав полученных образцов. На основании данных оптических и магнитных измерений, а также результатов исследований распространения спиновых волн в пленках феррит-граната на подложках LiNbO<sub>3</sub> сделан вывод о возможности воспроизводимого формирования высококачественных структур неэпитаксиальными методами для получения оптически прозрачных материалов стрейтронники, а также разработки материалов СВЧ-электронники.

**Ключевые слова:** железиттриевый гранат, сегнетоэлектрическая подложка, ниобат лития, ионно-лучевая планаризация, ионно-лучевое распыление–осаждение, интерфейс ферромагнетик/сегнетоэлектрик, спиновые волны.

**DOI:** 10.31857/S1028096021070165

### ВВЕДЕНИЕ

В последнее время актуальной является задача разработки материалов для новой области спиновой электроники – магноники [1]. Эксперименты по возбуждению и распространению спиновых волн в магнитных пленках ранее были ограничены только структурами на основе ферромагнитных металлов [2]. Между тем, использование высококачественных пленок железиттриевого граната Y<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (YIG, ЖИГ) для таких задач оказалось более перспективным. Во многом это связано с очень малыми значениями ширины линии ферромагнитного резонанса (ФМР) в бытовой полосе частот 2.18 ГГц (~0.1 Э) и параметра затухания Гильберта, который для монокристалла ЖИГ составляет  $5 \times 10^{-5}$  [3]. Это открывает широкие возможности использования таких структур при создании энергонезависимой памяти [4, 5], спиновых транзисторов [6], спиновой логики [4–9],

датчиков магнитных полей [10] и управляемых СВЧ-устройств [11–16].

Другим направлением использования ферритов является их интеграция с сегнетоэлектриками для формирования элементной базы стрейтронники [17] и создания приборов на ее основе. Синтез ферритовой пленки на сегнетоэлектрических подложках позволяет в едином объеме сочетать спин-волновые и упругие свойства и предоставляет значительные преимущества в миниатюризации, скорости обработки информации и стоимости производства СВЧ-интегральных схем.

В настоящее время подавляющее большинство спин-волновых устройств обработки оптических сигналов (СВЧ-фильтры, линии задержки, усилители, процессоры) реализуется на основе пленок феррит граната, выращенных методом жидкофазной эпитаксии на гадолиний-галлиевом гранате (Gd<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, ГГГ) [18, 19].

Вместе с тем необходимость использования технологии жидкофазной эпитаксии существенно ограничивает возможности как интеграции таких структур с полупроводниковыми технологиями, так и создания монолитных мультиферроидных структур. В этой связи в последнее время существенно возрос интерес к разработке не жидкофазных технологий получения пленок ЖИГ и, в частности, к методу ионно-лучевого распыления—осаждения [20–22]. Достигнутый за последние годы прогресс в развитии таких технологий позволяет получать пленки ЖИГ субмикронных толщин (50–1000 нм) на подложках ГГГ [20], Si [21], GaN [22]. Однако проблемы получения качественных пленок феррит-гранатов на сегнетоэлектрических подложках до сих пор остаются открытыми.

Для использования в СВЧ-устройствах необходимы пленки железиттриевого граната (ЖИГ) с однородными по площади физико-химическими свойствами и минимальными магнитными потерями в условиях, далеких от реализации эпитаксиального роста, но при этом позволяющих обеспечить востребованные функциональные характеристики. При небольших толщинах ферритовой пленки существенным становится влияние на основные ее параметры интерфейса пленка/подложка и поверхностного слоя пленки на границе пленка/воздух. Метод ионно-лучевого распыления—осаждения с использованием ионов кислорода позволил решить проблемы получения качественных пленок феррит-гранатов на несогласованных сегнетоэлектрических подложках.

Ранее в работах [23, 24] с помощью термодинамического анализа возможных взаимодействий между материалом пленки и подложки, протекающих на межфазной границе в процессе кристаллизации при наличии или отсутствии буферных слоев, было показано, что на начальном этапе кристаллизации пленки происходит формирование и рост зародышей кристаллитов как поверхности, так и в объеме пленки. Таким образом, фронт кристаллизации слоя направлен от поверхности вглубь гетероструктуры к подложке. В ходе высокотемпературного отжига происходит дальнейший рост кристаллитов пленки. На завершающем этапе отжига происходит разделение пленки на крупнокристаллитный приповерхностный подслой и мелкодисперсный промежуточный подслой, граничащий с подложкой. При более общем рассмотрении такой механизм роста и кристаллизации пленки хорошо согласуется с зонной моделью роста пленок [25–30].

На основе исследований, проведенных в работах [23, 24], и модели [31, 32] кристаллообразования в тонких пленках, полученных путем ионного напыления, в данной работе предложена технология, позволяющая воспроизводимо формиро-

вать качественные гетероструктуры в виде слоев ЖИГ на неориентированных подложках керамики за счет создания на их поверхности переходного слоя, родственного по химическим свойствам ЖИГ. Это позволит предотвратить взаимодействие ферромагнитного слоя с сегнетоэлектрической подложкой и обеспечить хорошую адгезию слоя ЖИГ к поверхности подложки.

Целью данной работы является исследование свойств пленок  $Y_3Fe_5O_{12}$ , синтезированных методом ионно-лучевого распыления—осаждения на несогласованных сегнетоэлектрических подложках  $LiNbO_3$ . Данные структуры перспективны для создания устройств обработки сигналов СВЧ-диапазона, в которых изменение магнитных свойств достигается за счет воздействия электрических полей.

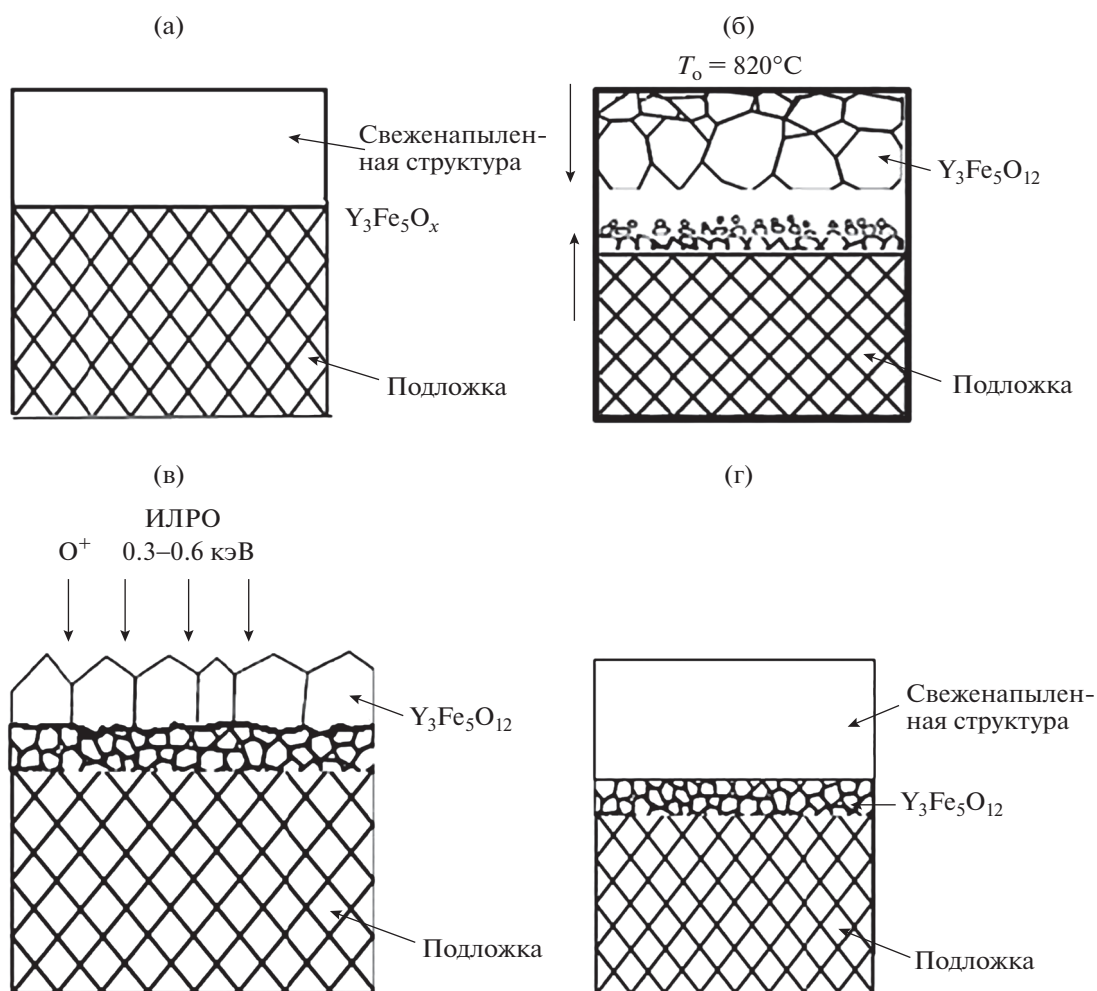
## МЕТОДЫ СИНТЕЗА И ИССЛЕДОВАНИЙ

В качестве сегнетоэлектрика использовались коммерческие подложки монокристаллического  $LiNbO_3$ . Для формирования пленок ЖИГ использовалась мишень, полученная из порошкообразного материала  $Y_3Fe_5O_{12}$ , который в свою очередь был синтезирован методом сжигания геля [33].

Получение монолитной гетероструктуры YIG/ $LiNbO_3$  проводилось при комнатной температуре в несколько этапов, показанных на рис. 1. На первом этапе наносился слой ЖИГ толщиной около 0.5 мкм (рис. 1а) путем распыления поликристаллической мишени ЖИГ, идентичной по химическому составу, смесью ионов аргона и кислорода с энергией 1.5 кэВ при плотности тока 0.2 мА/см<sup>2</sup>. Затем его кристаллизовали отжигом (рис. 1б), после чего полученная поверхностная структура распылялась в том же режиме до толщины слоя ЖИГ около 0.1 мкм (рис. 1в). На втором этапе процесс напыления ЖИГ и его отжига повторялся в тех же режимах (рис. 1г). Тем самым было обеспечено направление кристаллизации от переходного слоя (интерфейс/подложка) к поверхности. Давление остаточной атмосферы в вакуумной камере составляло не более  $2.5 \times 10^{-2}$  Па.

Морфология поверхности и профиль гетероструктуры были получены на сканирующих зондовых микроскопах NanoEducator NT-MDT и SmartSPM (AIST-NT) производства России.

Для проведения рентгеновских исследований, полученных гетероструктур применялся дифрактометр Bruker D8 Advance (Германия). Сканирование осуществлялось в диапазоне углов  $2\theta$ , составлявшем  $20^\circ$ – $80^\circ$ , на  $CuK_\alpha$ -излучении с длиной волны 1.5405 Å. Фазы идентифицировались с использованием базы данных Неорганических кристаллических структур (Inorganic crystal structure database [34]).



**Рис. 1.** Схема получения монолитной гетероструктуры  $Y_3Fe_5O_{12}/LiNbO_3$ . ИЛРО – ионно-лучевое распыление–осаждение.

Оптический спектр пропускания был получен с помощью спектрометра НІТАСНІ-340.

Магнитные измерения проводились при комнатной температуре в диапазоне магнитных полей  $\pm 1$  Тл на вибрационном магнитометре в составе универсальной автоматизированной установки Liquid Helium Free High Field Measurement System (Cryogenic LTD, Великобритания).

Для исследования ферромагнитного резонанса (ФМР) использовался спектрометр электронного парамагнитного резонанса  $X$ -диапазона ER 200 фирмы Bruker на рабочей частоте 9.45 ГГц при комнатной температуре. В работе осуществляли продольное и поперечное возбуждение резонанса, при этом снимали первую производную линии поглощения ФМР.

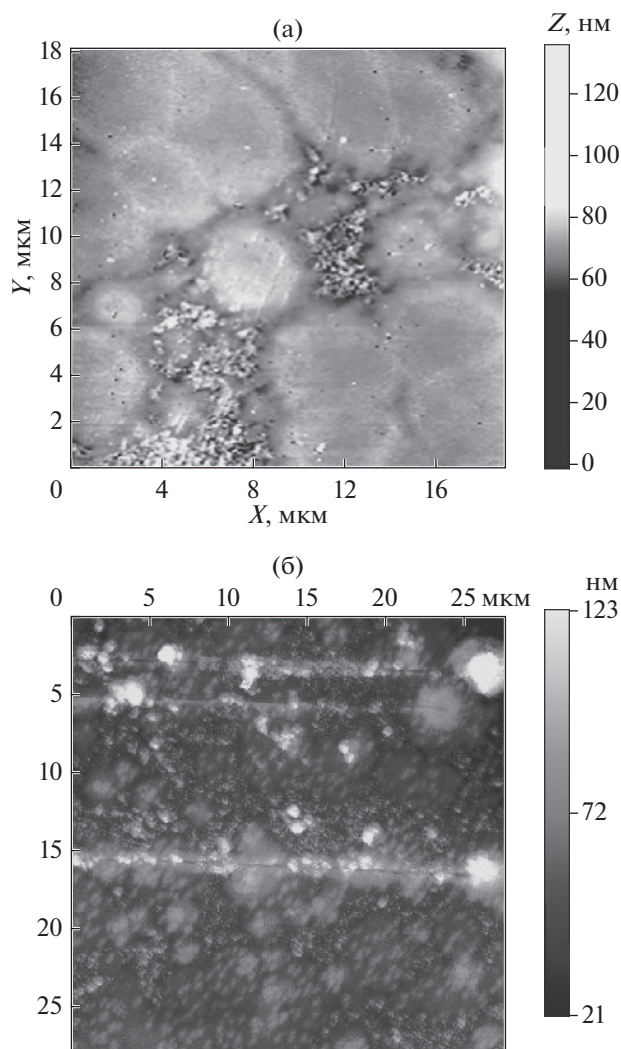
Исследование распространения спиновых волн в пленке ЖИГ проводили на ячейке с копланарными антеннами [35]. Ширина щелей копланарной антенной структуры составляла 5 мкм, рас-

стояние между антеннами – 50 мкм. Слой ЖИГ помещали на антенны. Внешнее возбуждающее магнитное поле было направлено по касательной к поверхности слоя ЖИГ параллельно антеннам (геометрия Даймона–Эшбаха) [36]. Поверхностная спиновая волна возбуждалась током, протекающим в генерирующей антенне, распространялась в пленке ЖИГ и возбуждала переменный ток в приемной антенне.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Применение атомно силового микроскопа позволило исследовать общий характер структуры поверхности образцов как на первом этапе нанесения и кристаллизации ЖИГ (рис. 2а), так и на втором этапе после повторного нанесения (рис. 2б). На основании полученных изображений поверхности можно судить об улучшении качества полученных слоев ЖИГ.





**Рис. 2.** Топография поверхности образцов на первом этапе нанесения и кристаллизации ЖИГ (а) и на втором этапе после повторного нанесения (б).

Как видно из рис. 2, синтезированный на первом этапе слой YIG является поликристаллическим с островковой структурой. Известно, что при несовпадении параметров кристаллических решеток сопрягаемых материалов (параметры решетки ниобата лития  $a = 5.148 \text{ \AA}$  и  $c = 13.868 \text{ \AA}$ , а кубической решетки ЖИГ  $12.376 \text{ \AA}$ ) на границе их раздела появляется напряженное упруго-связанное состояние [37]. Следствием образования дополнительных граней кристаллитов при кристаллизации слоя YIG является то, что дополнительная поверхностная энергия вместе с энергией упруго-напряженного состояния приводит к появлению разрывов в виде трещин (рис. 2б). После повторной кристаллизации на поверхности слоя YIG появились трещины вдоль направления [100] с шириной полос порядка 100 мкм, что связано

как с рассогласованием решеток, так и с различными коэффициентами термического расширения.

На рис. 3 показана рентгенограмма слоя ЖИГ толщиной 0.5 мкм на подложке ниобата лития  $\text{LiNbO}_3$  после первого этапа нанесения и кристаллизации. Как видно из рентгенограммы, после первого отжига слоя ЖИГ на рентгенограмме появляются его рефлексы. Рефлексы как от слоя ЖИГ, так и от подложки  $\text{LiNbO}_3$  несколько смещены относительно своих первоначальных (равновесных) положений, что свидетельствует об упруго напряженном состоянии [37] слоя YIG на подложке ниобата лития.

Первый напыленный слой ЖИГ, примыкающий непосредственно к подложке ниобата лития, находится в напряженном состоянии. Он выступает в качестве вторичной подложки, на которой происходит дальнейший рост второго слоя, идентичного по структуре, физическим и химическим свойствам первому слою.

После повторного нанесения слоя феррит-граната и аналогичного отжига рефлексы смещаются ближе к своему равновесному значению и становятся более интенсивными (рис. 4). Это свидетельствует о релаксации упругих напряжений и формировании более качественной структуры ЖИГ на ниобате лития, что согласуется с рис. 2.

С наличием поверхностных дефектов в виде трещин (рис. 5, вставка слева) связан внешний вид кривой спектра оптического пропускания (рис. 5). На спектрах в области 800 и 900 нм намечаются окна прозрачности в виде неглубоких максимумов, а размытость этих максимумов обусловлена рассеиванием на них световых волн. Однако предельное пропускание полученных структур в максимуме составляет  $\sim 0.99$  значений соответствующего коэффициента для монокристалла  $\text{LiNbO}_3$  (рис. 5, вставка справа).

Основными параметрами ферритовых пленок являются намагниченность насыщения  $4\pi M_s$ , поле магнитной анизотропии  $H_a$ , ширина линии  $\Delta H$  ферромагнитного резонанса (ФМР). Намагниченность насыщения и поле магнитной анизотропии определяют частотный диапазон, а ширина линии ФМР — магнитные потери СВЧ устройства [38].

Внешний вид кривой перемагничивания слоя ЖИГ в составе гетероструктуры YIG/ $\text{LiNbO}_3$  (рис. 6а), а также данные рентгеновских и АСМ-исследований свидетельствуют о том, что слой феррит-граната является сплошным и характеризуется намагниченностью насыщения 93 Гс. Эффективная намагниченность насыщения  $J_s$  слоя ЖИГ составила более  $0.7J_{\text{SAT}}$ , где  $J_{\text{SAT}} = 139 \text{ Гс}$  — намагниченность насыщения объемного образца ЖИГ [39–41]. Это говорит о том, что слои ЖИГ

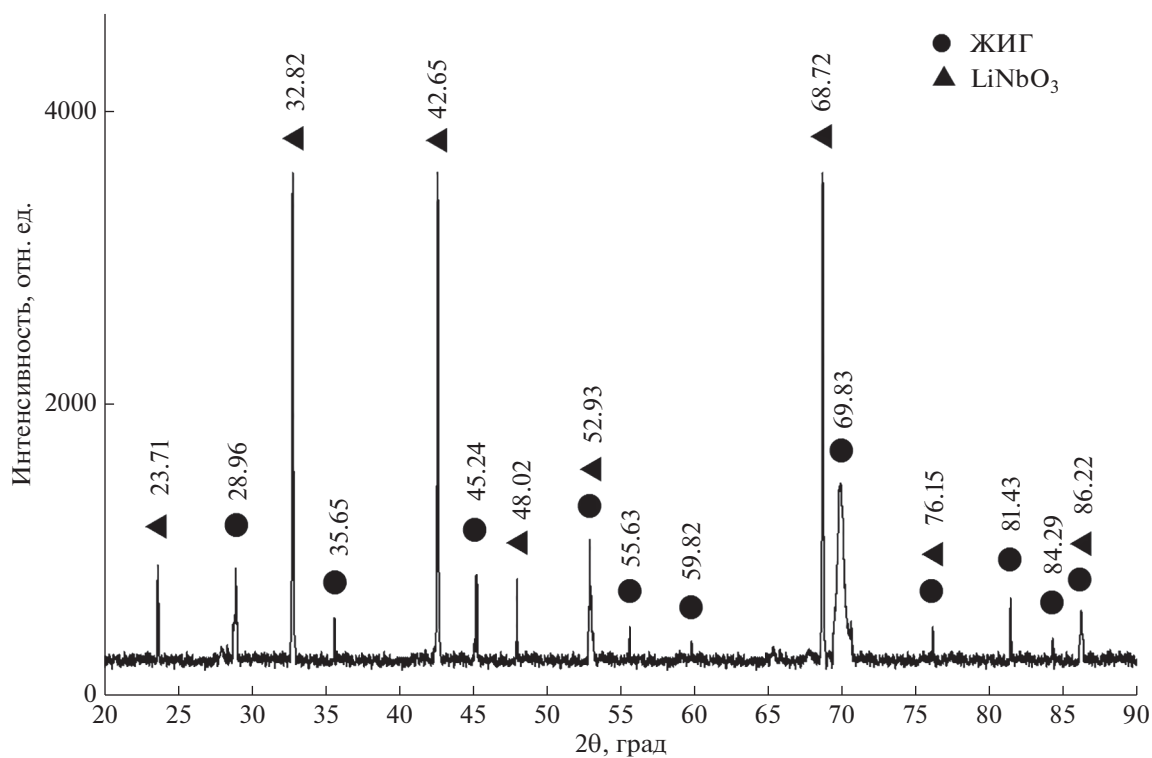


Рис. 3. Рентгенограмма слоя ЖИГ на подложке LiNbO<sub>3</sub> после первого нанесения и кристаллизации.

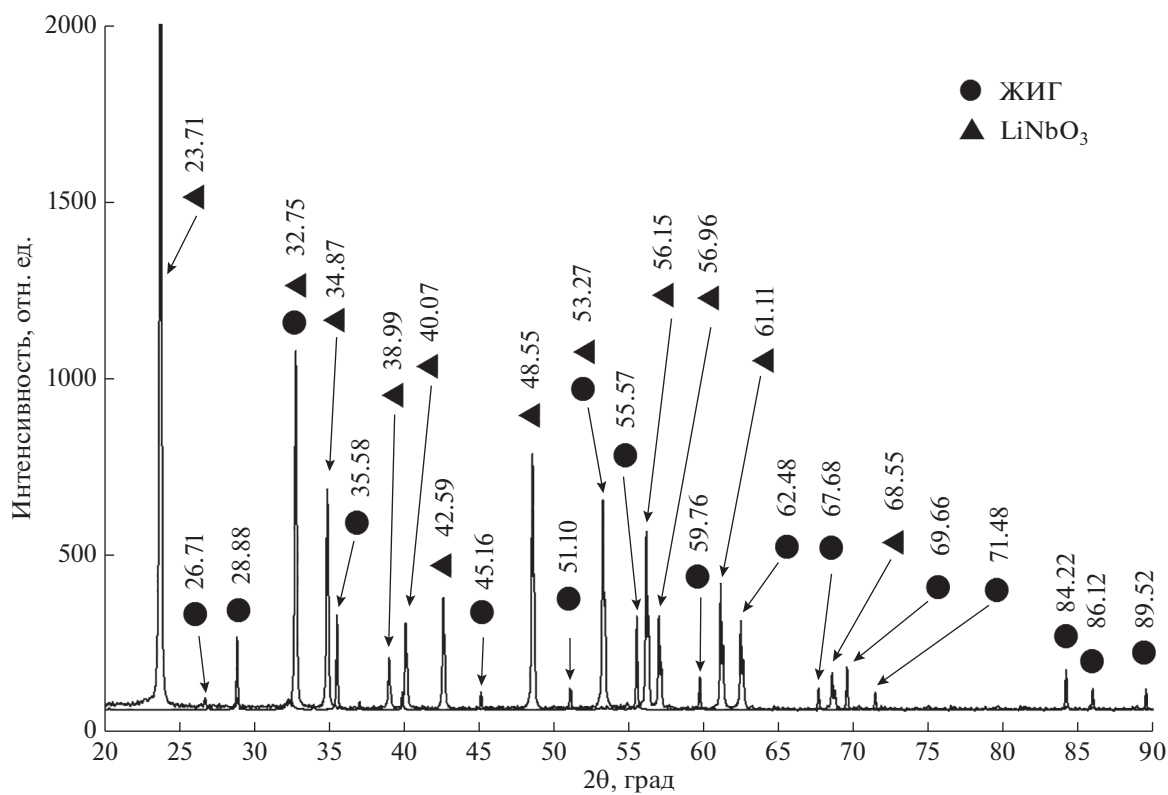


Рис. 4. Рентгенограмма слоя YIG на подложке LiNbO<sub>3</sub> после повторного нанесения и кристаллизации.



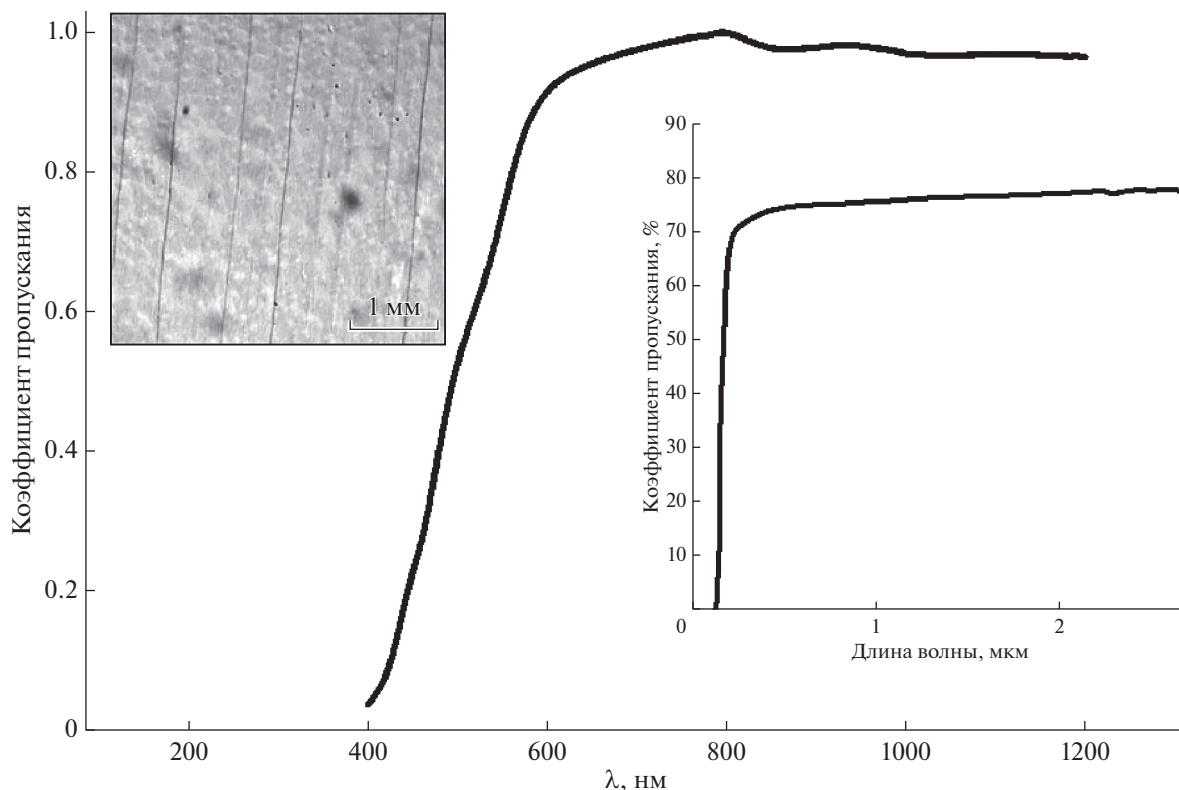


Рис. 5. Спектр оптического пропускания структуры YIG/LiNbO<sub>3</sub>. На вставке слева изображен внешний вид поверхности структуры, справа – спектр пропускания монокристалла ниобата лития LiNbO<sub>3</sub>.

имеют стехиометрический состав Y<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub> и по своей структуре похожи на объемный ЖИГ. Пленки ЖИГ характеризуются узкой петлей гистерезиса с коэрцитивной силой 12 мТл.

Уширение пиков на ФМР (рис. 6б) связано с неоднородностью структуры из-за нескольких этапов синтеза, а также с поликристаллическостью ЖИГ. Другим фактором, влияющим на разрешение линий спектра ФМР, является разброс параметров слоев (в частности толщины) как вдоль поверхности пленки, так и перпендикулярно ей.

Из экспериментально полученного значения резонансной частоты  $F_{in}$  (7.0184 ГГц в резонансном поле 248 мТл или 2480 Э) при продольном подмагничивании ферромагнитного слоя (рис. 6б) была определена эффективная намагниченность  $4\pi M_{eff}$  образца по известной формуле Киттеля [42]:

$$F_{in} = \gamma \sqrt{H(H + 4\pi M_{eff})}, \quad (1)$$

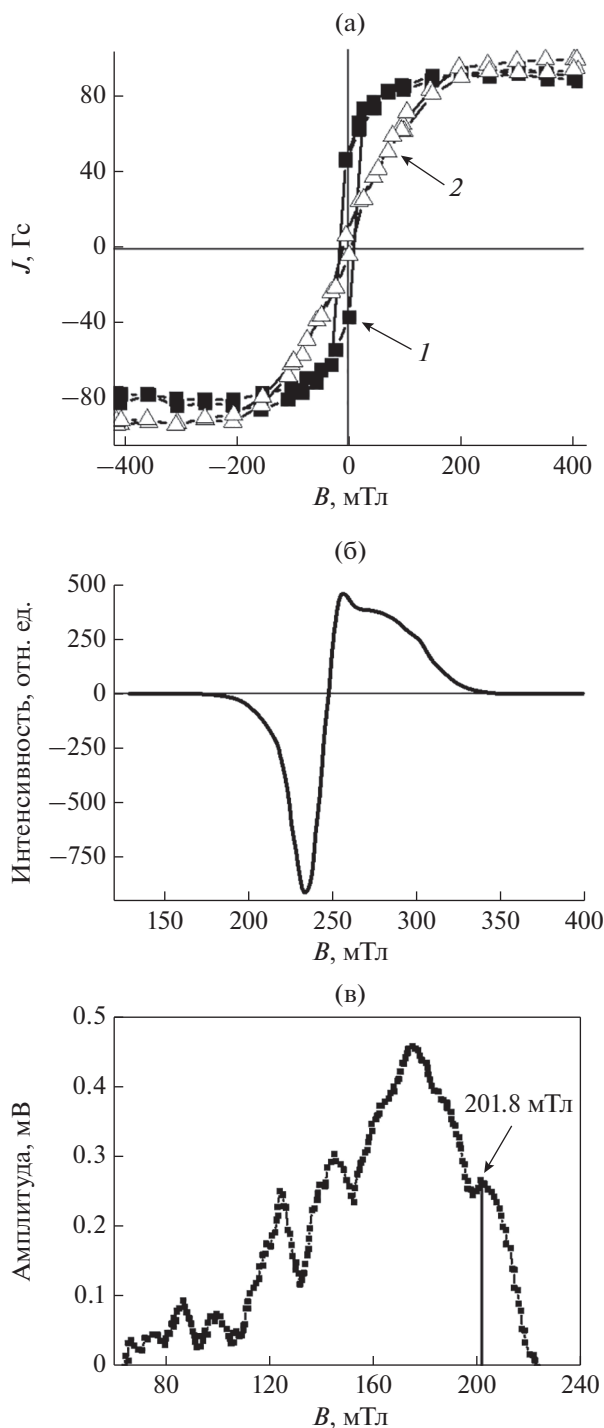
где  $\gamma = 2.83$  ГГц/кЭ (87.9 ГГц/Тл) – гиромагнитное отношение,  $H$  – напряженность внешнего магнитного поля, равная 2996 Э. Далее из выражения

$$4\pi M_{eff} = 4\pi M_s - H_a, \quad (2)$$

где  $4\pi M_s$  – намагниченность насыщения, получено значение поля анизотропии  $H_a$ .

Учитывая, что намагниченность ЖИГ равна 1169 Э, получаем большую отрицательную величину поля анизотропии  $H_a = 1169 - 2996 = -1827$  Э, что свидетельствует о напряженном состоянии слоя ЖИГ с плоскостью легкого намагничивания, лежащей в плоскости магнитного слоя. В следствие несоответствия параметров постоянной решетки ЖИГ и LiNbO<sub>3</sub> можно предположить, что природа анизотропии обусловлена упругими напряжениями.

С ферромагнитным резонансом связано возбуждение магнитоэлектронных спиновых волн [43], частота которых определяется значением приложенного внешнего магнитного поля  $B$  и для феррит-граната находится в диапазоне 1–40 ГГц [36]. При намагничивании тонкопленочного образца в плоскости, перпендикулярно направлению магнитного поля распространяются магнитоэлектронные спиновые поверхностные волны, локализованные на поверхности пленки. В данной структуре наблюдалась стоячая поверхностная спиновая волна (рис. 6в). Начало спектра поверхностных спиновых волн, соответствующее нулевому значению волнового вектора, находится при значении  $B = 201.8$  мТл (5.71 ГГц).



**Рис. 6.** Магнитные свойства структуры YIG/LiNbO<sub>3</sub>: а – магнитопольевые зависимости намагниченности в параллельной (1) и перпендикулярной (2) конфигурации внешнего магнитного поля, б – ФМР монолитной структуры Y<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub>/LiNbO<sub>3</sub>, в – спектр стоячих поверхностных спиновых волн.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что метод ионно-лучевого распыления–осаждения позволяет воспроизводимо фор-

мировать качественные гетероструктуры в виде слоев ЖИГ на неориентированных подложках сегнетоэлектрического монокристалла ниобата лития LiNbO<sub>3</sub>. На основании данных рентгеновских исследований и полученных с помощью АСМ-изображений поверхности можно судить об улучшении качества полученных слоев ЖИГ в результате применения предложенной модели двухэтапного синтеза. Проведенные магнитные исследования показали, что намагниченность насыщения составила 0.7 от соответствующей намагниченности насыщения объемного ЖИГ. Оптические измерения свидетельствуют, что оптическое пропускание полученных структур в максимуме составляет ~0.99 значения соответствующего коэффициента для монокристалла LiNbO<sub>3</sub>. Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что выращенная в данной работе структура по свойствам близка к объемным аналогам и может быть использована в качестве среды для изучения распространения спиновых волн, а также разработки СВЧ-фильтров с узкой полосой пропускания, линий задержки и магнитооптических устройств хранения и обработки информации.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке проектов БРФФИ Ф18Р-086, Ф18Р-087 и грантов РФФИ № 19-08-00643 и 18-29-11026 с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Balinskiy M., Ojha Sh., Chiang H., Ranjbar M., Ross C.A., Khitun A. // *J. Appl. Phys.* 2017. V. 122. P. 123904. <https://doi.org/10.1063/1.4990565>
2. Körner M., Lenz K., Gallardo R.A., Fritzsche M., Mücklich A., Facsko S., Lindner J., Landeros P., Fassbender J. // *Phys. Rev. B.* 2013. V. 88. P. 054405 <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.88.054405>
3. Pirro P., Bracher T., Chumak A.V., Lagel B., Dubs C., Surzhenko O., Gornert P., Leven B., Hillebrands B. // *Appl. Phys. Lett.* 2014. V. 104. P. 012402. <https://doi.org/10.1063/1.4861343>
4. Katsuya Miura, Shin Yabuuchi, Masaki Yamada, Masahiko Ichimura, Bivas Rana, Susumu Ogawa, Hiromasa Takahashi, Yasuhiro Fukuma, Yoshichika Otani // *Sci. Rep.* 2017. V. 7. P. 42511. <https://doi.org/10.1038/srep42511>
5. Klimov A., Tiercelin N., Dusch Y., Giordano S., Mathurin T., Pernod Ph., Preobrazhensky V., Churbanov A., Nikitov S. // *Appl. Phys. Lett.* 2017. V. 110. P. 401. <https://doi.org/10.1063/1.4983717>
6. Dowben P.A., Nikonov D.E., Marshall A., Binek Ch. // *IEEE J. Exploratory Solid-State Computational Devices and Circuits.* 2018. V. 4. P. 80502. <https://doi.org/10.1109/JXCDC.2018.2809640>

7. Behin-Aein B., Salahuddin S., Datta S. // IEEE Trans. 2009. V. NANO-8. 4. P. 505.  
<https://doi.org/10.1109/TNANO.2009.2016657>
8. Roy K., Bandyopadhyay S., Atulasimha J. // Appl. Phys. Lett. 2011. V. 99. P. 063108.  
<https://doi.org/10.1063/1.3624900>
9. Roy K., Bandyopadhyay S., Atulasimha J. // J. Appl. Phys. 2012. V. 112. P. 023914.  
<https://doi.org/10.1063/1.4737792>
10. Junyi Zhai, Shuxiang Dong, Zengping Xing, Jiefang Li, D. Viehland // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 88. P. 062510.  
<https://doi.org/10.1063/1.2337996>
11. Zhongqiang Hu, Xinjun Wang, Tianxiang Nan, Ziyao Zhou, Beihai Ma, Xiaoqin Chen, John G. Jones, Brandon M. Howe, Gail J. Brown, Yuan Gao, Hwaider Lin, Zhiguang Wang, Rongdi Guo, Shuiyuan Chen, Xiaoling Shi, Wei Shi, Hongzhi Sun, David Budil, Ming Liu, Nian X. Sun // Sci. Reports. 2016. V. 6. P. 32408.  
<https://doi.org/10.1038/srep32408>
12. Roman Verba, Mario Carpentieri, Giovanni Finocchio, Vasil Tiberkevich, Andrei Slavin // Sci. Reports. 2016. V. 6. P. 25018.  
<https://doi.org/10.1038/srep25018>
13. Takayuki Nozaki, Yoichi Shiota, Shinji Miwa, Shinichi Murakami, Frédéric Bonell, Shota Ishibashi, Hitoshi Kubota, Kay Yakushiji, Takeshi Saruya, Akio Fukushima, Shinji Yuasa, Teruya Shinjo, Yoshishige Suzuki // Nature Phys. 2012. V. 8. P. 491.  
<https://doi.org/10.1038/nphys2298>
14. Fu Chen, Xian Wang, Yan Nie, Qifan Li, Jun Ouyang, Zekun Feng, Yajie Chen, Vincent G. Harris // Sci. Reports. 2016. V. 6. P. 28206.  
<https://doi.org/10.1038/srep28206>
15. Kanai S., Gajek M., Worledge D.C. // Appl. Phys. Lett. 2014. V. 105. P. 242409.  
<https://doi.org/10.1063/1.4904956>
16. Balinskiy M., Chavez A.C., Barra A. // Sci. Reports. 2018. V. 8. P. 10867.  
<https://doi.org/10.1038/s41598-018-28878-w>
17. Бухараев А.А., Звездин А.К., Пятаков А.П., Фетисов Ю.К. // УФН. 2018. Т. 188. С. 1288.  
<https://doi.org/10.3367/UFNr.2018.01.038279>
18. Stancil D.D., Prabhakar A. Spin Waves. Theory and Applications. N.Y.: Springer, 2009. 332 p.
19. Kabos P., Stalmachov V.S. Magnetostatic Waves and Their Applications. N.Y.: Chapman, 1994. 285 p.
20. Хивинцев Ю.В., Сахаров В.К., Высоцкий С.Л., Филимонов Ю.А., Стогний А.И., Никитов С.А. // ЖТФ. 2018. Т. 88. С. 1060.  
<https://doi.org/10.21883/JTF.2018.07.46178.2448>
21. Stognij A.I., Lutsev L.V., Bursian V.E., Novitskii N.N. // J. Appl. Phys. 2015. V. 118. P. 023905.  
<https://doi.org/10.1063/1.4926475>
22. Stognij A., Lutsev L., Novitskii N., Bespalov A., Golikova O., Ketsko V., Gieniusz R., Maziewski A. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2015. V. 48. P. 485002.  
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/48/48/485002>
23. Гераскин А.А., Стогний А.И., Новицкий Н.Н., Труханов А.В., Беспалов А.В., Голикова О.Л., Береснев Э.Н., Копьева М.А., Кецко В.А. // Журн. неорг. химии. 2014. Т. 59. С. 323.  
<https://doi.org/10.7868/S0044457X14030064>
24. Смирнова М.Н., Гераскин А.А., Стогний А.И., Голикова О.Л., Беспалов А.В., Труханов А.В., Копьева М.А., Береснев Э.Н., Кецко В.А. // Журн. неорг. химии. 2014. Т. 59. С. 993.  
<https://doi.org/10.7868/S0044457X14070290>
25. Movchan B.A., Demchishin A.V. // The Physics of Metals and Metallography. 1969. V. 28. P. 83.
26. Thornton J.A. // J. Vacuum Science & Technology. 1974. V. 11. P. 666.  
<https://doi.org/10.1116/1.1312732>
27. Thornton J.A. // Annual Review of Materials Science. 1977. V. 7. P. 239.  
<https://doi.org/10.1146/annurev.ms.07.080177.001323>
28. Grovenor C.R.M., Hentzell H.T.G., Smith D.A. // Acta Metallurgica. 1984. V. 32. P. 773.  
[https://doi.org/10.1016/0001-6160\(84\)90150-0](https://doi.org/10.1016/0001-6160(84)90150-0)
29. Messier R., Giri A.P., Roy R.A. // J. Vacuum Science & Technology. 1984. V. 2. P. 500.  
<https://doi.org/10.1116/1.572604>
30. Thornton J.A. // J. Vacuum Science & Technology. 1986. V. 6. P. 3059.  
<https://doi.org/10.1116/1.573628>
31. Mahieu S., Ghekiere P., Depla D., De Gryse R. // Thin Solid Films. 2006. V. 515. P. 1229.  
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.06.027>
32. Petrov I., Barna P.B., Hultman L., Greene J.E. // J. Vacuum Science & Technology. 2003. V. 5. P. 117.  
<https://doi.org/10.1116/1.1601610>
33. Смирнова М.Н., Гоева Л.В., Симоненко Н.П., Береснев Э.Н., Копьева М.А., Кецко В.А. // Журн. неорг. химии. 2016. Т. 61. С. 1354.  
<https://doi.org/10.7868/S0044457X16100196>
34. International Centre for Diffraction Data. JCPDS. <http://www.icdd.com/>
35. Sakharov V.K., Khivintsev Y.V., Stognij A.I., Vysotskii S.L., Filimonov Y.A., Beginin E.N., Sadovnikov A.V., Nikitov S.A. // J. Phys.: Conference Series. 2019. V. 1389. P. 12140.  
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/1389/1/012140>
36. Damon R.W., Eshbach J.R. // J. Phys. Chem. Solids. 1961. V. 19. P. 308.  
[https://doi.org/10.1016/0022-3697\(61\)90041-5](https://doi.org/10.1016/0022-3697(61)90041-5)
37. Стогний А.И., Новицкий Н.Н., Шарко С.А., Беспалов А.В., Голикова О.Л., Смирнова М.Н., Кецко В.А. // Неорганические материалы. 2019. Т. 55. № 3. С. 311.  
<https://doi.org/10.1134/S0002337X1903014X>
38. Ющук С.И. // ЖТФ. 1999. Т. 69. № 12. С. 62.  
<https://journals.ioffe.ru/articles/36249>
39. Jakubisova E.L., Visnovsky S., Chang H., Wu M. // Appl. Phys. Lett. 2016. V. 108. P. 082403.  
<https://doi.org/10.1063/1.4942379>
40. Howe V.M., Emori S., Jeon H.M., Oxhol T., Jones J.G., Mahalingam K., Zhuang Y., Sun N.X., Brown G.J. // IEEE Magn. Lett. 2015. V. 6. P. 3500504.  
<https://doi.org/10.1109/LMAG.2015.2449260>

41. *Wilhelm H. Von Aulock, Arnold S. Boxer.* Handbook of Microwave Ferrite Materials. N.Y.: Academic Press, 1965. 78 p.
42. *Sokolov N.S., Fedorov V.V., Korovin A.M., Sutturin S.M., Baranov D.A., Gastev S.V., Krichevitsov B.B., Maksimova K.Yu., Grunin A.I., Bursian V.E., Lutsev L.V.,*
- Tabuchi M.* // J. Appl. Phys. 2016. V. 119. P. 023903. <https://doi.org/10.1063/1.4939678>
43. *Serga A.A., Chumak A.V., Hillebrands B.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2010. V. 43. P. 264002. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/43/26/264002>

## Submicron Iron Garnet Films on Lithium Niobate Substrates Obtained by Ion-Beam Deposition

A. I. Serokurova<sup>1,\*</sup>, S. A. Sharko<sup>1</sup>, E. N. Galenko<sup>2</sup>, V. A. Ketsko<sup>3,\*\*</sup>, M. N. Smirnova<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Scientific-Practical Materials Research Centre of the National Academy of Science of Belarus, Minsk, 220072 Republic of Belarus*

<sup>2</sup>*Mozyr State Pedagogical University named after I.P. Shamyakin, Mozyr, 247760 Republic of Belarus*

<sup>3</sup>*Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia*

\*e-mail: [serokurova@ifttp.bas-net.by](mailto:serokurova@ifttp.bas-net.by)

\*\*e-mail: [ketsko@igic.ras.ru](mailto:ketsko@igic.ras.ru)

In the work, for the first time, iron garnet YIG films of 0.5  $\mu\text{m}$  thick were obtained on non-oriented single-crystal substrates of lithium niobate  $\text{LiNbO}_3$  by the method of ion-beam sputtering–deposition. In this case, the influence of ion beams during the deposition process leads to the strong adhesion of the ferrimagnetic layer to the ferroelectric substrate, due to which the elastic bonding of the components occurs. Using the methods of atomic force microscopy, scanning electron microscopy, and X-ray phase analysis, the surface topology and composition of the samples were studied. Based on optical and magnetic measurements, as well as on the results of the spin waves propagation in ferrite garnet films grown on lithium niobate substrates studies, it is concluded that reproducible formation of high-quality structures by non-epitaxial methods is possible to obtain optically transparent streintronics materials and also to develop microwave electronics materials.

**Keywords:** yttrium iron garnet, ferroelectric substrate, lithium niobate, ion beam planarization, ion beam sputtering–deposition, ferromagnet/ferroelectric interface, spin waves.

УДК 631.41

## СИНХРОТРОННОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ТРАНСФОРМАЦИИ ТОКСИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В СИСТЕМЕ “ПОЧВА–РАСТЕНИЕ” (ОБЗОР)

© 2021 г. В. С. Цицуашвили<sup>а, \*</sup>, Т. М. Минкина<sup>а, \*\*</sup>,  
А. В. Солдатов<sup>б</sup>, Д. Г. Невидомская<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Академия биологии и биотехнологии им. Д.И. Ивановского,  
Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, 344090 Россия

<sup>б</sup>Международный исследовательский институт интеллектуальных материалов,  
Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, 344090 Россия

\*e-mail: viktoria447@yandex.ru

\*\*e-mail: tminkina@mail.ru

Поступила в редакцию 04.12.2020 г.

После доработки 25.01.2021 г.

Принята к публикации 28.01.2021 г.

Для правильной оценки экологического риска загрязнения почвы очень важно установить вид и подвижность поллютантов. В статье приводится обзор литературных источников и раскрывается информация о различных высокотехнологичных методах, в основе которых лежит использование синхротронного излучения, способных выявить основные механизмы, ответственные за подвижность загрязняющих веществ в почве, а также проследить дальнейшее их перемещение по пищевой цепи. Установлено, что некоторые виды растений являются эффективными биоиндикаторами экологического состояния техногенной среды. Обосновывается необходимость комплексной диагностики структуры исследуемых образцов методами синхротронного излучения для исследования видообразования металлов. Дальнейший прогресс в исследовании почв и растений будет достигаться путем использования междисциплинарного подхода, который направлен на развитие научно-исследовательских платформ на молекулярном уровне.

**Ключевые слова:** XRF, XRD, XAFS, Micro-FTIR,  $\mu$ -СТ, XPS, почвенные компоненты, растения, тяжелые металлы, видообразование.

**DOI:** 10.31857/S1028096021070232

### ВВЕДЕНИЕ

Техногенное загрязнение окружающей среды является одной из наиболее серьезных проблем, стоящей перед современным человечеством. До 95% выбрасываемых поллютантов аккумулируется почвой. Загрязнение почв отражается на всей экосистеме. Особый интерес представляют исследования тяжелых металлов (ТМ), их воздействие на компоненты экосистемы. Избыточное накопление ТМ в растениеводческой продукции представляет серьезную угрозу здоровью человека и животных [1–3]. Для оценки экологических рисков, связанных с передвижением ТМ по пищевой цепи, необходимы данные о формах их нахождения в почвах, определяющих миграционную способность и токсичность [4, 5]. Почва способна не только поглощать, но и трансформировать поглощенные ею поллютанты в разнообразные соединения, от которых зависит их биодоступность растениям. В связи с чем, исследования загрязне-

ния почв, ориентированные на получение объективной информации о видообразовании ТМ, являются актуальной междисциплинарной задачей. Для определения состава соединений ТМ широко используются экстракционные методы. Однако действие экстрагентов не является селективным и дает лишь косвенную информацию о связи металлов с разными почвенными компонентами [6–11]. Поскольку почва удерживает ТМ в основном в составе своих органоминеральных соединений, являющиеся носителями сорбционных центров, состав собственных фаз ТМ остается неизвестным. Недостаточно информации о пространственном распределении и видообразовании ТМ в растениях [12], что позволит оценивать экологические риски для здоровья человека.

Для решения подобных амбициозных задач в последнее время все чаще начинают применяться уникальные высокотехнологичные методы, основанные на использовании исследовательской

инфраструктуры мега-класса – синхротронных центров и рентгеновских лазеров на свободных электронах [13]. Следует отметить, что за последние два десятилетия методы, развиваемые в центрах синхротронных исследований, достаточно широко стали применяться для изучения структуры самых широких классов материалов: от идеальных монокристаллов до неупорядоченных аморфных материалов, жидкостей и биологических тканей [14, 15]. Важной тенденцией последних лет становится переход к методикам, позволяющим исследовать характеристики материалов с высоким разрешением в пространстве и/или по времени [16, 17]. Существенный подъем яркости современных источников синхротронного излучения позволяет существенно поднять уровень чувствительности к “следовым” уровням концентрации исследуемых элементов [18].

Настоящая работа содержит обзор применения инструментальных высокотехнологичных методов рентгеновского синхротронного излучения для исследования видообразования ТМ в почвах и растениях.

#### МЕТОД РЕНТГЕНОВСКОГО ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА

Одним из наиболее часто используемых методов для определения относительной концентрации того или иного элемента является метод рентгеновского флуоресцентного анализа (РФА, международный термин – XRF) [19]. Успехи в развитии методов фокусировки рентгеновского излучения позволили существенно продвинуться в развитии метода рентгенофлуоресцентного микроанализа (микро-РФА, международный термин –  $\mu$ -XRF), который позволяет исследовать концентрацию химических элементов с высоким пространственным разрешением вплоть до десятков нанометров.

Рентгенофлуоресцентная спектроскопия с полным отражением (TXRF) – это хорошо зарекомендовавший себя метод анализа микроэлементов в различных образцах, который используется для мониторинга концентрации токсичных элементов в верхних слоях почвы. При использовании TXRF определены концентрации ряда потенциально опасных металлов в почвах (Cr, Ni, Cu, Zn и Pb) и элементов их природного состава (Al, Si, S, Cl, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Rb и Sr) на территории, расположенной вблизи автомагистралей с наибольшим транспортным потоком между крупными городами (г. Сан-Паулу и г. Кампинас в Бразилии). Установлено снижение концентраций Ni, Cu, Zn в почвах при удалении от шоссе [20].

Результаты РФА показали, что элементы, выделяемые батарейками (K, Mn, Fe, Cu, Zn и Pb) и электронными устройствами (Ti, Mn, Fe, Cu, Zn

и Pb), аккумулируются в основном в 10-сантиметровом верхнем слое почвы. Наиболее высокие концентрации зафиксированы для элементов K, Mn и Zn [21].

По сравнению с традиционным методом кислотного разложения, метод  $\mu$ -XRF способен выявить взаимосвязи между элементами в почве, поэтому является полезным инструментом для общей оценки и прогнозирования загрязнения почвы ТМ. Микро-РФА использовался для анализа элементного состава, химических свойств, структуры и двумерного распределения элементов в почвенном образце с высоким содержанием Sb и As [22]. Выявлена тесная связь As с оксидами Fe и Mn.

Метод рентгеновского микрофлуоресцентного анализа позволил установить неоднородное распределение Cu и S в почве, на которой применялись серосодержащие удобрения и обнаружить зависимость распределения данных элементов от различных режимов затопления почв при возделывании риса [23].

Применение микро-РФА для изучения пространственного распределения Pb в тканях двух разных видов растений, таких как рапс (*Brassica napus*) и овсяница тростниковая (*Festuca arundinacea*), позволило добиться значительных успехов в исследованиях фиторемедиации почв. Результаты анализа показали, что рапс извлекает Pb из почвы и перемещает его к листьям более эффективно, чем овсяница тростниковая, выращенная на загрязненной почве, где Pb остается в корне. Кроме того, метод позволил изучить распределение и других элементов, таких как Zn, P, S и Fe [25].

В результате исследования методом РФА впервые получены достоверные данные о содержании 20 элементов в надземных (листья) и подземных (корневище) органах лилейника гибридного (*Heimerocallis hybrida*). Показано, что максимальная концентрация большинства элементов сосредоточена в растениях, произрастающих в импактных зонах. Выявленное высокое содержание в листьях Pb, Zn, Fe, Mn, Cu говорит о том, что лилейник гибридный является эффективным биоиндикатором экологического состояния техногенной среды [26].

Весьма интересным приложением метода  $\mu$ -XRF является изучение пространственного распределения ТМ в органах растений. В частности, было установлено, что Cu преимущественно находится в верхнем слое меристематической ткани кончиков корней и стеблей ивы цельнолистной (*Salix S. Integra*) [27]. Было также показано, что большая часть Cu, поглощаемого растениями, сохраняется в корнях из-за высокого связывания с соединениями клеточной стенки, предотвращая, таким об-



разом, перемещение металла в надземные части растения [28, 29].

Исследования рисовников в Индии, выполненные с применением метода  $\mu$ -XRF [30], показали, что As и другие редокс-чувствительные элементы (такие как Mn и Fe) аккумуляровались в покровных слоях корней риса. Цинк и Ti имели большее сродство с фазами почвенной матрицы – Fe(гидро)оксидами. После уборки риса большая часть As, содержащаяся в корнях, остается в почве. Данные исследования осветили механизмы распределения As на микроуровне “почва–растение” в анаэробных условиях среды.

Для оценки микромасштабных процессов, происходящих на биогеохимических границах раздела между тканями растений, микробными клетками и металлоидами применяются и комплексные методы, например, флуоресцентная *in situ* гибридизация (FISH) с мультэнергетической микро-сфокусированной рентгеновской флуоресцентной микрозондовой визуализацией (ME  $\mu$ -XRF)) [31, 32].

Для получения более детальной информации о трансформации ТМ и их распределении в исследуемом образце почвы спектроскопические методы применяются в комплексе с геохимическими. С использованием данного подхода определена эффективность воздействия биочара на иммобилизацию Pb [33]. Обобщенная информация о возможном применении РФА, а также других методах, основанных на синхротронном излучении, отражена в табл. 1.

## МЕТОД РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ

Рентгеновская дифракция (международный термин – XRD) является еще одним широко распространенным методом исследования структуры почвы [34]. Она позволяет определить атомную структуру кристаллической части почвы (параметры элементарной ячейки, пространственную симметрию, координаты и типы атомов). По положениям атомов в элементарной ячейке кристалла можно рассчитать такие характеристики, как межатомные расстояния, валентные и торсионные углы и др. Метод XRD позволяет определить структуру исследуемого микрокристалла без каких-либо предварительных сведений о его структуре и даже элементном составе. Этим методом можно также оценивать средний размер нанокристаллитов по ширине спектральных особенностей дифракционных максимумов, используя формулу Шеррера [35]. Почвы, как гетерогенные многофазные системы с нанометровыми размерами частиц, содержат зачастую только один широкий рефлекс дифракционных максимумов. Достоинство СИ выражается в возможности получения исключительно тонкого высокоинтен-

сивного и параллельного пучка рентгеновских лучей, что уменьшает гетерогенность материала в исследуемой области почвенного образца. Узкий источник рентгеновского излучения позволяет собрать с одного образца большое количество дифракционных картин. Экспериментальные данные, полученные с помощью XRD, позволили изучить механизм поглощения Cs, Rb, Ba, K отдельными минеральными фазами высокогорных почв [36, 37]. Удалось определить нахождение наночастиц иллита, каолинита, гетита и гематита в почвах в различных по размеру фракциях (<2000, 450–2000, 100–450 и 1–100 нм) [38].

В случае неоднородных по структуре образцов (таких, например, как почва) современное оборудование на станциях в синхротронных центрах позволяет проводить сканирование по поверхности образца с высоким пространственным разрешением и производить картирование дифракционных характеристик (международный термин *micro-X-ray Diffraction* ( $\mu$ -XRD)).

Комбинирование методик, например, совместное использование методов  $\mu$ -XRF и  $\mu$ -XRD позволяет комплексно исследовать микроструктуру почвенных образцов. Удалось показать, что содержащиеся в городских почвах техногенные магнитные частицы обогащены Pb, Cd, Zn, Cu и Cr, которые включены в кристаллическую решетку магнетита/гематита или адсорбируются на поверхности этих минералов [39]. Этот метод позволил определить пространственное распределение Pb, Sb, Cu, Fe и других элементов в почвах стрельбищ, попадающих из сплавов пуль, найденных на полигоне [40]. Рентгеновская микродифракция позволяет идентифицировать минералы без разрушения образца. Метод позволяет определить долю фазовых компонентов, диагностировать количество аморфных и кристаллических фаз, что особенно ценно для антропогенно-трансформированных загрязненных почв [41]. Применяя методы синхротронного излучения в сочетании с рентгеновской дифракцией, сканирующей электронной микроскопией (*scanning electron microscope* – SEM) и химическим анализом, удалось показать, что кварц, доломит и минерал уэдделлит (оксалат кальция) осаждаются в корнях, стеблях и листьях бессмертника итальянского (*Helichrysum microphyllum* subsp.). Также отмечено, что Zn, Pb и Cd являются наиболее распространенными металлами в почве, причем высокие концентрации Zn в ризосфере вызывают повреждение корней в результате окислительных реакций [42]. На примере изучения высоко загрязненных Technosol импактной зоны воздействия химического завода данные SEM–EDX подтвердили, что преобладающая форма Zn с S представлена вюртцитом, а Cu наблюдается только в связи с глинистыми агрегатами [43].

**Таблица 1.** Применение методов синхротронного излучения для изучения воздействия химических элементов на компоненты природной среды

Метод исследования	Объект исследования	Элемент, минерал	Ссылка на источник
TXRF	Почва	Cr, Ni, Cu, Zn и Pb	[20]
XRF	Почва	K, Mn, Fe, Cu, Zn и Pb, Ti	[21]
μ-XRF	Почва	As, Fe, Mn	[22]
μ-XRF	Почва	Cu, S	[23]
μ-XRF	Растение	Pb, Zn, P, S и Fe	[25]
XRF	Растение	Pb, Zn, Fe, Mn, Cu	[26]
μ-XRF	Растение, почва	Cu	[27]
XRF, XAS	Почва	Zn	[85]
XRF	Растение	Cu	[28]
XRF	Растение	Cu, Cd, Zn	[29]
XRF, XRD, EXAFS	Почва	Zn	[45]
μ-XRF	Почва, растение	As, Mn, Fe, Ti	[30]
FISH, ME μ-XRF	Растения, почвенные бактерии	As, Fe	[31]
FISH, ME μ-XRF	Растения, микориза	Cr	[32]
μ-XRF, XAFS, SEM, EDX	Биочар	Pb	[33]
XRD	Почва	Наночастицы иллита, каолинита, гетита и гематита	[38]
XRD	Почва	Cs, Rb, Ba, K/каолинит, кварц, иллит	[37]
XRD	Ризосфера, растение	Zn, Fe	[36]
μ-XRF, μ-XRD	Почва	Pb, Cd, Zn, Cu и Cr	[39]
μ-XRF, μ-XRD	Почва	Pb, Sb, Cu, Fe	[40]
XRD, SEM	Растения, кварц, доломит, уэдделлит	Zn, Pb и Cd	[42]
XAS, XRD, SEM-EDX	Почва	Cu, Zn	[43]
TEM-EDX	Растение	Наночастицы CuO	[44]
XAFS, XRD	Почва, монтмориллонит	Zn, Cu	[58]
XANES	Почва	Cu	[59]
XANES	Растения	Hg	[85]
XANES, EXAFS	Почва	Pb	[60]
XANES, XRF	Почва	Co, Cr, Cu, Mn, Ti, Zn, As	[61]
XANES, XRF	Почва, ТМЧ	Fe, Co, Cr и Pb	[62]
XRF, XANES	Почва	Pb	[63]
XRF, XANES	Биопленки	Cr	[64]
XRF, XANES	Почва	Cu, Ni, Zn	[65]
EXAFS, XRF, CMXRFI	Биочар	Hg, S, Cu, Fe, Mn и Zn	[66]
XANES	Растение	Наночастицы CuO	[67]
STXM, XANES, μ-XRF	Растение, ризосфера	Cu	[68]
XRF, XANES, STXM	Растение	Fe	[69]
XANES, STXM	Растение	Pb	[70]
SR-FTIR, μ-XRF	Почва	Cu	[74]
micro-FTIR	Почвенная микрофлора	Cd	[77]
μ-CT, μ-XRF, μ-XRD	Почва	Радионуклиды, металлы	[79]
SR-μ-CT, SEM-EDS	Почва	Fe, Ni, Cu, Zn, Pb, Mn	[80]
μ-CT, μ-XRF	Почва, растения	Fe, Mn, Cu, Pb и Zn	[81]
XPS	Почва, горные породы	Cs	[83]



скопии рентгеновского поглощения XANES и  $\mu$ -XRF позволила диагностировать видообразование Cu содержащих соединений и оценить распределение и концентрацию Cu внутри корня растений риса (*Oryza sativa* L.). На клеточном уровне была показана транслокация Cu в форме CuO и Cu-цитратов из ризосферы в корень растения с аккумуляцией в эпидермисе и коре корня. Соединения Cu постепенно достигают и эндодермы через верхушечную наиболее плохо сформированную часть корня и боковые придаточные корни и далее распространяются в другие части растения [68].

Методы XRF и XANES, дополненные анализом с применением просвечивающей рентгеновской микроскопии, демонстрируют неоднородное распределение Fe в эпидермисе корней отдельных видов водно-болотных растений (*Phragmites australis*, *Typha latifolia* и *Spartina alterniflora*) и трехвалентное нахождение Fe ( $Fe^{3+}$ ) в корневой системе [69].

Результаты XANES совместно с электронной просвечивающей микроскопией, масс-спектрометрией показали, что Pb сосредоточен в клеточной стенке, межклеточном пространстве и плазматических мембранах капусты китайской (*Brassica chinensis* L.). Около 71% Pb локализовалось на клеточной стенке в растворимой фракции. Свинец блокируется клеточными стенками в виде отложений пироморфита и карбоната Pb и разделяется вакуолями, которые играют важную роль в детоксикации клеток [70].

#### МЕТОД ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ С ПРЕОБРАЗОВАНИЕМ ФУРЬЕ MICRO-FTIR (SPECTROMICROSCOPY)

Инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье (Fourier transform infrared spectroscopy – FTIR) может предоставить фундаментальную информацию о молекулярной структуре органических и неорганических компонентов почвы и является в настоящее время одним из наиболее универсальных аналитических методов неразрушающего диагностирования материалов. Механизм, лежащий в основе метода FTIR, связан с переходами между квантованными состояниями колебательной энергии. Энергия пиков ИК-поглощения определяется энергетической структурой входящих в состав исследуемого образца молекул [71]. В частности, отдельные химические группы проявляют себя в спектре определенным образом и, анализируя их характерные частоты колебаний, можно как по отпечатку пальца изучать составляющие исследуемого образца почв. Благодаря достаточно высокой интенсивности инфракрасного потока на источниках синхротронного излучения удается проводить FTIR кар-

тирование образца, исследуя с высоким пространственным разрешением поверхностное распределение характерных колебательных частот [72]. Соответствующий метод получил название micro-FTIR.

Исследования с помощью картирования SR-FTIR (Synchrotron-radiation-based FTIR), дополненные методом микро-РФА, показали неоднородное распределение металла, глинистых минералов и органических функциональных групп в микромасштабе [75, 76]. Внутриводородные связи в минералах (clay-OH minerals) и связи Si-O-металл (Si-O-metal) были более распространены в почвах Ferralic Cambisol, чем в почвах Typic Haapludoll [77]. Понимание характеристик связывания металла с различными функциональными группами в растворенном в почве органическом веществе (ПОВ) важно для изучения токсичности и биодоступности элемента в окружающей среде.

Метод micro-FTIR также успешно использовался для изучения почвенной микрофлоры. Исследования показали слабую взаимосвязь между функциональными группами (O-H и C-H) после вермикомпостирования, делая вывод о том, что активность дождевых червей или связанных с ними бактерий влияет на адсорбционные центры и биодоступность ТМ [78].

#### МЕТОД РЕНТГЕНОВСКОЙ КОМПЬЮТЕРНОЙ МИКРОТОМОГРАФИИ

Рентгеновская компьютерная микротомография (международный термин X-ray computed microtomography –  $\mu$ -СТ) с использованием синхротронного излучения позволяет получать трехмерные изображения материалов с весьма высоким пространственным разрешением (порядка сотен нанометров) [79].

Объединив информацию, полученную с помощью рентгеновского поглощения  $\mu$ -СТ, а также других методов СИ ( $\mu$ -XRF и  $\mu$ -XRD), как в двух-, так и в трехмерном (томографическом) режиме, удалось показать неоднородное распределение радионуклидов и металлов как в образцах почвы, так и в отдельных агрегатах, обогащенных Тм, а также различные уровни концентрации элементов [80].

Методы SR- $\mu$ -СТ и SEM-EDS выявили внутреннюю микроструктуру Fe-Mn конкреций и геохимическую миграцию ТМ в почвенной системе. В конкрециях наблюдалось четкое разделение ТМ между фазами оксидов Mn и Fe, что указывает на то, что Pb в основном присутствует в оксидах Fe, а Ni, Cu и Zn в основном связаны с фазами оксидов Mn [81].

Измерение структуры корня методом  $\mu$ -СТ показало, что в эпидермисе тростника обыкно-

венного (*Phragmites australis*) и рогоза широколистного (*Typha latifolia*), произрастающих на городской заброшенной территории с различным уровнем загрязнения почв, появилось вещество с высоким ослаблением рентгеновского излучения [82]. Дополнить исследование позволило измерение  $\mu$ -XRF, которое показало, что концентрации и распределение металлов (Fe, Mn, Cu, Pb и Zn) в поперечном сечении корня между эпидермисом и тканью сосудов статистически различались. Значительные корреляции были обнаружены между концентрациями металлов (Cu, Mn, Pb и Zn) и железа в эпидермисе, что означает, что металлы поглощаются оксидами Fe.

### МЕТОД РЕНТГЕНОВСКОЙ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (международный термин X-ray photoelectron spectroscopy – XPS) позволяет получить информацию, аналогичную при использовании метода XRF, но с поверхностных слоев образца, а также определять концентрацию и зарядовое состояние того или иного химического элемента (начиная с бора и более тяжелые) [83].

Чтобы определить химическое состояние радиоактивного Cs, сорбированного в различных компонентах природной среды, таких как почва и горные породы (ил, песок и др.), были измерены рентгеновские фотоэлектронные спектры Cs, адсорбированного на  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , которые являются основными элементами этих природных тел [84]. Несмотря на чрезвычайно малое количество атомов в радиоактивном цезии ( $^{134}\text{Cs}$  или  $^{137}\text{Cs}$ ), методом XPS удалось продемонстрировать, что Cs адсорбируется за счет слабой силы Ван-дер-Ваальса, а также определить тип связи Cs с поверхностью  $\text{SiO}_2$ .

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

До сих пор существует постоянный приток ТМ и других загрязняющих веществ в биосферу со стороны естественных и антропогенных источников. Некоторые химические и биологические процессы могут эффективно изолировать ТМ из биосферы, а некоторые вызывают их освобождение или преобразовывают в различные формы, которые могут быть в большей или меньшей степени биодоступны и токсичны для живых организмов. Особенности протекания сложных процессов взаимодействия поллютантов с почвенными компонентами необходимо рассматривать на молекулярном уровне, так как это позволит детально моделировать и в дальнейшем контролировать циклы элементов в почвах и растениях.

На современном этапе использование высокотехнологичных методов синхротронного излучения позволяет изучить состав твердой фазы в микрообъеме, состояние окисления элементов с переменной валентностью, распределение ТМ и металлоидов в ненарушенных почвенных и растительных образцах и видообразование ТМ с фазами-носителями. Применение комплексного подхода, базирующегося на использовании методов рентгеновской спектроскопии поглощения в сочетании с химическими методами, позволяет получить новые знания о взаимодействии адсорбционных центров минералов и органических компонентов в почве с ТМ. В дальнейшем способствует прогрессивному развитию физиологии растений и почвоведения в направлении исследования биологических и химических процессов на молекулярном уровне. В связи с усовершенствованием источников синхротронного излучения (увеличении яркости генерируемого пучка, степени пространственной и временной когерентности, диапазона доступных энергий) расширяются возможности каждого из рассмотренных методов, позволяя всесторонне изучить и получить новые данные об объекте исследования.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ 20-14-00317.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Seth C.S. // The Botanical Review. 2012. V.78. № 1. P. 32. <https://doi.org/10.1007/s12229-011-9092-x>
2. Roy M., McDonald L. M. // Land Degradation & Development. 2015. V. 26. № 8. P. 785. <https://doi.org/10.1002/LDR.2237>
3. Abel S., Nehls T., Mekiffer B., Wessolek G. // J. Soils Sediments. 2015. V. 15. P. 1771. <https://doi.org/10.1002/LDR.2237>
4. Formentini T.A., Mallmann F.J.K., Pinheiro A., Fernandes C.V.S., Bender M.A., da Veiga M., dos Santos D.R., Doelsch E. // Science of The Total Environment. 2015. V. 536. P. 831. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.07.110>
5. Водяницкий Ю.Н. Загрязнение почв тяжелыми металлами и металлоидами. М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2017. 191 с.
6. Minkina T.M., Soldatov A.V., Motuzova G.V., Podkovyrina Y.S., Nevidomskaya D.G. // Doklady Earth Sciences. 2013. V. 449. № 2. P. 418. <https://doi.org/10.1134/S1028334X13040132>
7. Minkina T.M., Soldatov A.V., Motuzova G.V., Podkovyrina Y.S., Nevidomskaya D.G. // J. Geochemical Exploration. 2014. V. 144. P. 306. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2014.03.013>
8. Minkina T.M., Pinskii D.L., Bauer T.V., Nevidomskaya D.G., Mandzhieva S.S., Sushkova S.N. // J. Geo-

- chemical Exploration. 2017. V. 174. P. 107.  
<https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2016.06.002>
9. *Minkina T.M., Nevidomskaya D.G., Shuvaeva V.A., Soldatov A.V., Tsitsuashvili V.S., Zubavichus Y.V., Rajput V.D., Burachevskaya M.V.* // J. Geochemical Exploration. 2018. V. 184. P. 365.  
<https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2016.10.007>
  10. *Minkina T., Nevidomskaya D., Bauer T., Linnik V.G., Shuvaeva V., Mandzhieva S., Soldatov A., Zubavichus Y., Trigub A.* // Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis. 2018b. V.19. № 2. P. 101.  
<https://doi.org/10.1144/geochem2017-106>
  11. *Minkina T., Nevidomskaya D., Bauer T., Shuvaeva V., Soldatov A., Mandzhieva S., Zubavichus Y., Trigub A.* // Science of the Total Environment. 2018. V. 634. P. 1165.  
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.118>
  12. *DalCorso G., Manara A., Furini A.* // Metallomics. 2013. T. 5. № 9. P. 1117–1132.  
<https://doi.org/10.1039/c3mt00038a>
  13. *Singh B., Grafe M.* Synchrotron-Based Techniques in Soils and Sediment. Elsevier Science, 2010. P. 480.  
<https://doi.org/10.1016/c2009-0-01719-x>
  14. *Фетисов Г.В.* Синхротронное излучение. Методы исследования структуры веществ. М.: Изд-во Физматлит, 2007. 672 с.
  15. *Willmott P.* An Introduction to Synchrotron Radiation: Techniques and Applications. John Wiley & Sons, 2019. P. 504.
  16. *Mobilio S., Boscherini F., Meneghini C.* Synchrotron Radiation: Basics, Methods and Applications. Springer, 2015. P. 799.  
<https://doi.org/10.1007/978-3-642-55315-8>
  17. *Зубавичус Я.В., Словохотов Ю.Л.* // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 5. С. 429.
  18. *Jaeschke E., Khan S., Schneider J.R., Hastings J.B.* Synchrotron Light Sources and Free-Electron Lasers: Accelerator Physics, Instrumentation and Science Applications. Springer, 2016. P. 1840.
  19. *Majumdar S., Peralta-Videa J.R., Castillo-Michel H., Hong J., Rico C.M., Gardea-Torresdey J.L.* // Analytica Chimica Acta. 2012. V. 755. P. 1. Doi  
<https://doi.org/10.1016/j.aca.2012.09.050>
  20. *Canteras, F.B., Oliveira, B.F.F., Moreira, S.* // Environmental Science and Pollution Research. 2019. V. 26. № 20. P. 20839.  
<https://doi.org/10.1007/s11356-019-05425-2>
  21. *Rodrigues dos Santos, F., de Almeida, E., da Cunha Kemerich, P.D., Melquiades, F.L.* // X-Ray Spectrometry. 2017. V. 46. № 6. P. 512.  
<https://doi.org/10.1002/xrs.2784>
  22. *Fan J.-X., Wang Y.-J., Cui X.-D., Fan T.-T., Zhou D.-M.* // J. Ecology and Rural Environment. 2013. V. 29. № 3. P. 375.
  23. *Zhu S., Yang J., Sun L., Shi J.* // J. Zhejiang University, Science Edition. 2014. V. 41. № 3. P. 331.  
<https://doi.org/10.3785/j.issn.1008-9497.2014.03.019>
  24. *Wynn P.M., Fairchild I.J., Spötl C., Hartland A., Matthey D., Fayard B., Cotte M.* // Environmental Chemistry. 2014. V. 11. № 1. P. 28.  
<https://doi.org/10.1071/EN13082>
  25. *Mera M.F., Rubio M., Pérez C.A., Cazón S., Merlo M., Muñoz S.E.* // Radiation Physics and Chemistry. 2019. V. 154. P. 69.  
<https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2018.05.001>
  26. *Sedelnikova L.L.* // Ecology and Industry of Russia. 2019. V. 23. № 5. P. 62.  
<https://doi.org/10.18412/1816-0395-2019-05-62-66>
  27. *Cao Y., Ma C., Zhang J., Wang S., White J.C., Chen G., Xing B.* // Environmental Pollution. 2019. V. 246. P. 980.  
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.12.025>
  28. *Lu L., Xie R., Liu T., Wang H., Hou D., Du Y., He Z., Yang X., Sun H., Tian S.* // Chemosphere. 2017. V. 175. P. 356.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.02.082>
  29. *Li Z., Wu L., Hu P., Luo Y., Christie P.* // J. Hazardous Materials. 2013. V. 261. P. 332.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.07.050>
  30. *Kramar U., Norra S., Berner Z., Kiczka M., Chandrasekharan D.* // Applied Geochemistry. 2017. V. 77. P. 4.  
<https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.11.006>
  31. *Honeker L.K., Root R.A., Chorover J., Maier R.M.* // J. Microbiological Methods. 2016. V. 131. P. 23.  
<https://doi.org/10.1016/j.mimet.2016.09.018>
  32. *Wu S., Zhang X., Chen B., Wu Z., Li T., Hu Y., Sun Y., Wang Y.* // Environmental and Experimental Botany. 2016. V. 122. P. 10.  
<https://doi.org/10.1016/j.envexpbot.2015.08.006>
  33. *Li J., Wang S.-L., Zheng L., Chen D., Wu Z., Xie Y., Wu W., Niazi N.K., Ok Y.S., Rinklebe J., Wang H.* // Geoderma. 2019. V. 350. P. 52.  
<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2019.05.008>
  34. *Zhou Xiang, Liu D., Bu H., Deng L., Liu H., Yuan P., Du P., Song H.* // Solid Earth Sciences. 2018. V. 3. P. 16.  
<https://doi.org/10.1016/j.SESCI.2017.12.002>
  35. *Scherrer P.* Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse. 1918. V. 2. P. 98.
  36. *Fancello D., Scalco J., Medas D., Rodeghero E., Martucci A., Meneghini C., De Giudici G.* // International J. Environmental Research and Public Health. 2019. V. 16. № 11. 1976.  
<https://doi.org/10.3390/ijerph16111976>
  37. *Zaunbrecher L.K., Elliott W.C., Wampler J.M., Perdrial N., Kaplan D.I.* // Environmental Science and Technology. 2015. V. 49. № 7. P. 4226.  
<https://doi.org/10.1021/es5054682>
  38. *Tsao T., Chen Y., Sheu H., Tzou Y., Chou Y., Wang M.* // Applied Clay Science. 2013. V. 85. № 1. P. 1.  
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.09.005>
  39. *Lu S., Yu X., Chen Y.* // Science of the Total Environment. 2016. V. 543. P. 239.  
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.11.046>
  40. *Mera M.F., Rubio M., Pérez C.A., Galván V., Germanier A.* // Microchemical J. 2015. V. 119. P. 114.  
<https://doi.org/10.1016/j.microc.2014.11.010>
  41. *Водяницкий Ю.Н., Ладонин Д.В., Савичев А.Т.* // Загрязнение почв тяжелыми металлами. Москва: Типография Россельхозакадемии, 2012. С. 304.
  42. *Boi M.E., Medas D., Aquilanti G., Bacchetta G., Birarda G., Cappai G., Carlomagno I., Casu M.A., Gianoncelli A.,*



- Meneghini C., Piredda M., Podda F., Porceddu M., Rimondi V., Vaccari L., De Giudici G.* // Minerals. 2020. V. 10. № 3. 259.  
<https://doi.org/10.3390/min10030259>
43. *Nevidomskaya D.G., Minkina T.M., Soldatov A.V., Bauer T.V., Shuvaeva V.A., Zubavichus Y.V., Trigub A.L., Mandzhieva S.S., Dorovatovskii P.V., Popov Y.V.* // Environmental Geochemistry and Health. 2020.  
<https://doi.org/10.1007/s10653-020-00693-1>
44. *Fedorenko A.G., Minkina T.M., Chernikova N.P., Fedorenko G.M., Mandzhieva S.S., Rajput V.D., Burachevskaya M.V., Chaplygin V.A., Bauer T.V., Sushkova S.N., Soldatov A.V.* // Environmental Geochemistry and Health. 2020.  
<https://doi.org/10.1007/s10653-020-00530-5>
45. *Manceau A., Marcus M.A., Tamura N., Proux O., Geoffroy N., Lanson B.* // Geochim Cosmochim Acta. 2004. V. 68. P. 2467.  
<https://doi.org/10.1016/j.gca.2003.11.021>
46. *Manceau A., Marcus M.A., Tamura N.* // Applications of Synchrotron Radiation in Low-Temperature Geochemistry and Environmental Science. Reviews in Mineralogy and Geochemistry. 2002. V. 49. P. 341.  
<https://doi.org/10.2138/gsrmg.49.1.341>
47. *Pongrac P., Serra T.S., Castillo-Michel H., Vogel-Mikuš K., Arčon I., Kelemen M., Jenčič B., Kavčič A., Villafort Carvalho M.T., Aarts M.G.M.* // Metallomics. 2018. V. 10. № 11. P. 1576.  
<https://doi.org/10.1039/c8mt00149a>
48. *Calvin S.* // XAFS for Everyone. CRC Press, 2013. P. 457.  
<https://doi.org/10.1201/b14843>
49. *Iwasawa Y., Asakura K., Tada M.* XAFS Techniques for Catalysts, Nanomaterials, and Surfaces. Springer, 2017. 150 p.  
<https://doi.org/10.1007/978-3-319-43866-5>
50. *Evans J.* X-Ray Absorption Spectroscopy for the Chemical and Materials Sciences. John Wiley & Sons Ltd., 2018.
51. *Mastelaro V.R., Zanutto E.D.* // Materials. 2018. V. 11. № 2. P. 204.  
<https://doi.org/10.3390/ma11020204>
52. *Bunker G.* Introduction to XAFS: A Practical Guide to X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy. Cambridge University Press, 2010.  
<https://doi.org/10.1017/cbo9780511809194>
53. *Кравцова А.Н., Гуда Л.В., Положенцев О.Е., Панкин И.А., Солдатов А.В.* // Журн. структурной химии. 2018. Т. 59. С. 1749.
54. *Della Longa S., Pin S., Cortès R., Soldatov A.V., Alpert B.* // Biophysical J. 1998. V. 75. № 6. P. 3154.  
[https://doi.org/10.1016/S0006-3495\(98\)77757-4](https://doi.org/10.1016/S0006-3495(98)77757-4)
55. *Smolentsev G., Soldatov A.* // J. Synchrotron Radiation. 2006. V. 13. P. 19.  
<https://doi.org/10.1107/S0909049505038975>
56. *Martini A., Guda S.A., Guda A.A., Smolentsev G., Algasov A., Usoltsev O., Soldatov M.A., Bugaev A., Rusalev Yu., Lamberti C., Soldatov A.V.* // Computer Physics Communications. 2019. V. 250. P. 107064.  
<https://doi.org/10.1016/j.cpc.2019.107064>
57. *Guda A.A., Guda S.A., Martini A., Bugaev A.L., Soldatov M.A., Soldatov A.V., Lamberti C.* // Radiation Physics and Chemistry. 2019. V. 175. P. 108430.  
<https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2019.108430>
58. *Bauer T.V., Pinski D.L., Minkina T.M., Shuvaeva V.A., Soldatov A.V., Mandzhieva S.S., Tsitsuashvili V.S., Nevidomskaya, D.G., Semenov I.N.* // Environmental Geochemistry and Health. 2020.  
<https://doi.org/10.1007/s10653-020-00773-2>
59. *Minkina T., Nevidomskaya D., Burachevskaya M., Bauer T., Shuvaeva V., Soldatov A., Mandzhieva S., Zubavichus Y.* // Applied Geochemistry. 2019. V. 102. P. 55.  
<https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2019.01.005>
60. *Nevidomskaya D.G., Minkina T.M., Soldatov A.V., Shuvaeva V.A., Zubavichus Y.V., Podkovyrina Y.S.* // J. Soils and Sediments. 2016. V. 16. № 4. P. 1183.  
<https://doi.org/10.1007/s11368-015-1198-z>
61. *Yu X., Wang Y., Lu S.* // J. Hazardous Materials. 2020. V. 382. 121114.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121114>
62. *Yu X., Lu S.* // Environmental Pollution. 2016. V. 219. P. 19.  
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.09.053>
63. *Sun X.-Y., Liu J., Luo L.-Q.* // Huanjing Kexue. Environmental Science. 2018. V. 39. № 8. P. 3835.  
<https://doi.org/10.13227/j.hjcx.201712146>
64. *Long D., Zou L., Hashmi M.Z., Cai K., Tang X., Chen G., Shi J.* // Chemical Engineering J. 2015. V. 280. P. 763.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.06.013>
65. *Mamindy-Pajany Y., Sayen S., Mosselmans J.F.W., Guillon E.* // Environmental Science and Technology. 2014. V. 48. № 13. P. 7237.  
<https://doi.org/10.1021/es5005522>
66. *Liu P., Ptacek C.J., Blowes D.W., Finckel Y.Z.* // Science of the Total Environment. 2019. V. 662. P. 915.  
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.01.148>
67. *Dimkpa C.O., McLean J.E., Latta D.E., Manangón E., Britt D.W., Johnson W.P., Boyanov M.I., Anderson A.J.* // J Nanopart Res. 2012. V. 14. P. 1125.  
<https://doi.org/10.1007/s11051-012-1125-9>
68. *Peng C., Duan D., Xu C., Chen Y., Sun L., Zhang H., Yuan X., Zheng L., Yang Y., Yang J., Zhen X., Chen Y., Shi J.* // Environmental Pollution. 2015. V. 197. P. 99.  
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2014.12.008>
69. *Feng H., Zhang W., Wang J.-J., Qian Y., Gallagher F.J., Yu L., Liu W., Liu H., Li Y., Mahajan M.D., Wang J., Eng C., Jones K.W., Liu C.-J., Tappero R. A.* Submicroscale investigation of Fe plaque distribution in a selected wetland plant root epidermis, in Trace Metals: Evolution, Environmental and Ecological Significance / Ed. McCarthy M. Nova, 2017. P. 57.
70. *Sun J., Luo L.* // J. Agricultural and Food Chemistry. 2018. V. 66. № 26. P. 6675.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jafc.7b03605>
71. *Miller L.M., Dumas P.* Infrared Spectroscopy using Synchrotron Radiation, in Encyclopedia of Biophysics / Ed. Roberts G.C.K. Springer, 2013. P. 1106.  
[https://doi.org/10.1007/978-3-642-16712-6\\_128](https://doi.org/10.1007/978-3-642-16712-6_128)
72. *Chen Y., Zou C., Mastalerz M., Hu S., Gasaway C., Tao X.* // Int. J. Mol. Sci. 2015. V. 16. P. 30223.  
<https://doi.org/10.3390/ijms161226227>
73. *Shen Y.-T.* // Guang Pu Xue Yu Guang Pu Fen Xi / Spectroscopy and Spectral Analysis. 2014. V. 34. № 3.

- P. 818.  
[https://doi.org/10.3964/j.issn.1000-0593\(2014\)03-0818-05](https://doi.org/10.3964/j.issn.1000-0593(2014)03-0818-05)
74. Sun F., Polizzotto M.L., Guan D., Wu J., Shen Q., Ran W., Wang B., Yu G. // *J. Hazardous Materials*. 2017. V. 326. P. 18.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.12.019>
75. Sun F., Li Y., Wang X., Chi Z., Yu G. // *Environmental Pollution*. 2017. V. 223. P. 457.  
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.01.046>
76. Xiao J., Wen Y., Yu G., Dou S. // *Soil Science Society of America J.* 2018. V. 82. № 6. P. 1583.  
<https://doi.org/10.2136/sssaj2018.05.0211>
77. Sun F.-S., Yu G.-H., Ning J.-Y., Zhu X.-D., Goodman B.A., Wu J. // *Bioresource Technology*. 2020. V. 312. In press.  
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123635>
78. Wu S.C., Xiao T.Q., Withers P.J. // *Engineering Fracture Mechanics*. 2017. V. 182. P. 127.  
<https://doi.org/10.1016/J.ENGFRACMECH.2017.07.027>
79. Cagno S., Lind O.C., Popic J.M., Skipperud L., De Nolf W., Nuyts G., Vanmeert F., Jaroszewicz J., Janssens K., Salbu B. // *J. Environmental Radioactivity*. 2020. V. 219.  
<https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2020.106273>
80. Yu X., Lu S. // *J. Soils and Sediments*. 2016. V. 16. № 2. P. 621.  
<https://doi.org/10.1007/s11368-015-1212-5>
81. Feng H., Qian Y., Gallagher F.J., Zhang W., Yu L., Liu C., Jones K.W., Tappero R. // *J. Environmental Sciences (China)*. 2016. V. 41. P. 172.  
<https://doi.org/10.1016/j.jes.2015.07.015>
82. Paul van der Heide. *X-ray Photoelectron Spectroscopy: An introduction to Principles and Practices*. John Wiley & Sons, 2011. 100 p
83. Baba Y., Shimoyama I., Hirao N., Izumi T. // *e-J. Surface Science and Nanotechnology*. 2015. V. 13. P. 417.  
<https://doi.org/10.1380/ejsnt.2015.417>
84. Minkina T., Nevidomskaya D., Shuvaeva V., Bauer T., Soldatov A., Mandzhieva S., Trigub A., Zubavichus Y., Ghazaryan K. // *Applied Geochemistry*. 2019. V. 104. P. 168.  
<https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2019.03.021>
85. Manceau A., Wang J., Rovezzi M., Glatzel P., Feng X. // *Environmental Science and Technology*. 2018. V. 52. № 7. P. 3935.  
<https://doi.org/10.1021/acs.est.7b05452>

## Synchrotron Radiation for the Study of Toxic Elements Transformation in the Soil–Plant System (Review)

V. S. Tsitsuashvili<sup>1</sup>\*, T. M. Minkina<sup>1</sup>\*\*, A. V. Soldatov<sup>2</sup>, D. G. Nevidomskaya<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Academy of Biology and Biotechnologies, Southern Federal University, Rostov-on-Don, 344090 Russia*

<sup>2</sup>*The Smart Materials Research Institute, Southern Federal University, Rostov-on-Don, 344090 Russia*

\*e-mail: viktoria447@yandex.ru

\*\*e-mail: tminkina@mail.ru

For a correct assessment of the environmental risk of soil pollution, it is very important to establish the type and mobility of pollutants. The article provides an overview of the literature and discloses information on various high-tech methods based on the use of synchrotron radiation, capable of identifying the main mechanisms responsible for the mobility of trace elements of pollutants in the soil, as well as tracing their further transfer along the food chain. It has been found that some plant species are effective bioindicators of the ecological state of the technogenic environment. The article substantiates the need for complex characterization of the samples structure by the synchrotron radiation methods to study the speciation of metals in soils. Further progress in soil and plant research will be achieved through an interdisciplinary approach that aims to develop research platforms at the molecular level.

**Keywords:** XRF, XRD, XAFS, Micro-FTIR,  $\mu$ -CT, XPS, soil components, plants, heavy metals, speciation.

УДК 544.72.05:546.82-661.635.41:620.22-617.3

## ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СВЯЗУЮЩЕГО АГЕНТА ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ АДГЕЗИИ БИОАКТИВНОГО ПОКРЫТИЯ НА ПОВЕРХНОСТЯХ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

© 2021 г. Е. А. Богданова<sup>а</sup>, \*, В. М. Скачков<sup>а</sup>, К. В. Нефедова<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН,  
Лаборатория химии гетерогенных процессов, Екатеринбург, 620990 Россия

\*e-mail: chemi4@rambler.ru

Поступила в редакцию 02.11.2020 г.

После доработки 14.01.2021 г.

Принята к публикации 20.01.2021 г.

Проведен цикл работ по нанесению биологически активного покрытия (гидроксиапатит, фторапатит) на матрицы различной природы и пористости (пористые и компактные титан и никель, стекло, керамика). Изучена возможность использования коллоидной суспензии гидроксиапатита и водной суспензии кристаллического апатита в сочетании с желатином в качестве биоактивного материала. Подобран качественный и количественный состав материала покрытия, пригодного для нанесения. Методом растровой электронной микроскопии изучена морфология поверхности покрытий. Методом центробежного отрыва определена адгезионная прочность покрытий. Показано, что использование порошка гидроксиапатита/фторапатита в сочетании с желатином в качестве биоактивного покрытия способствует образованию равномерной развитой поверхности не только на пористых, но и на гладких, в том числе стеклянных подложках, позволяет существенно сократить сроки формирования покрытия и значительно повысить его адгезионную прочность.

**Ключевые слова:** гидроксиапатит (ГАП), покрытия, биоконпозиты, желатин, пленка.

**DOI:** 10.31857/S1028096021080021

### ВВЕДЕНИЕ

В обзоре [1] показаны перспективы применения гидроксиапатита (ГАП)/фторапатита (ФАП) в качестве материала для костной пластики. Имплантаты из титана и его сплавов относительно давно используются в медиинской практике [2]. В настоящее время актуальным направлением исследований является разработка биологически совместимых имплантатов, сочетающих остеотропность ГАП с механической прочностью и коррозионной стойкостью титана. Но, как известно, при соединении разнородных материалов возникает проблема адгезии. Частично решить эту проблему удается за счет использования пористых материалов [3], что дает свои преимущества. Так, например, при условии сквозной пористости имплантат активно взаимодействует с окружающими тканями, что сокращает время его вживления в организм [4]. Однако применение имплантатов из пористого титана не всегда возможно.

Для нанесения ГАП на твердые поверхности используют различные методы распыления [5, 6]. При выборе метода необходимо учитывать негативное влияние высоких температур на ГАП, так

как высокотемпературная обработка (800–1000°C) способствует увеличению степени его кристалличности и переходу в менее растворимую форму по сравнению с минеральной составляющей кости, а дальнейшее повышение температуры ведет к разложению ГАП на трикальций фосфат [6–8]. Отказаться от высоких температур и громоздкой аппаратуры при получении надежных покрытий почти на любой, в том числе гладкой поверхности, а также улучшить свойства биоматериалов на основе ГАП возможно за счет добавления связующего вещества, в частности желатина, частично гидролизованного белка коллагена. Связанный с желатином ГАП является биологически активным материалом, необходимым для роста и обеспечения сохранности костей, применяемым в медицине, в качестве естественного стимулятора образования костной ткани [9].

Целью данной работы было получение конструкционных материалов, представляющих собой металлическую матрицу с нанесенным на нее биоактивным покрытием; оценка возможности использования коллоидной суспензии гидроксиапатита и водной суспензии кристаллического

апатита в сочетании с желатином в качестве материала покрытия.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве металлической основы использовались: титан пористый (45%), пластины из титана марки ВТ1-0 (ГОСТ 19807-91 Титан и сплавы титановые деформируемые марки (Пористый никель (40 и 95%)), пластины из никеля марки Н-3 (ГОСТ 849-2008 Никель первичный); неметаллические материалы: пластина из глинозема (алунд) (ГОСТ 28390-89 Изделия фарфоровые), стекло (ГОСТ 111-2014 Стекло листовое бесцветное).

В качестве компонентов биоактивного покрытия использовали ~5–10%-коллоидную суспензию ГАП [10], кристаллические ГАП состава  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  и ФАП состава  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ , полученные высушиванием на воздухе коллоидных суспензий, синтезированных методом осаждения из растворов [10, 11]. Связующим веществом служил желатин пищевой (ГОСТ 11293-89).

Исследуемый в работе материал покрытия (суспензия ГАП/ФАП-желатин) получали следующим образом. Пищевой желатин (1 грамм) заливали расчетным количеством дистиллированной воды (20 мл), выдерживали 15 мин для набухания и грели на водяной бане при 60–80°C при перемешивании до полного растворения желатина. Затем в теплый раствор при постоянном перемешивании вводили коллоидный ГАП либо порошок ГАП/ФАП, предварительно измельченный в мельнице до крупности частиц  $\leq 10$  мкм, доводя суспензию до нужной консистенции.

Нанесение биоактивного слоя производилось простым однократным смачиванием основы (металлической, керамической и др.) в подготовленной суспензии. Предварительно матрицы обезжиривались этиловым спиртом. Сушку образцов проводили на воздухе при температуре 50–75°C, чтобы предотвратить разложение желатина, протекающее при температурах выше 100°C. В процессе высыхания происходило связывание апатита коллагеном, находящемся в желатине, и на поверхности матрицы формировался ровный, гладкий слой биоактивного покрытия (ГАП/ФАП, пропитанного коллагеном), максимально соответствующего костной ткани.

Для оценки степени влияния связующего компонента на функциональные характеристики материала были проведены сравнительные испытания суспензии ГАП–желатин и ранее разработанного авторами покрытия на основе кристаллической суспензии ГАП [12].

Морфологию поверхности исследуемых образцов исследовали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ), при этом использовался сканирующий электронный микроскоп

JSM–6390 LA фирмы JEOL (увеличение варьировали от  $\times 5$  до 300000, разрешение составляло 3.0 нм при 30 кВ). Поверхностные характеристики оценивали методом Брунауэра, Эммета и Тейлора (низкотемпературной адсорбции азота с помощью автоматического анализатора площади поверхности и пористости Gemini VII 2390 V1.03 (V1.03t, Micromeritics) при  $T = 200^\circ\text{C}$  в течение одного часа. Прочность сцепления биоактивного покрытия с основой определяли методом центробежного отрыва [13] на центрифуге СМ-6М, ЕЛМІ; центростремительное ускорение составляло  $500 \text{ м/с}^2$ . Адгезионную прочность  $P$  покрытий на матрицах различной природы (титан, никель, керамика, стекло) и пористости рассчитывали в соответствии с формулой:

$$P = m\omega^2 r/S,$$

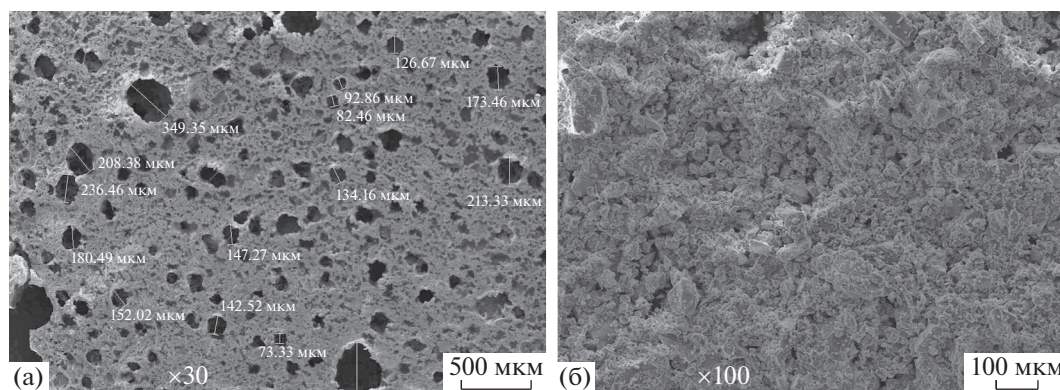
где  $m$  – масса покрытия, кг;  $\omega$  – угловая скорость вращения в момент разрыва,  $\text{с}^{-1}$ ;  $r$  – расстояние от центра масс до оси вращения центрифуги, м;  $S$  – площадь контакта покрытия и подложки,  $\text{м}^2$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

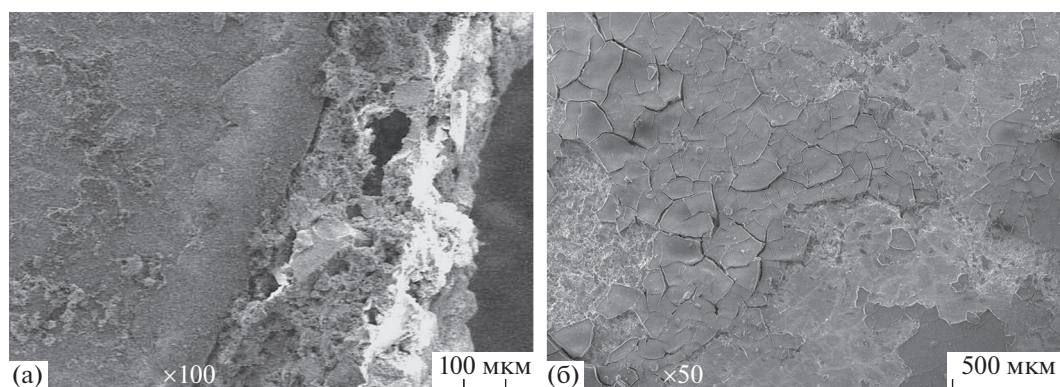
Проведенные исследования позволили определить оптимальное соотношение раствор желатина : апатит = 1 : 0.5–1.2 (содержание ГАП/ФАП ~35–55 масс. %), позволяющее получить однородную пластичную суспензию, пригодную для формирования покрытия. При уменьшении содержания фазы апатита (соотношение раствор желатина: апатит составляет менее 1 : 0.5) суспензия становится чрезмерно разбавленной, что повышает вероятность не полного покрытия поверхности матрицы. При увеличении содержания кристаллической фазы (соотношение раствор желатина : апатит составляет более 1 : 1.2) не удается получить однородную суспензию, поскольку в ней сохраняются несмоченные раствором желатина частицы апатита.

Широкий концентрационный интервал ГАП/ФАП позволяет использовать суспензию апатит–желатин (при содержании фазы апатита  $\leq 35$  масс. %) для получения тонких пленок с размером пор 100–400 мкм (рис. 1а), покрытый на поверхности компактных и пористых материалов (рис. 1б, табл. 1) и для формирования бескаркасных биodeградируемых структур (таблеток, гранул) из суспензии с повышенной пластичностью (содержание ГАП/ФАП ~50–55 масс. %).

Следует отметить, что при использовании ~5–10%-коллоидного ГАП в качестве компонента суспензии желатин–ГАП (в любых соотношениях) не удалось получить, пластичный однородный материал, пригодный для формирования покрытия.



**Рис. 1.** Морфология поверхности пленки ГАП–желатин с открытой пористостью (а) и поверхности покрытия ГАП–желатин, нанесенного на пористый титан (45%) однократным смачиванием (б).



**Рис. 2.** Морфология поверхности покрытия, нанесенного на компактную титановую пластину: срез покрытия ГАП–желатин (а) и ГАП-покрытие, нанесенное согласно [14] (б).

Приведенные в табл. 1 данные по обработке матриц различной природы водно-желатиновой суспензией порошка ГАП указывают на хорошую адгезию покрытия вне зависимости от природы и пористости матрицы. Пористость в данном случае определяет количество нанесенного биоматериала, поскольку пористые матрицы “втягивают” внутрь основную часть суспензии. Выравнивание рельефа поверхности за счет заполнения порового пространства биоматериалом и утончения его

слоя на ребрах ячеек приводит к увеличению микротвердости покрытия. Микротвердость покрытия на гладких компактных поверхностях возможно увеличить за счет повышения содержания ГАП в составе суспензии (табл. 1). Технологическая простота способа нанесения и возможность сформировать равномерное покрытие толщиной 150–300 мкм (рис. 2а) даже за счет однократной обработки поверхности не только на пористых, но и на гладких компактных подлож-

**Таблица 1.** Результаты обработки поверхности различных материалов водно-желатиновой суспензией порошка ГАП (температура при сушке 50–75°С)

Материал основы	Характеристики покрытия			
	$\omega_{\text{ГАП}}$ , масс. %	адгезия, МПа	$\Delta t$ при высыхании, %	HV, МПа
Титан пористый (45%)	35	1122	60.7	22
Никель пористый (40%)	40	1089	48.2	19
Пластина титана	45	606	42.9	10
Пластина никеля	45	991	42.5	11
Керамика	50	1323	43.2	12
Стекло	55	1221	42.1	14

**Таблица 2.** Результаты нанесения ГАП-покрытия [14] и суспензии ГАП–желатин на титановую пластину

Материал покрытия	Стадия обработки	$m_{исх}$ , г	$m_{конечн}$ , г	$\Delta m$ , г	$\Delta m$ , %	$\Sigma \Delta m$ , г	$\Sigma \Delta m$ , %
ГАП-покрытие [14]	1	1.61225	1.61415	0.00190	0.12	0.00190	0.12
	2	1.61415	1.61645	0.00230	0.14	0.00420	0.26
	3	1.61645	1.61715	0.00070	0.04	0.00490	0.30
	4	1.61715	1.61600	–0.00115	0.07	0.00375	0.23
	5	1.61600	1.61760	0.00160	0.10	0.00535	0.33
ГАП–желатин	1	0.61900	0.81220	0.19320	31.21	0.19320	31.21
	2	0.81220	1.56545	0.75325	92.74	0.94645	152.90

**Таблица 3.** Результаты нанесения ГАП-покрытия [12] и суспензии ГАП–желатин на пористые металлические матрицы

Материал покрытия	№ стадии	$m_{исх}$ , г	$m_{конечн}$ , г	$\Delta m$ , г	$\Delta m$ , %	$\Sigma \Delta m$ , г	$\Sigma \Delta m$ , %
Никель пористый (95%)							
ГАП-покрытие [12]	1	0.38645	0.76300	0.37655	97.44	0.37655	97.44
	2	0.76300	0.83100	0.06800	8.91	0.44455	115.03
	3	0.83100	0.86400	0.03300	3.97	0.47755	123.57
	4	0.86400	0.87180	0.00780	0.90	0.48535	125.59
ГАП–желатин	1	0.39600	0.49945	0.10345	26.12	0.10345	26.12
	2	0.49945	0.82945	0.33000	66.07	0.43345	109.46
	3	0.82945	0.92845	0.09900	11.94	0.53245	134.46
	4	0.92845	1.48300	0.55455	59.73	1.08700	274.49
Титан пористый (45%)							
ГАП-покрытие [12]	1	0.14500	0.16760	0.02260	15.57	0.02260	15.57
	2	0.16760	0.17255	0.00495	2.95	0.02755	19.00
	3	0.17255	–	–	–	–	–
	4	0.17255	0.17500	0.00245	1.42	0.03000	20.67
ГАП–желатин	1	0.53855	0.60440	0.06585	12.28	0.06585	12.28
	2	0.60440	0.96060	0.35620	58.93	0.42205	78.36
	3	0.96060	1.34400	0.38340	39.91	0.80545	149.56
	4	1.34400	1.99200	0.57800	43.01	1.38345	256.88

ках выгодно отличает суспензию желатин–ГАП от ранее разработанных материалов покрытий [12, 14] (рис. 2б, табл. 2). Незначительная пористость и дефекты образовавшегося покрытия ГАП–желатин (при необходимости) устраняются повторным нанесением суспензии.

Результаты проведенных сравнительных испытаний суспензии ГАП–желатин и ранее разработанного авторами покрытия на основе кристаллической суспензии ГАП [12], нанесенных на подложки из пористого титана (45%) и пористого никеля (95%), показали, что использование желатина в качестве связующего агента позволяет существенно сократить сроки формирования покрытия (табл. 3). Анализ данных РЭМ (рис. 3)

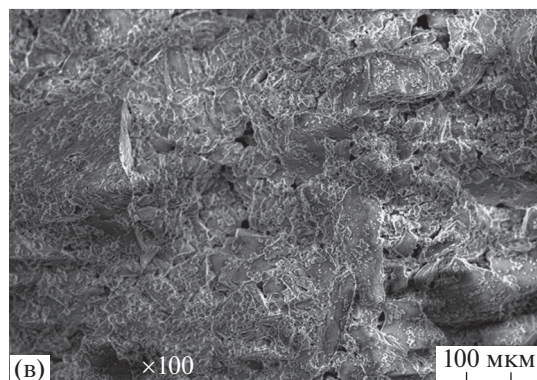
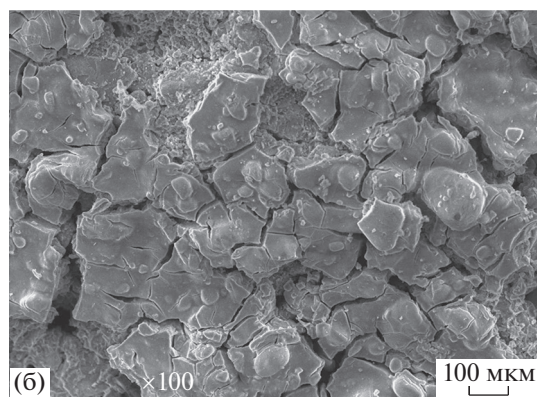
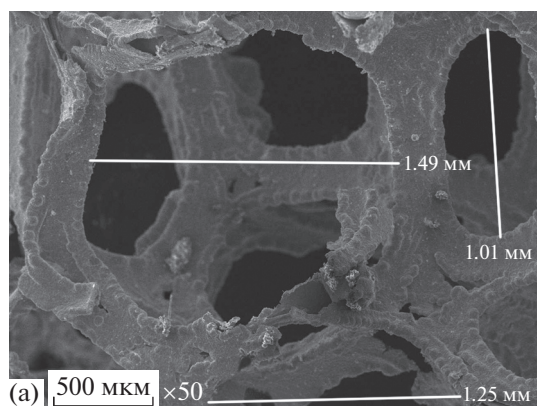
позволяет сделать вывод о том, что при нанесении на подложку суспензии ГАП–желатин благодаря большей пластичности материала вследствие присутствия связующего агента, удается сформировать более однородное и равномерное покрытие по сравнению с ГАП-покрытием [12].

Образование более развитой поверхности при использовании в качестве материала покрытия суспензии, в состав которой входит желатин, также подтверждено методом БЭТ (табл. 4). Результаты сравнительной оценки прочностных характеристик материала свидетельствуют о том, что введение связующего агента в состав покрытия позволяет значительно повысить его адгезионную прочность (рис. 4).

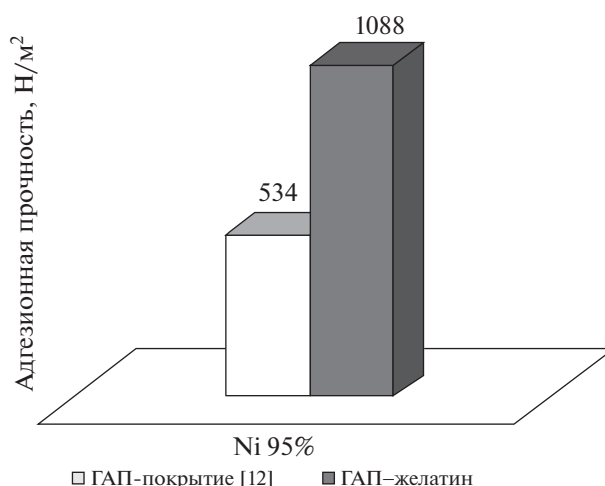


**Таблица 4.** Характеристики поверхности пористого титана (45%) с нанесенным ГАП-покрытием [12] и суспензией ГАП–желатин

Исследуемый образец	Характеристика поверхности		
	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	$S_{пор}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{пор}$ , см <sup>3</sup> /г
Пористый титан (45), исходный	0.3256 ± 0.0453	1.3652	0.000783
ГАП-покрытие [12]	22.6126 ± 0.0252	–	–
ГАП–желатин	85.3228 ± 0.6884	6.4569	0.003670



**Рис. 3.** Морфология поверхности пористого никеля: а – исходный Ni (95%); б – Ni (95%) с нанесенным покрытием на основе водной суспензии порошка ГАП [12]; в – Ni (95%) с нанесенным покрытием ГАП–желатин.



**Рис. 4.** Адгезионная прочность покрытия на основе водной суспензии порошка ГАП [12] и суспензии ГАП–желатин, нанесенных на пористый никель (95%).

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Проведены исследования по подбору качественного и количественного состава материала покрытия, пригодного для нанесения на матрицы различной природы и пористости. В результате работы были получены композиты на основе пористых титана и никеля, пластин титана и никеля, стекла и керамики с покрытием, сформированным из водно-желатиновой суспензии порошка ГАП (содержание ГАП/ФАП ~35–55 масс. %).

Показано, что введение связующего агента (желатин) позволяет существенно сократить сроки формирования покрытия, значительно повышает его адгезионную прочность и способствует образованию равномерной развитой поверхности не только на пористых, но и на гладких, в том числе стеклянных подложках.

Регулируя содержание ГАП в суспензии, можно наряду с покрытиями и тонкими пленками, получать бескаркасные биodeградируемые структуры из суспензий с повышенной пластичностью.

Полученные данные позволяют рекомендовать применение суспензии ГАП–желатин для получения покрытия образцов медицинского назначения [15].

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием и планами НИР ИХТТ УрО РАН.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Панкратов А.С., Фадеева И.С., Минайчев В.В. и др. // Гены и клетки. 2018. Т. 13. № 3. С. 46.
2. Гарафутдинова М.А., Астахов М.В., Колобов Ю.Р. и др. // Материаловедение. 2013. № 12. С. 44.
3. Богданова Е.А., Широкова А.Г., Скачков В.М., Сабирзянов Н.А. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2019. № 3. С. 97. <https://doi.org/10.1134/S0207352819030028>
4. Баринов С.М., Комлев В.С. Биокерамика на основе фосфатов кальция. М.: Наука, 2006. 204 с.
5. Ляникова А.В., Дударева О.А., Ляников В.Н. и др. // Стекло и керамика. 2018. № 4. С. 42.
6. Мамаева А.А., Кенжегулов А.К., Паничкин А.В. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2018. Т. 54. № 3. С. 287.
7. Богданова Е.А., Сабирзянов Н.А. // Материаловедение. 2015. № 1. С. 52.
8. Добровольская И.П., Царев Н.С., Осмоловская О.М. и др. // Журн. прикладной химии. 2018. Т. 91. № 3. С. 328.
9. Патент 2692578 (РФ). Имплантат для регенерации костной ткани и способ его получения / Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова. Архипова А.Ю., Рамонова А.А., Мойсенович М.М., Карачевцева М.А., Котлярова М.С., Мойсенович А.М., Агапов И.И. // Б.И. 2019. № 18. С. 15.
10. Патент 2406693 (РФ). Способ получения суспензии гидроксипатита / Институт химии твердого тела УрО РАН. Сабирзянов Н.А., Богданова Е.А., Хонина Т.Г. // Б.И. 2010. № 35. С. 5.
11. Патент 2652193 (РФ). Способ получения суспензии апатита / Институт химии твердого тела УрО РАН. Богданова Е.А., Сабирзянов Н.А., Скачков В.М. // Б.И. 2018. № 12. С. 4.
12. Патент № 2687737 (РФ). Способ получения биомедицинского материала / Институт химии твердого тела УрО РАН. Богданова Е.А., Скачков В.М., Сабирзянов Н.А., Широкова А.Г. // Б.И. 2019. № 14. С. 10.
13. Лунев В.М., Немашкало О.В. // ФП ФИП PSE. 2010. Т. 8. № 1. С. 64.
14. Патент 2599039 (РФ). Способ получения биомедицинского материала / Институт химии твердого тела УрО РАН. Широкова А.Г., Богданова Е.А., Скачков В.М., Борисов С.В., Сабирзянов Н.А. // Б.И. 2016. № 28. С. 7.

## Prospects for Using a Binding Agent to Improve the Adhesion of a Bioactive Coating on Surfaces with Different Structures

E. A. Bogdanova<sup>1</sup>\*, V. M. Skachkov<sup>1</sup>, K. V. Nefedova<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, 620990 Russia

\*e-mail: chemi4@rambler.ru

A series of works on application of biologically active coating (hydroxyapatite, fluorapatite) to matrices of different structures and porosity (porous and compact titanium and nickel, glass, ceramics) were carried out. The possibility of using a colloidal suspension of HAP and an aqueous suspension of crystalline Apatite in combination with gelatin as a bioactive material was studied. The qualitative and quantitative composition of the coating material suitable for application is selected. The surface morphology of coatings with using scanning electron microscopy was studied. The adhesive strength of coatings by the method of centrifugal separation was determined. It is shown that the use of hydroxyapatite/fluorapatite powder in combination with gelatin as a bioactive coating contributes to the formation of a uniform developed surface not only on porous, but also on smooth, including glass substrates; it can significantly reduce the time of coating formation and significantly increase its adhesive strength.

**Keywords:** hydroxyapatite (HAP), coatings, biocomposites, gelatin, film.

УДК 538.91

## ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНОЙ ОРИЕНТАЦИИ НА СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФОТОННЫХ КРИСТАЛЛОВ

© 2021 г. П. В. Долганов<sup>а, \*</sup>, К. Д. Бакланова<sup>а, b</sup>, В. К. Долганов<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка, 142432 Россия

<sup>b</sup>Национальный исследовательский университет Высшая школа экономики,  
Москва, 101000 Россия

\*e-mail: pauldol@issp.ac.ru

Поступила в редакцию 30.12.2020 г.

После доработки 26.01.2021 г.

Принята к публикации 28.01.2021 г.

Измерены спектры пропускания, отражения, люминесценции образцов холестерического фотонного кристалла двух типов: с ориентацией **n**-директора, заданной поверхностью оптической ячейки, и когда **n**-директор разориентирован на поверхности ячейки. В образцах с поверхностной ориентацией образуется совершенная спиральная структура с характерными особенностями спектров люминесценции в области фотонной запрещенной зоны, связанными с плотностью фотонных состояний. Восстановлена плотность фотонных состояний. Оценено нижнее пороговое значение потенциала поверхностного сцепления  $W$  при отклонении директора от ориентации, заданной поверхностью. Прослежена трансформация спектров люминесценции, температурной зависимости положения полос при переходе от поверхностно ориентированных структур к разупорядоченным.

**Ключевые слова:** фотонные кристаллы, жидкие кристаллы, плотность фотонных состояний, поверхностная ориентация, дифракция, люминесценция.

**DOI:** 10.31857/S1028096021080033

### ВВЕДЕНИЕ

Взаимодействие жидких кристаллов с поверхностью твердого тела на протяжении многих лет остается одной из наиболее актуальных задач как физики жидких кристаллов, так и всевозможных технических приложений [1–4]. В изотропной жидкости влияние поверхности на структурное упорядочение ограничивается, как правило, тонким приповерхностным слоем; в жидких кристаллах поверхность может определять структуру в объеме образца, его всевозможные физические, в том числе оптические, свойства. Ориентирующее действие поверхности используется в устройствах отображения информации на основе жидких кристаллов, поэтому исследования в этом направлении актуальны для практических применений жидких кристаллов. К настоящему времени довольно подробно изучено взаимодействие нематических жидких кристаллов с поверхностью.

В последние годы особый интерес вызывают эффекты, связанные с взаимодействием холестерических жидких кристаллов с поверхностью. В холестерическом жидком кристалле **n**-директор и, соответственно, длинные оси молекул поворачи-

ваются в одном направлении так, что образуется геликоидальная структура. Период этой структуры может быть соизмерим с длиной волны света, что приводит к большому числу оптических эффектов, а сами структуры получили название фотонных кристаллов. Оптические свойства зависят от поляризации света. Свет с круговой поляризацией, направление вращения которой совпадает с направлением поворота в геликоидальной структуре, испытывает селективное отражение, формируется запрещенная фотонная зона. В последние годы предложен ряд методов определения плотности фотонных состояний [5–10]. Центр полосы селективного отражения и, соответственно, фотонной зоны располагается при  $\lambda_0 = pn$ , ширина фотонной зоны  $\Delta\lambda = \lambda_0\delta$ , где  $p$  – шаг холестерической спирали,  $\delta$  – оптическая анизотропия:  $\delta = (n_e^2 - n_o^2)/(n_e^2 + n_o^2)$ ,  $n^2 = (n_e^2 + n_o^2)/2$ . Оптика холестерических фотонных кристаллов зависит от качества образцов и в первую очередь от ориентирующего действия поверхности оптических кювет, в которых находится жидкокристаллический фотонный кристалл.

Наиболее распространенный метод создания ориентирующей поверхности состоит в нанесении на стеклянную подложку тонкого слоя полимера с его последующей механической обработкой (натиркой поверхности в одном направлении). Если объемная часть жидкого кристалла не деформирована, направление директора в плоскости подложки совпадает с направлением натирания. Воздействие могут создавать также две поверхности оптической кюветы, если ориентация нематического директора на них не согласуется с недеформированной структурой жидкого кристалла. В этом случае структура объемного жидкого кристалла (период холестерической спирали  $p$ ) и ориентация директора у поверхности определяются конкуренцией упругой энергии жидкого кристалла и поверхностной энергии отклонения директора от направления, задаваемого поверхностью. Изменение шага холестерической спирали с температурой может приводить к деформации равновесной структуры холестерика и к трансформации его оптических и спектральных характеристик. Ранее эффекты, вызванные поверхностным сцеплением в холестерических жидких кристаллах, исследовали экспериментально и теоретически [11–16]. Было показано, что плавное температурное изменение периода холестерической спирали трансформируется в ячейке с поверхностным сцеплением в скачкообразные переходы между структурами, отличающимися количеством полувитков спирали.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектральные измерения проведены на жидких кристаллах, образованных смесью нематических и холестерических жидких кристаллов, в частности 9CB (SYNTHON Chemicals, 59 масс. %) и CB15 (TCI Europe). Запрещенная фотонная зона существует для правой круговой поляризации света. Для измерений люминесценции использовали дихроичные красители DCM (SYNTHON Chemicals) и DEANS с дипольным моментом перехода вдоль длинной оси молекул. Вещество помещали в плоскую оптическую кювету с фиксированным зазором. На поверхность кюветы наносили полимерную пленку полиамида для получения планарной ориентации молекул на поверхности образца. После полимеризации пленку натирали бумагой. Обработанная таким образом поверхность задавала преимущественную ориентацию длинных осей молекул у поверхности. Ориентации директора совпадали на двух поверхностях. В образцах, в которых ориентация не задавалась поверхностью кюветы, планарную структуру получали, смещая стекла кюветы друг относительно друга. Образцы помещали в термостатирующее устройство, точность поддержания темпе-

ратуры  $\pm 0.1^\circ\text{C}$ . Качество монодоменных образцов контролировали визуально с использованием микроскопа Olympus BX51 и по спектрам дифракции. Регистрировали спектры пропускания и люминесценции от участка образца размером  $\sim 0.1$  мм. Люминесценцию красителей возбуждали лазером KLM-473 с длиной волны излучения 473 нм. Спектры измерены с использованием ПЗС-спектрометра AvaSpec-2048L (Avantes).

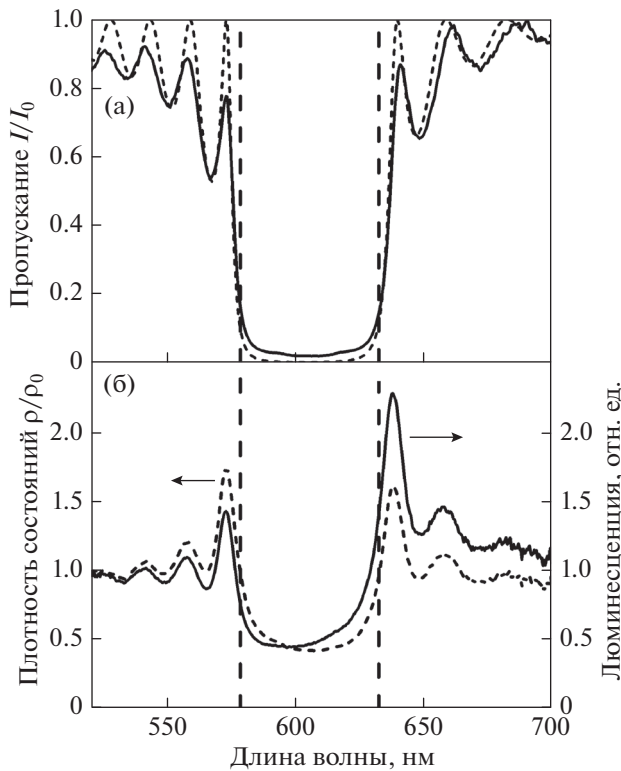
### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1а (сплошная кривая) представлен спектр пропускания холестерического фотонного кристалла света правой (собственной) круговой поляризации. Спектр состоит из интенсивной полосы, связанной с брэгговской дифракцией, и интерференционных максимумов и минимумов вблизи полосы, амплитуда которых уменьшается с удалением от полосы. Комплексный коэффициент пропускания  $t$  холестерического фотонного кристалла толщиной  $L$  при нормальном падении света получен из решения уравнений Максвелла [17–19]:

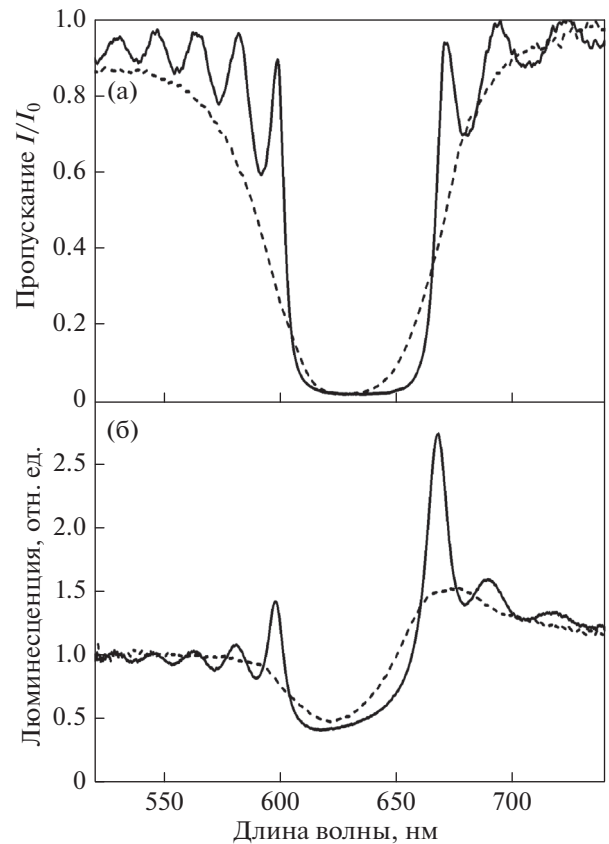
$$t = \frac{\tau\beta_3 \exp(i\tau L/2)}{\tau\beta_3 \cos\beta_3 L + i(\beta_3^2 + (\tau^2/4) - \kappa^2) \sin\beta_3 L}, \quad (1)$$

где  $\beta_3 = \kappa\sqrt{1 + (\tau/2\kappa)^2 - [(\tau/\kappa)^2 + \delta^2]^{1/2}}$ ,  $\kappa = 2\pi n/\lambda$ ,  $\tau = 4\pi/p$ . Интенсивность пропускания  $T = |t|^2$ . Границы запрещенной фотонной зоны отвечают условию  $\beta_3 = 0$  и соответствуют длинам волн  $\lambda_{1,2} = \lambda_0\sqrt{1 \pm \delta}$ . Штриховая кривая на рис. 1а – спектр пропускания, рассчитанный с использованием выражения (1) с параметрами  $p = 380$  нм,  $\delta = 0.0889$ . Вертикальные линии на рис. 1 – границы запрещенной фотонной зоны, полученные из  $\lambda_{1,2} = \lambda_0\sqrt{1 \pm \delta}$ . Согласие экспериментального и расчетного спектров говорит о высоком качестве фотонного кристалла.

На рис. 1б (сплошная кривая) приведен экспериментальный спектр люминесценции, полученный с того же участка образца, что и спектр пропускания (рис. 1а). В образцах конечной толщины запрещенная фотонная зона трансформируется в квазизапрещенную. С этим связана конечная интенсивность люминесценции в области фотонной зоны. Согласно “Золотому правилу Ферми” [5] интенсивность излучения пропорциональна плотности состояний  $\rho$  и квадрату дипольного момента перехода  $\langle d^2 \rangle$ . С использованием экспериментального спектра люминесценции (рис. 2б) и рассчитанной спектральной зависимости дипольного момента перехода [5] восстановлена плотность фотонных состояний (штриховая кривая). Уменьшение интенсивности коротко-



**Рис. 1.** Спектры: а – пропускания холестерического фотонного кристалла: экспериментальный, снятый при собственной круговой поляризации света (сплошная кривая), и расчетный (штриховая кривая) с параметрами  $p = 380.0$  нм,  $\delta = 0.0889$ ; б – люминесценции (сплошная кривая) и плотности фотонных состояний (штриховая кривая), определенный из люминесценции. Вертикальные линии – границы фотонной запрещенной зоны. Толщина образца 5 мкм.



**Рис. 2.** Спектры: а – пропускания при собственной круговой поляризации совершенного (сплошная кривая) и неупорядоченного (штриховая кривая) образцов; б – люминесценции совершенного (сплошная кривая) и неупорядоченного (штриховая кривая) образцов.

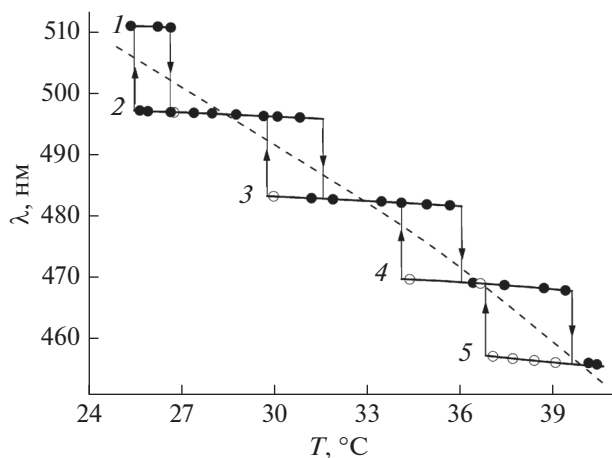
волнового максимума в спектре люминесценции по сравнению с плотностью фотонных состояний и увеличение интенсивности длинноволнового связано с тем, что в случае правой круговой поляризации света направление электрического вектора близко к ориентации директора жидкого кристалла, а в случае коротковолнового максимума перпендикулярно ему.

Трансформация спектра пропускания при переходе от спектра, ориентированного поверхностью, к спектру неориентированного образца представлена на рис. 2а. Спектр неориентированного образца уширен, отсутствуют боковые максимумы, связанные с маятниковыми колебаниями. Еще большая трансформация наблюдается в спектре люминесценции (рис. 2б). Узкий длинноволновый максимум трансформируется в широкополосное крыло. Коротковолновый максимум исчезает. Лазерная генерация на структуре с распределенной обратной связью происходит при максимумах люминесценции. Спектры на рис. 2 показывают, что коротковолновая генера-

ция вообще невозможна, а получение длинноволновой затруднительно в неориентированном образце.

Температурная зависимость положения полосы селективного отражения (рис. 3) представляет собой скачкообразную ступенчатую кривую, состоящую из почти горизонтальных плато. При скачках изменяется число полувитков холестерической спирали от  $N$  до  $N + 1$ . Скачки положения дифракционной полосы при переходе между соседними плато составляют величину порядка 14 нм между плато 1 и 2 и порядка 12 нм между плато 4 и 5. Уменьшение скачка при увеличении температуры связано с уменьшением шага спирали при нагреве и, соответственно, с увеличением числа полувитков спирали в образце. В пределах одного плато при нагреве наблюдается некоторое смещение середины полосы. При увеличении температуры помимо смещения дифракционной полосы также наблюдается уменьшение ее интенсивности и полуширины. Это связано с уменьшением ориентационного параметра порядка при нагреве.





**Рис. 3.** Положение полос селективного отражения при различных температурах. Заполненные символы соответствуют нагреву образца, полые символы – охлаждению. Изменение температуры приводит к ступенчатому смещению полос. Скачки положения дифракционных полос связаны с изменением числа полувитков холестерической спирали в образце на один при изменении температуры (поворот директора на поверхности на угол, близкий к  $180^\circ$ ). Пунктирной линией показана температурная зависимость положения полосы для недеформированной спирали.

Переходы при нагреве и охлаждении характеризуются заметным гистерезисом (рис. 3). Равновесная температура перехода между плато соответствует точке, в которой сравнивается энергия двух состояний: с  $N$  и  $N + 1$  полувитками холестерической спирали. Можно считать, что этой температуре отвечает середина петель гистерезиса при нагреве и охлаждении.

Строго горизонтальное плато на температурной зависимости спектрального положения дифракционных полос соответствовало бы абсолютно жестким граничным условиям при ориентации молекул на поверхности кюветы. Спектральное положение дифракционной полосы определяется периодом  $p$  холестерической спирали  $\lambda_0 = np$ , где  $n$  – средний показатель преломления в плоскости, перпендикулярной оси спирали [17]. В случае если равновесный шаг холестерической спирали не кратен толщине кюветы, упругая энергия кручения может приводить к повороту директора относительно направления ориентирующего действия поверхности, что приводит к небольшому смещению положения центра дифракционных полос в пределах плато (рис. 3). Такое смещение может быть связано с не абсолютно жесткими граничными условиями на поверхности. В этом случае может быть оценен нижний предел величины потенциала Рапини  $W_S = 1/2 W \sin^2 \varphi$  [11] поверхностного сцепления  $W > 2 \times 10^{-2}$  эрг/см<sup>2</sup>, где

$\varphi$  – отклонение директора от направления натяжения.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках Госзадания Института физики твердого тела РАН.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Блинов Л.М. Электро- и магнитооптика жидких кристаллов. М.: Наука, 1978. 384 с.
2. Блинов Л.М., Кац Е.И., Сонин А.А. // УФН. 1987. Т. 152. С. 449. <https://doi.org/10.3367/UFN.0152.198707d.0449>
3. Томилин М.Г. Взаимодействие жидких кристаллов с поверхностью. СПб: Политехника, 2001. 325 с.
4. Oswald P., Pieranski P. Nematic and Cholesteric Liquid Crystals: Concepts and Physical Properties Illustrated by Experiments. Boca Raton: Taylor & Francis, 2005.
5. Schmidtke J., Stille W. // Eur. Phys. J. B. 2003. V. 31. P. 179. <https://doi.org/10.1140/epjb/e2003-00022-x>
6. Dolganov P.V., Ksyonz G.S., Dmitrienko V.E., Dolganov V.K. // Phys. Rev. E. 2013. V. 87. P. 032506. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.87.032506>
7. Dolganov P.V. // Phys. Rev. E. 2015. V. 91. P. 042509. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.91.042509>
8. Dolganov P.V., Gordeev S.O., Dolganov V.K., Bobrovsky A.Yu. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2016. V. 633. P. 14. <https://doi.org/10.1080/15421406.2016.1177874>
9. Dolganov P.V., Baklanova K.D., Dolganov V.K. // Liq. Cryst. 2020. V. 47. № 2. P. 231. <https://doi.org/10.1080/02678292.2019.1641636>
10. Долганов П.В., Бакланова К.Д., Долганов В.К. // ЖЭТФ. 2020. Т. 157. № 5. С. 936. <https://doi.org/10.31857/S0044451020050156>
11. Rapini A., Papoular M.J. // J. Phys. Colloq. (Paris). 1969. V. 30. P. 54. <https://doi.org/10.1051/jphyscol:1969413>
12. Цинк Г., Беляков В.А. // ЖЭТФ. 1997. Т. 112. С. 524. <https://doi.org/10.1134/1.558276>
13. Беляков В.А., Кац Е.И. // ЖЭТФ. 2000. Т. 118. С. 560. <https://doi.org/10.1134/1.1320082>
14. Палто С.П. // ЖЭТФ. 2002. Т. 121. С. 308. <https://doi.org/10.1134/1.1458475>
15. Беляков В.А. // Письма в ЖЭТФ. 2002. Т. 76. С. 99.
16. Lelidis I., Barbero G., Alexe-Ionescu A.L. // Phys. Rev. E. 2013. V. 87. P. 022503. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.87.022503>
17. Беляков В.А., Дмитриенко В.Е., Орлов В.П. // УФН. 1979. Т. 127. С. 221.
18. Barbet-Massin R., Pieranski P. // J. de Phys. 1985. V. 46. P. C3-61.
19. Belyakov V.A., Dmitrienko V.E. Optics of Chiral Liquid Crystals. London: Harwood Academic, 1989.



## Influence of Surface Orientation on Spectral Characteristics of Liquid-Crystalline Photonic Crystals

P. V. Dolganov<sup>1,\*</sup>, K. D. Baklanova<sup>1,2</sup>, V. K. Dolganov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Solid State Physics of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432 Russia*

<sup>2</sup>*National Research University Higher School of Economics, Moscow, 101000 Russia*

\**e-mail: pauldol@issp.ac.ru*

The transmission, reflection, and luminescence spectra of two types of samples of a cholesteric photonic crystal were measured: with the orientation of the  $\mathbf{n}$ -director specified by the surface of the optical cell, and when the  $\mathbf{n}$ -director is disoriented on the cell surface. In samples with surface orientation, a perfect helical structure is formed with characteristic features of the luminescence spectra in the photonic band gap due to the density of photonic states. The density of photonic states was restored. The lower threshold value of the surface anchoring potential  $W$  was estimated when the director deviated from the orientation direction given by the surface. The transformation of the luminescence spectra and the temperature dependence of the position of the bands during the transition from surface-oriented structures to disordered ones were observed.

**Keywords:** photonic crystals, liquid crystals, photonic density of states, surface orientation, diffraction, luminescence.

УДК 548.4

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ КВАРЦА, ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНО ИМПЛАНТИРОВАННОГО ЦИНКОМ И ФТОРОМ

© 2021 г. В. В. Привезенцев<sup>а, \*</sup>, А. А. Фирсов<sup>а</sup>, О. С. Зилова<sup>б</sup>, Д. А. Киселев<sup>с</sup>

<sup>а</sup>Федеральный научный центр “Научно-исследовательский институт системных исследований Российской академии наук”, Москва, 117218 Россия

<sup>б</sup>Национальный исследовательский университет “Московский энергетический институт (МЭИ)”, Москва, 111250 Россия

<sup>с</sup>Национальный исследовательский технологический университет “Московский институт стали и сплавов (МИСиС)”, Москва, 119049 Россия

\*e-mail: v.privezentsev@mail.ru

Поступила в редакцию 22.11.2020 г.

После доработки 25.01.2021 г.

Принята к публикации 30.01.2021 г.

В работе представлено исследование структуры и состава кварца, последовательно имплантированного Zn и F и отожженного в инертной среде Ag. Пластины плавленого кварца с размером  $10 \times 10$  мм были имплантированы с дозой  $5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$  сначала ионами  $^{64}\text{Zn}^+$  с энергией 50 кэВ, а затем ионами  $^{19}\text{F}^+$  с энергией 17 кэВ. При имплантации плотность ионного тока не превышала  $0.5 \text{ мкА/см}^2$ , что бы перегрев пластин по сравнению с комнатной температурой не превышал  $50^\circ\text{C}$ . Далее образцы отжигались при температурах 400, 600, 700 и  $800^\circ\text{C}$  в среде Ag в течение одного часа. Обнаружено, что после Zn/F-имплантации на поверхности кварца формируются Zn-содержащие наночастицы размером в пределах 30–70 нм. Наличие фазы Zn цинка подтверждается ЭДС-спектром для  $\text{Zn}L_{\alpha 1,2}$ -линии. После Zn/F имплантации параметры шероховатости поверхности кварца составляют: среднее значение  $R_a = 0.14$  нм, а среднеквадратичное  $R_{\text{ms}} = 0.11$  нм. После отжига при температуре  $700^\circ\text{C}$  шероховатость увеличивается:  $R_a = 0.45$  нм, а  $R_{\text{ms}} = 0.36$  нм. После отжига при  $T = 700^\circ\text{C}$  максимум концентрации атомов Zn в кварцевой подложке составляет 5.5 ат. % и соответствует глубине 25 нм, а максимум концентрации атомов F – 1.6 ат. % и соответствует глубине 9 нм. После отжига при  $700^\circ\text{C}$  Zn находится в окисленном состоянии  $\text{ZnO}_x$  как на поверхности кварца, так и в его объеме.

**Ключевые слова:** кварц, Zn/F имплантация, наночастицы, отжиг, ZnO, растровая электронная микроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия/оже-электронная спектроскопия.

DOI: 10.31857/S102809602108015X

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время наночастицы оксидов металлов в прозрачных матрицах широко изучаются из-за их возможного применения в микро- и оптоэлектронных устройствах [1]. Особый интерес представляют наночастицы оксида цинка, поскольку ZnO является прямозонным материалом с шириной запрещенной зоны 3.37 эВ и имеет большую энергию связи электрона и дырки в экситоне (60 мэВ). Наночастицы оксида цинка, сформированные в различных матрицах, смогут найти применение в современной оптоэлектронике, в частности, с их помощью можно получать УФ-излучение с длиной волны  $\lambda = 380$  нм при температуре до  $350^\circ\text{C}$ . Поэтому матрицы с наночастиц из оксида цинка смогут найти широкое применение в таких современных оптоэлектронных устройствах, как УФ-лазеры и светодиоды [2], электролюминесцентные дисплеи [3]. Перспек-

тивно применение ZnO также в солнечных элементах [4], в сенсорных газовых устройствах [5], приборах памяти (мемристорах) [6], в приборах спинтроники, так как обнаружено, что ZnO в форме наночастиц обладает ферромагнетизмом уже при комнатной температуре [7], для медико-биологических целей и экологии [8–11] и т.п.

Обычно наночастицы оксида цинка в кварце создаются с помощью имплантации Zn и дальнейшего термического окисления подложки [12–15]. Этот метод позволяет получать концентрации цинка в кварце в максимуме нормального распределения до значения  $N_{\text{Zn}} = 1 \times 10^{22}/\text{см}^3$  (25 ат. %), что гораздо больше значения их предельной равновесной растворимости, которая составляет, например, в кремнии  $N_{\text{Zn}}^{\text{lim}} = 5 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$  [16] при температуре диффузии  $1350^\circ\text{C}$ . С другой стороны, можно проводить совместную имплантацию

ионов Zn и O и последующей отжиг в нейтральной или инертной средах [17] или в вакууме.

В настоящей работе исследуются структура и химический состав кварца, последовательно имплантированный ионами Zn и F и отжигом в инертной среде. Оптические свойства этого материала были исследованы ранее [18].

## ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА

Кварцевые пластины толщиной 200 нм были имплантированы с дозой  $5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$  сначала ионами  $^{64}\text{Zn}^+$  с энергией 50 кэВ, а затем ионами  $^{19}\text{F}^+$  с энергией 17 кэВ с той же дозой. Согласно SRIM вычислениям [19] проекционный пробег для обоих ионов при выбранных условиях имплантации составлял около 40 нм. При имплантации ионный ток не превышал  $0.5 \text{ мкА/см}^2$ , чтобы перегрев пластин по сравнению с комнатной температурой был не более  $50^\circ\text{C}$ . Далее пластины резались на образцы размером  $10 \times 10 \text{ мм}$  и отжигались при температурах 400, 600, 700 и  $800^\circ\text{C}$  в нейтральной среде Ag в течение 1 ч при каждой температуре.

Морфологию образцов исследовали с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) MIRA3 (TESCAN) в режимах вторичной эмиссии (ВЭ) электронов и обратно рассеянных электронов (ОРЭ), а также была использована энергодисперсионная спектроскопия (ЭДС). Поскольку диэлектрический образец кварца может заряжаться электронным лучом при РЭМ-исследовании, то при пробоподготовке образца на поверхность образца напыляли слой углерода для стока заряда.

Визуализация поверхности образцов проводилась с помощью сканирующего зондового микроскопа MFP-3D (Asylum Research) в полуконтактной (AC Air Topography) моде с применением кантилевера марки HA\_NC/Pt (Tipsnano, Россия) жесткостью 3.5 Н/м и резонансной частотой свободных колебаний 140 кГц. Обработка полученных изображений осуществлялась в программе Gwyddion [20].

Химическое состояние примесей и их концентрационные профили исследовали с помощью рентгеновского фотоэлектронного спектрометра (РФЭС) PHI5500Versa Probe II. Исследовались РФЭС-спектры и оже-электронные спектры (ОЭС). Для послыдного анализа использовали травление образца ионами  $\text{Ag}^+$  с энергией 2 кэВ, растр травления имел размер  $2 \times 2 \text{ мм}$ . Скорость травления в данном режиме, определенная на термическом оксиде кремния, составляла  $9 \pm 1 \text{ нм/мин}$ .

При измерении РФЭС/ОЭС-спектров источником возбуждения было монохроматизированное  $\text{AlL}_\alpha$ -излучение ( $h\nu = 1486.6 \text{ эВ}$ ) с мощностью 50 Вт. Диаметр пучка был равен 200 мкм. Область

анализа составляла  $600 \times 200 \text{ мкм}$  при использовании нейтрализатора. Атомные концентрации определяли методом факторов относительной элементной чувствительности по обзорным спектрам. Концентрации определяли по измеренным интегральным интенсивностям следующих линий: C1s, O1s, Si2s, Zn2p<sub>3/2</sub>, F1s. Энергии связи  $E_{\text{св}}$  РФЭС-линий C1s, O1s, Si2p, F1s определяли по спектрам высокого разрешения, снятым при энергии пропускания анализатора 23.5 эВ и плотности сбора данных 0.2 эВ/шаг. Положение линий РФЭС цинка Zn2p<sub>3/2</sub> ( $E_{\text{св}}$ ) и линий оже-перехода цинка LM45M45 ( $E_{\text{кин}}$ ) определяли при энергии пропускания анализатора 29.35 эВ и плотности сбора данных 0.25 эВ/шаг. Аппроксимацию спектров выполняли методом наименьших квадратов с использованием функции Гаусса–Лоренца. Калибровку шкалы  $E_{\text{св}}$ , проводили по линиям Au4f – 84.0эВ и Cu2p<sub>3/2</sub> – 932.6 эВ. Корректировку шкалы  $E_{\text{св}}$  при обработке настоящих данных проводили по спектру Si2p кварца – 103.3 эВ, при этом  $E_{\text{св}}$  для линии C1s адсорбированного углерода составляла 285.0 эВ. Погрешность определения энергии связи и кинетической энергии составляла  $\Delta E = \pm 0.2 \text{ эВ}$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Исследования поверхности методом растровой электронной микроскопии*

На рис. 1 представлены два РЭМ-изображения поверхности кварца после Zn/F-имплантации: одно в режиме РЭМ-ВЭ (рис. 1а), а другое в режиме РЭМ-ОРЭ (рис. 1б) при одном и том же увеличении и на одном кадре. На рис. 1а в режиме РЭМ-ВЭ (топологический контраст) на поверхности кварца видны яркие пятна с размером в пределах 30–70 нм, т.е. частицы на поверхности кремниевой подложки (бугорки). На рис. 1б в режиме РЭМ-ОРЭ (Z-контраст) частицы также хорошо контрастируют на общем фоне. Это свидетельствует о том, что в состав этих частиц входят элементы более тяжелые, чем Si и O. Иначе говоря, исходя из состава примесей, это Zn-содержащие частицы (преимущественно Zn, так как температура имплантации была невелика по сравнению с комнатной). На рис. 2 представлен ЭДС-спектр, полученный с области, представленной на рис. 1, из которого следует, что в матрице кварца присутствуют несколько элементов: имплантированные элементы Zn и F, а также C. Их численные значения приведены в табл. 1.

Из табл. 1 следует, что в образце кроме элементов матрицы кварца Si и O, имплантированных элементов Zn и F, также зафиксировано загрязнение углеводородами. Последнее связано с недостаточной очисткой атмосферы вакуумной камеры

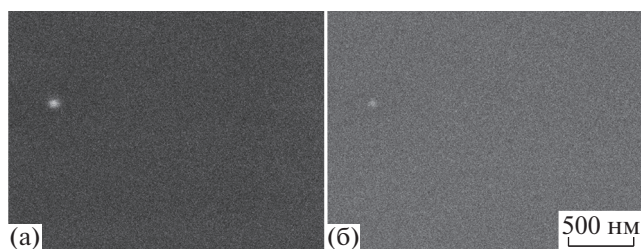


Рис. 1. РЭМ-ВЭ (а) и РЭМ-ОРЭ (б) образца кварца после Zn/F-имплантации.

от паров масла, так как мы использовали масляную откачку. После всего изложенного становится ясно, что яркие частицы на рис. 1 являются Zn-содержащими частицами. Это могут быть как частицы самого Zn, так и его оксида ZnO, что менее вероятно, так как температура внедрения была небольшая. Возможно также, что наблюдаемая частица представляет их смесь, т.е. Zn и ZnO.

В табл. 1 представлен состав имплантированного слоя по данным ЭДС-спектроскопии, соответствующий спектру, представленному на рис. 2. Из таблицы следует, что содержание имплантированных элементов, а именно Zn и F, соответственно составляет 11.42 и 4.08 ат. %. Иначе говоря, на поверхности кварца нами визуализированы НЧ, которые состоят преимущественно из металлического Zn.

На рис. 3 приведены РЭМ-ВЭ (рис. 3а) и РЭМ-ОРЭ (рис. 3б) изображения поверхности имплантированной Zn/F кварцевой подложки после отжига в вакууме при температуре 700°C. Из рис. 3а следует, что в режиме топологического контраста на изображении наблюдаются в основном светлые пятна с небольшим контрастом, т.е. невысокие бугорки на поверхности подложки. На рис. 3б представлено изображение той же площади, но уже в режиме Z-контраста. На этом рисунке наблюдаются в основном те же самые, что и на рис. 3а, светлые со слабым контрастом пятна — бугорки на поверхности подложки. По-прежнему, на поверхности кварца наблюдаются Zn-содержащие частицы. Поскольку их контраст стал меньше, то можно сделать заключение, что содержание самого тяжелого из присутствующих элементов, т.е. Zn, в этих бугорках уменьшилось. Отсюда следует, что, по всей видимости, эти бугорки состоят преимущественно из оксида цинка ZnO. Из анализа изображения на рис. 3 следует, что размеры НЧ составляют менее 50 нм.

На рис. 4 представлен ЭДС-спектр, полученный в результате анализа области, показанной на рис. 3. Из рис. 4 следует, что ЭДС-спектр ожидаемо состоит из нескольких элементов: Si и O — элементов матрицы, имплантированных элементов Zn и

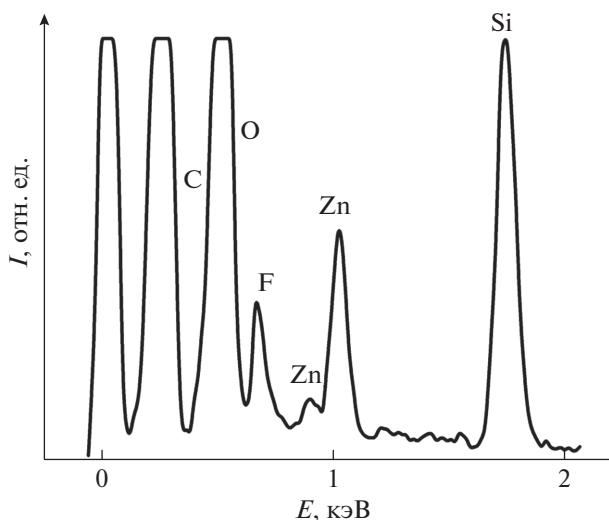


Рис. 2. ЭДС-спектр образца кварца после Zn/F-имплантации, полученный с области, представленной на рис. 1.

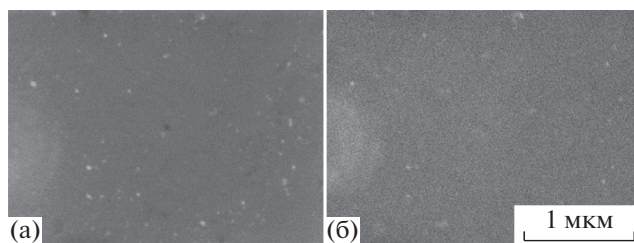


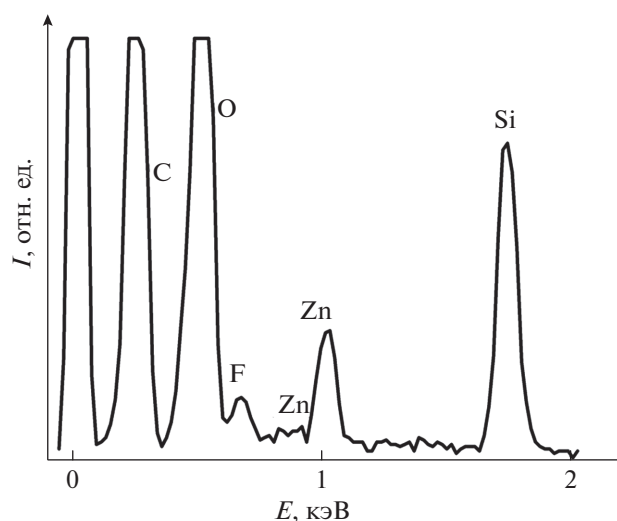
Рис. 3. РЭМ-ВЭ (а) и РЭМ-ОРЭ (б) изображения поверхности образца кварца после отжига в Ag при температуре 700°C в течение 1 часа.

F, а также имеет место загрязнение углеводородами С. Элементный состав приведен в табл. 2.

Из анализа данных табл. 2 следует, что содержание имплантированных элементов (Zn и F) соответственно составляет 2.54 и 2.10 ат. %. Отсюда становится ясно, что визуализированные на рис. 3. на поверхности кварца светлые со слабым контрастом пятна являются Zn-содержащими НЧ, преимущественно состоящими из оксида цинка ZnO.

Таблица 1. Элементный состав подложки после Zn/F имплантации

Элемент	C	O	F	Si	Zn	Сумма
ат. %	35.39	28.27	4.08	20.84	11.42	100.00
масс. %	50.41	30.23	3.68	17.70	2.99	100.00



**Рис. 4.** ЭДС-спектр образца кварца после отжига в Ar при температуре 700°C, полученный с области, представленной на рис. 3.

**Таблица 2.** Элементный состав подложки после отжига при  $T = 700^\circ\text{C}$

Элемент	C	O	F	Si	Zn	Сумма
ат. %	46.86	35.12	2.10	15.37	2.54	100.00
масс. %	32.98	35.93	2.34	22.01	9.75	100.00

#### Анализ топологии поверхности на атомно-силовом микроскопе

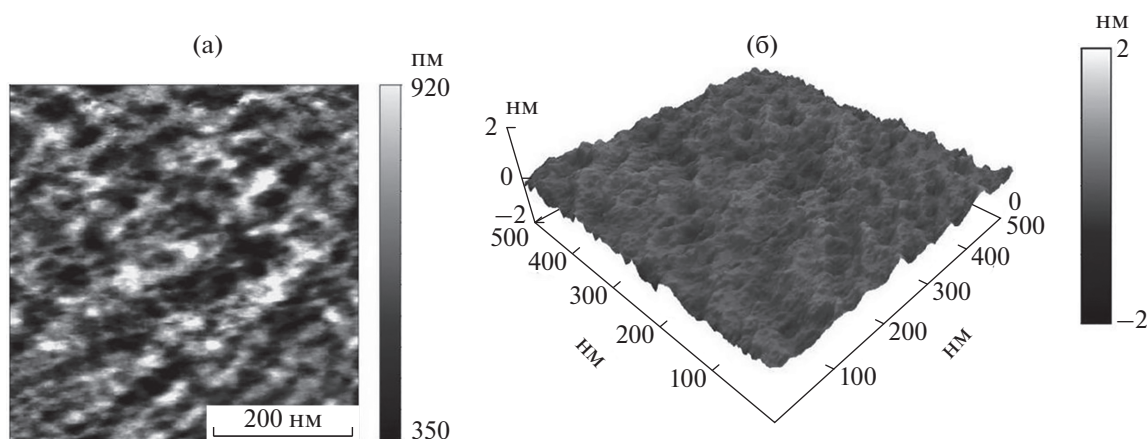
На рис. 5 представлены 2D- и 3D-изображения поверхности кремния после имплантации Zn/F. В этом случае поверхность характеризуется следующими параметрами:  $R_a = 0.14$  нм, а  $R_{ms} = 0.11$  нм. Она более гладкая по сравнению с поверхностью исходной кварцевой подложки из-за явления

распыления верхнего слоя, что хорошо известно из литературы.

На рис. 6 представлены 2D (рис. 6а) и 3D (рис. 6б) АСМ-изображения поверхности имплантированного кварцевого образца после отжига при температуре 800°C в течение 1 часа в среде Ar. Поверхность характеризуется следующими параметрами: среднее значения неоднородности поверхности составляют  $R_a = 0.45$  нм, а  $R_{ms} = 0.36$  нм. Из сравнения данных рис. 5, 6 следует, что шероховатость поверхности кварцевого образца несколько увеличилась после отжига от ее состояния сразу после Zn/F имплантации.

На рис. 7 представлены зависимости высоты шероховатости после Zn/F-имплантации (1) и после отжига в Ar при температурах 600°C (2) и 800°C (3). Как следует из рисунка, после имплантации максимум высоты шероховатости находится при 0.5 нм, причем распределение высот достаточно узкое. После отжига при 600°C максимум распределения высот увеличился до значения 16 нм, при этом распределение высот достаточно уширено. А после отжига при 800°C максимум распределения высот уменьшается до 1.5 нм, а форма распределения сужается.

Относительно размеров неоднородностей поверхности в плоскости можно отметить, что они тоже увеличились, т.е. поверхность структурируется. Такое структурирование поверхности в плоскости мы связываем с образованием латентных областей внутри кварцевой матрицы после отжига, который сопровождается формированием НЧ оксида цинка. При этом возможна диффузия Zn к поверхности образца, образованием его скоплений вблизи поверхности, создающих неровности на самой поверхности. Также возможен вылет цинка в окружающую атмосферу с образованием поверхностных пор (кратеров) небольших размеров (около 10 нм).



**Рис. 5.** 2D (а) и 3D (б) АСМ-изображение поверхности кварца после Zn/F-имплантации.

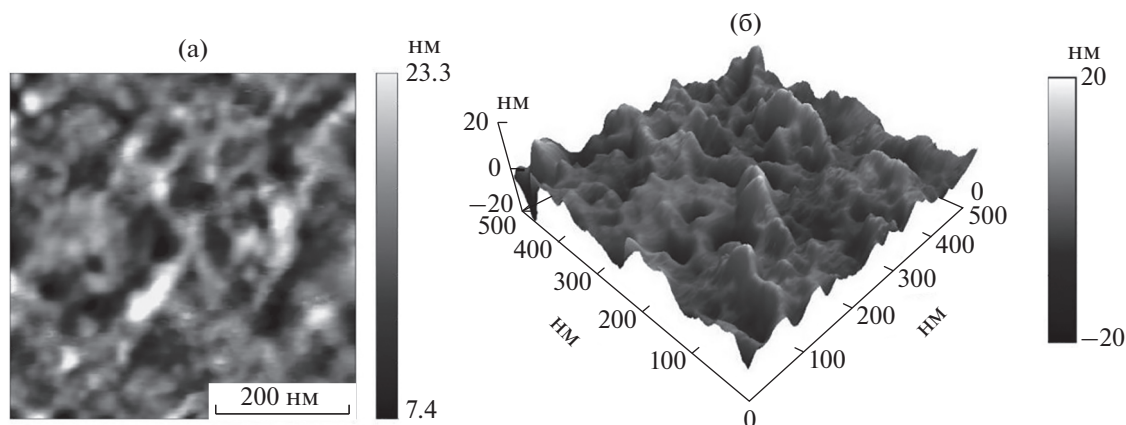


Рис. 6. 2D (а) и 3D (б) АСМ-изображения поверхности образца кварца после отжига при 600°C в течение 1 ч в Аг.

*РФЭС/ОЭС анализ  
элементного и фазового состава*

На рис. 8 представлены профили концентраций в образце после Zn/O-имплантации для кремния, кислорода, цинка и загрязняющей примеси углерода, а также фтора. Их измерения были остановлены после прохождения максимума концентрации имплантированного цинка. На поверхности кварца были обнаружены кремний, кислород, цинк и примесь углерода (табл. 1), а также другие элементы в незначительной концентрации. Установлено, что на концентрационных профилях для этого образца максимум концентрации атомов Zn составляет 5.5 ат. % и расположен на глубине 25 нм, а максимум концентрации атомов F – 1.6 ат. % и находится на глубине 9 нм.

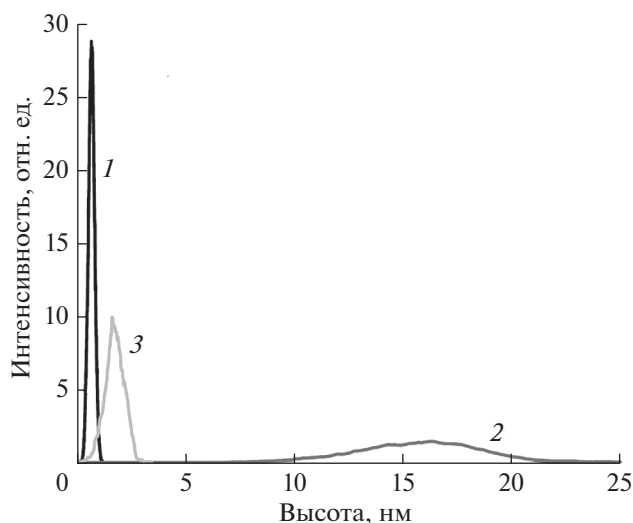


Рис. 7. Шероховатости поверхности после Zn/F-имплантации (1) и после отжига в течение 1 часа в Аг: 2 – 600°C, 3 – 800°C.

После отжига при 600°C на поверхности кварца были обнаружены кремний, кислород, цинк и примесь углерода (табл. 1), а также другие элементы в незначительной концентрации. Примеси фтора F на поверхности образца обнаружено не было. На глубине 31.5 нм произошло значительное уменьшение содержания углерода, увеличение концентрации кислорода и кремния, а также цинка. Следует отметить, что на этой глубине зафиксирована и примесь фтора. На рис. 9. представлены обзорные РФЭС-спектры образца после отжига в Аг при температуре 600°C: глубина  $d=0$  нм – поверхность (рис. 1а),  $d=31.5$  нм (рис. 1б).

Химическое состояние Zn определяли по РФЭС-спектрам для линии  $Zn2p_{3/2}$  (рис. 10а) и оже-спектрам Zn LMM (рис. 10б). На рис. 11 представлены РФЭС-спектры для линии  $Zn2p_{3/2}$  (рис. 11а) и оже-спектры для перехода  $Zn L_3M_{45}M_{45}$  (рис. 11б) с

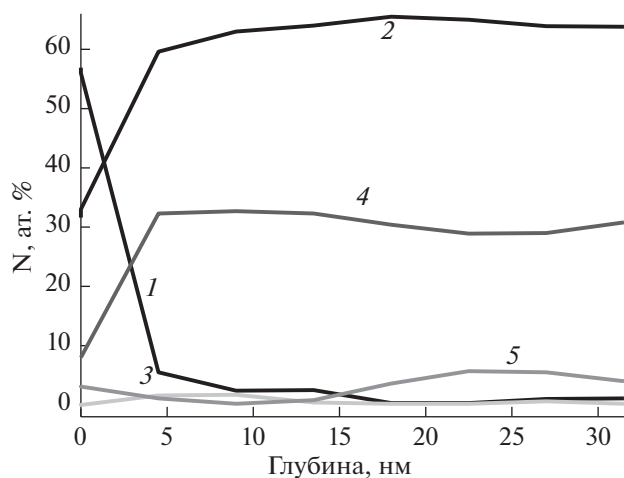


Рис. 8. Профили концентраций элементов образца по глубине после отжига в течение 1 часа в Аг при температуре 600°C: 1 – С, 2 – О, 3 – F, 4 – Si, 5 – Zn.



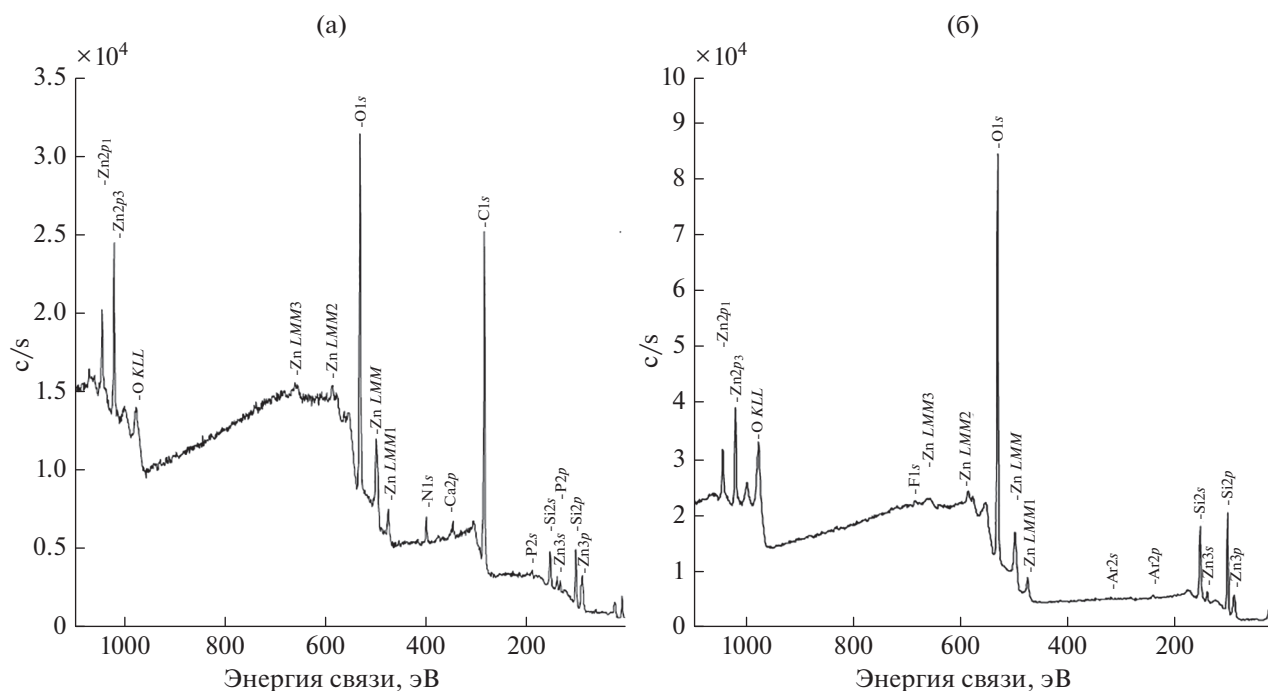


Рис. 9. РФЭС обзорные спектры образца после отжига в Ag при температуре 600°C; глубина  $d$ , нм: а – 0 нм (поверхность), б – 31.5.

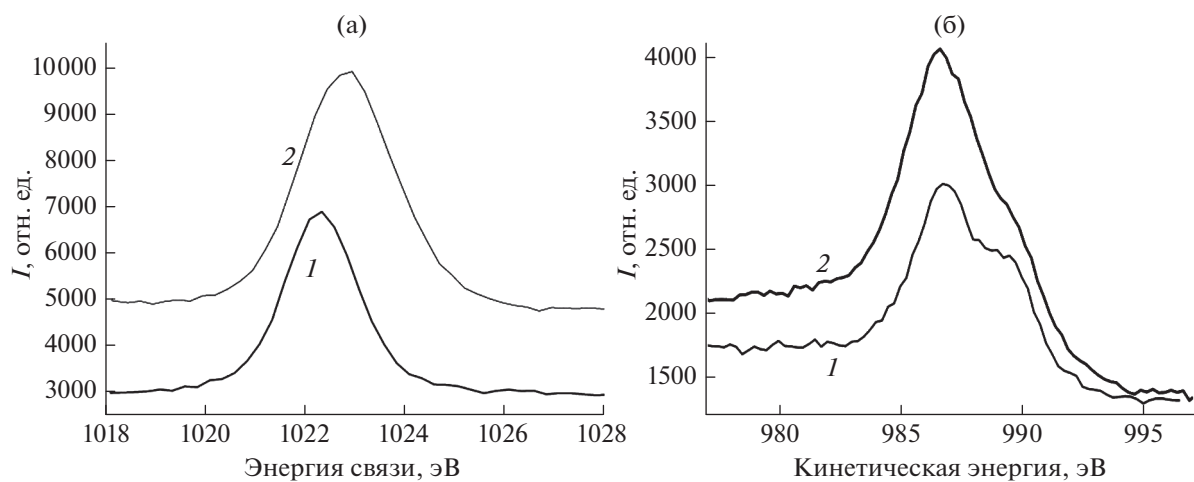


Рис. 10. Спектры высокого разрешения для образца после отжига в Ag при температуре 600°C: РФЭС-спектры для  $Zn 2p_{3/2}$  (а) и оже-спектры для перехода  $Zn L_3M_{45}M_{45}$  (б), глубина  $d$ , нм: 1 – 0 (поверхность) и 2 – 31.5.

профилированием по глубине; глубина  $d$ , нм: 1 – 0, 2 – 2.25, 3 – 9, 4 – 18, 5 – 27.5 и 6 – 31.5. Был определен оже-параметр  $\alpha'$  для Zn (сумма  $E_{кин}$  для перехода  $Zn L_3M_{45}M_{45}$  и  $E_{св}$  для  $Zn 2p_{3/2}$ ), который составил 2009.2 эВ на поверхности и 2009.5 эВ на глубине 31.5 нм. Согласно данным NIST [21], в случае оксида цинка оже-параметр для  $Zn \alpha' = 2009.5\text{--}2011.0$  эВ, а в случае металлического Zn он составляет  $\alpha' = 2013.5\text{--}2014.2$  эВ. Учитывая по-

грешности измерения  $E_{св}$  и  $E_{кин}$  ( $\pm 0.2$  эВ), можно с уверенностью говорить о том, что как на поверхности, так и в объеме кремния цинк находится в окисленном состоянии ( $ZnO_x$ ).

На рис. 12 представлены РФЭС-спектры высокого разрешения для образца кварца после отжига при  $T = 600^\circ\text{C}$  для  $Si 2p$  (рис. 12а) и  $O 1s$  (рис. 12б). При этом  $E_{св}$  для кремния составляет



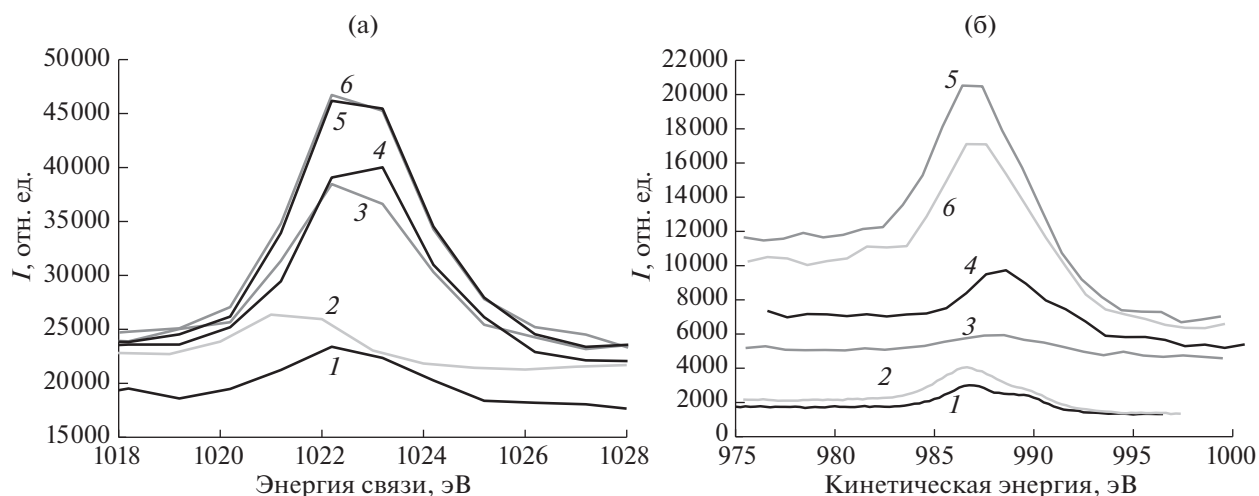


Рис. 11. РФЭС-спектры для линии  $Zn 2p_{3/2}$  (а) и оже-спектры для перехода  $Zn L_3M_{45}M_{45}$  (б) с профилированием по глубине, глубина  $d$ , нм: 1 – 0, 2 – 2.25, 3 – 9, 4 – 18, 5 – 27.5 и 6 – 31.5.

103.3 эВ, а для кислорода – 532.6 эВ (как на поверхности, так и на глубине 31.5 нм). Эти два значения энергии связи (как для кремния, так и для кислорода) соответствует фазе  $SiO_2$ . Более широкий РФЭС-спектр для  $O 1s$  на поверхности кварца обусловлен наличием здесь неструктурных форм кислорода.

Химическое состояние фтора определили по РФЭС-спектру высокого разрешения для  $F 1s$  на глубине 31.5 нм (рис. 13). Максимум РФЭС-спектра в этом случае расположен при энергии связи  $E_{св} = 687.2$  эВ, что характерно для связей  $C-F$  или  $Si-F$  [21]. Анализ спектров  $F 1s$  низкого разрешения, полученных при послойном анализе, также показывает область энергий для максимума РФЭС-спектра для фтора при  $E_{св} = 687-688$  эВ. Иначе говоря, в объеме образца фтор также связан с углеродом или кремнием (для фторидов характерно  $E_{св} \approx 685$  эВ).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из анализа РЭМ-изображений следует, что после  $Zn/F$ -имплантации на поверхности обнаружены  $Zn$ -содержащие наночастицы с размером

Таблица 3. Концентрации элементов в образце после отжига при  $T = 600^\circ C$

Глубина, нм	Концентрации элементов, ат. %					
	Элементы	C	O	Si	Zn	F
0		57.1	29.1	7.0	2.9	0
31.5		0.6	63.2	31.7	4.0	0.5

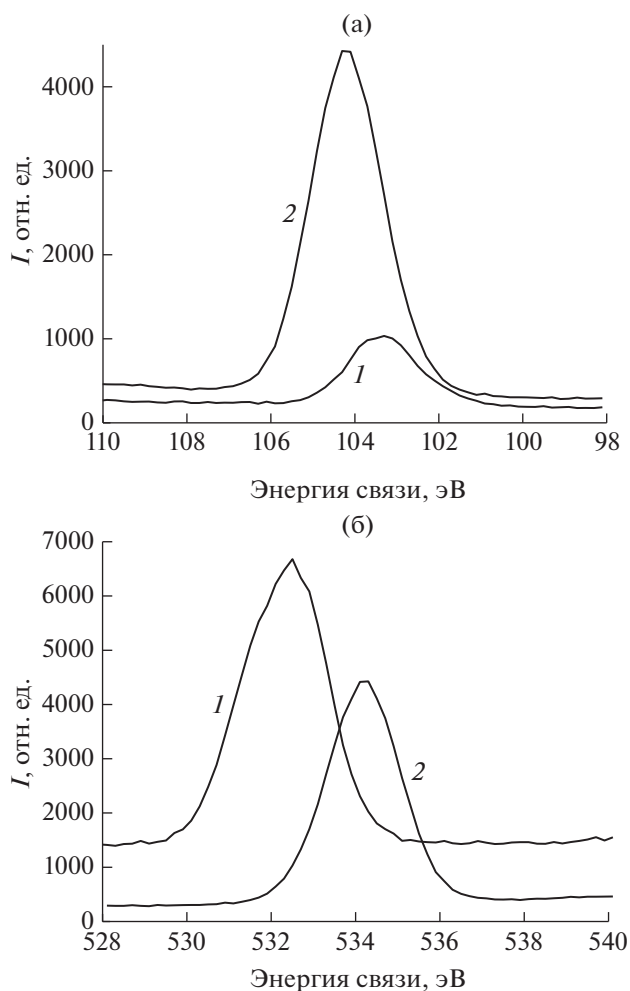


Рис. 12. РФЭС-спектры высокого разрешения для образца после отжига в  $Ag$  при температуре  $600^\circ C$  для  $Si 2p_{3/2}$  (а) и для  $O 1s$  (б), глубина  $d$ , нм: 1 – 0 (поверхность), 2 – 31.5.

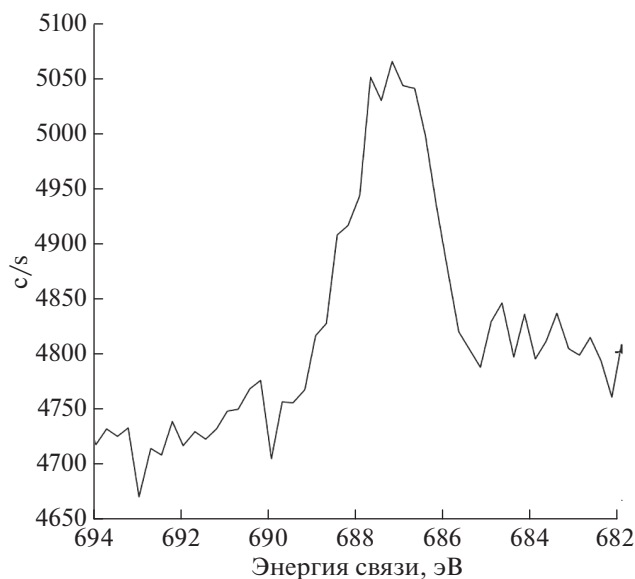


Рис. 13. РФЭС-спектр для F1s образца после отжига в Ag при температуре 600°C на глубине  $d = 31.5$  нм.

20–50 нм. Наличие фазы Zn цинка подтверждается ЭДС-спектром для  $ZnL_{\alpha_{1,2}}$ -линии.

После Zn/F имплантации по данным АСМ параметры шероховатости составляют:  $R_a = 0.14$  нм, а  $R_{ms} = 0.11$  нм.

После отжига при 800°C шероховатость поверхности увеличивается и характеризуется следующими параметрами: среднее значение шероховатости составляет  $R_a = 0.45$  нм, а  $R_{ms} = 0.36$  нм.

После отжига при 700°C в Si-подложке максимальное содержание Zn составляет 5.5 ат. % и соответствует глубине 25 нм, а максимальное содержание фтора – 1.6 ат. % и соответствует глубине 9 нм.

Поскольку оже-параметр для Zn составил  $\alpha' = 2009.2$  эВ на поверхности и 2009.5 эВ на глубине 31.5 нм, то отсюда следует, что Zn находится в окисленном состоянии  $ZnO_x$  и на поверхности, и в объеме.

Максимум РФЭС-спектра для F1s высокого разрешения, соответствующий глубине 31.5 нм, находится при  $E_{cb} = 687.2$  эВ, что характерно для связей C–F или Si–F.

Максимумы РФЭС-спектров для Si2p и O1s находятся при  $E_{cb}$  для кремния 103.3 эВ и кислорода 532.6 эВ как на поверхности, так и на глубине 31.5 нм, что соответствует фазе  $SiO_2$ .

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках госзадания ФГУ ФНЦ “НИИСИ РАН” № 0065-2019-0003 (AAAA-A19-

119011590090-2). Исследования методом АСМ выполнены в ЦКП НИТУ “МИСиС” в рамках государственного задания (проект № 0718-2020-0031).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Litton C.W., Collins T.C., Reynolds D.S. Zinc Oxide Materials for Electronic and Optoelectronic Device Application. Wiley: Chichester, 2011. 386 p.
2. Jiang C.Y., X.W. Sun X.W., Lo G.Q., Kwong D.L., Wang J.X. // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 90. P. 263501.
3. Li C., Yang Y., Sun X.W., Lei W., Zhang X.B., Wang B.P., Wang J.X., Tay B.K., Ye J.D., Lo G.Q., Kwong D.L. // Nanotechnology. 2007 V. 18. P. 135604.
4. Smestad G.P., Gratzel M. // J. Chem. Educ. 1998. V. 75. P. 752.
5. Chu S., Olmedo M., Yang Zh., Kong J., Liu J. et al. // Appl. Phys. Lett. 2008. V. 93. P. 181106.
6. Straumal B.B., Mazilkin A.A., Protasova S.G., Myatiev A.A., Straumal P.B., Schütz G., van Aken P.A., Goering E., Baretzky B. // Phys. Rev. B. 2009. V. 79. P. 205206.
7. Dodds I J. S., Meyers F.N., Loh K.J. // Smart Structures and Systems. 2013. V. 12. P. 055.
8. Bagnall D.M., Chen Y.F., Shen M.Y., Zhu Z., Goto T., Yao T. // J. Cryst. Growth. 1998. V. 184/185. P. 605.
9. Chang H., Park H.D., Sohn K.S., Lee J.D. // J. Korean Phys. Soc. 1999. V. 34. P. 545.
10. Yusof M.M., Ani M.H., Suryanto M.T. // Advanced Mater. Res. 2013. V. 701. P. 172.
11. Son Dong-Ick, Park Dong-Hee, Choi Won Kook, Cho Sung-Hwan, Kim Won-Tae, Kim Tae Whan. // Nanotechnology. 2009. V. 20. P. 195203.
12. Amekura H., Takeda Y., Kishimoto N. // Mater. Lett. 2011. V. 222. P. 96.
13. Umeda N., Amekura H., Kishimoto N. // Vacuum. 2009. V. 83. P. 645.
14. Shen Y.Y., Zhang X.D., Zhang D.C., Xue Y.H., Zhang L.H., Liu C.L. // Mater. Lett. 2011. V. 65. P. 2966.
15. Privezentsev V., Kulikauskas V., Steinman E., Bazhenov A. // Phys. Stat. Sol. C. 2013. V. 10. P. 48.
16. Milnes A.G. Deer Impurities in Semiconductors. Wiley: NY, 1973. 563 p.
17. Privezentsev V.V., Makunin A.V., Batrakov A.A., Ksenich S.V., Goryachev A.V. // Semiconductors. 2018. V. 52. P. 645.
18. Privezentsev V.V., Makunin A.V., Kolesnikov N.N., Steinman E.A., Terechshenko A.N. // Cryst. Peps. 2019. V. 10. P. 48.
19. Ziegler J.F., Biersack J.P. 2013. SRIM. <http://www.srim.org>
20. Department of Nanometrology, Czech Metrology Institute. <http://www.gwyddion.com>.
21. The NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database. Version 4.1. <http://srdata.nist.gov/xps>

## Study of Near-Surface Layer of Quartz Consistently Implanted by Zinc and Fluorine

V. V. Privezentsev<sup>1, \*</sup>, A. A. Firsov<sup>1</sup>, O. S. Zilova<sup>2</sup>, D. A. Kiselev<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Scientific Research Institute of System Analysis, Russian Academy of Sciences, Moscow, 117218 Russia

<sup>2</sup>National Research University "MPEI", Moscow, 111250 Russia

<sup>3</sup>National University of Science and Technology "MISIS", Moscow, 119049 Russia

\*e-mail: v.privezentsev@mail.ru

The paper presents a study of the structure and composition of quartz sequentially implanted by Zn and F ions and annealed in an inert medium of Ar. Fused silica plates with a size of  $10 \times 10$  mm were implanted with a dose of  $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ , first with  $^{64}\text{Zn}^+$  ions with an energy of 50 keV, and then with  $^{19}\text{F}^+$  ions with an energy of 17 keV. During implantation, the ion current does not exceed  $0.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  so that the plate overheating does not exceed  $50^\circ\text{C}$  compared to room temperature. Further, the samples were annealed at temperatures 400, 600, 700, and  $800^\circ\text{C}$  in Ar medium for 1 hour. It was found that after Zn/F implantation, Zn-containing nanoparticles with a size in the range of 30–70 nm are formed on the quartz surface. The presence of the Zn phase is confirmed by the EDS spectrum for the  $\text{Zn}L_{\alpha_{1,2}}$  line. After Zn/F implantation, the roughness parameters of the quartz surface are: the average value is  $R_a = 0.14$  nm, and the  $R_{ms} = 0.11$  nm, and after annealing at  $700^\circ\text{C}$ , the roughness increases, with  $R_a = 0.45$  nm and  $R_{ms} = 0.36$  nm. After annealing at  $700^\circ\text{C}$  in a quartz substrate, the maximum of Zn concentration is 5.5 at. % and is located at a depth of 25 nm, and the maximum fluorine is 1.6 at. % and located at a depth of 9 nm. After annealing at  $700^\circ\text{C}$ , Zn is in the oxidized state of  $\text{ZnO}_x$  both on the quartz surface and in its body.

**Keywords:** quartz, Zn/F implantation, nanoparticles, annealing, ZnO, scanning electron microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy/auger electron spectroscopy.

УДК 538.9

## ВЛИЯНИЕ ПОДСЛОЯ СУРЬМЫ НА СТРУКТУРУ И ГАЛЬВАНОМАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК ВИСМУТ–СУРЬМА (3 И 5 ат. % Sb) НА ПОДЛОЖКАХ ИЗ СЛЮДЫ

© 2021 г. Д. Д. Ефимов<sup>а</sup>, В. А. Комаров<sup>а, \*</sup>, В. М. Грабов<sup>а</sup>, Е. В. Демидов<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена, Санкт-Петербург, 191186 Россия

\*e-mail: va-komar@yandex.ru

Поступила в редакцию 30.12.2020 г.

После доработки 20.02.2021 г.

Принята к публикации 25.02.2021 г.

Проведены исследования влияния подслоя сурьмы (10 нм) на структуру и гальваномагнитные свойства пленок висмут–сурьма с содержанием сурьмы 3 и 5 ат. % толщиной до 1 мкм, полученных дискретным вакуумным напылением, а также пленок, перекристаллизованных методом зонной плавки. В случае использования подслоя сурьмы выявлены блоки со значительным отклонением тригональной оси от нормали к поверхности пленки. Площадь таких блоков увеличивается при увеличении концентрации сурьмы. В перекристаллизованных пленках при использовании подслоя сохраняется ориентация тригональной оси перпендикулярно плоскости пленки и улучшается адгезия к подложке. Монокристаллические пленки с подслоем сурьмы представляют интерес для изучения влияния возможностей деформационной инженерии для модификации зонной структуры тонких высокосовременных пленок твердого раствора висмут–сурьма с целью получения заданных свойств.

**Ключевые слова:** висмут, сурьма, сплав, тонкая пленка, подслой сурьмы, монокристаллическая пленка, атомно-силовая микроскопия, явления переноса.

DOI: 10.31857/S1028096021080045

### ВВЕДЕНИЕ

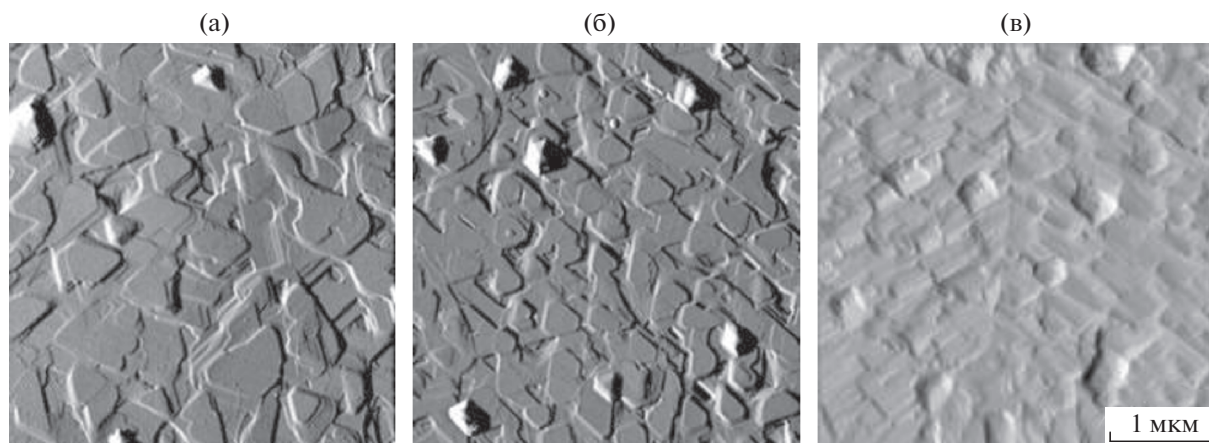
Физические свойства полуметаллов и узкозонных полупроводников очень чувствительны к деформации. Как показано в целом ряде работ [1–3], механическая деформация значительно изменяет электрические свойства как объемных кристаллов, так и тонких пленок полуметаллов и узкозонных полупроводников. Особенно следует отметить тонкие пленки этих веществ, которые всегда находятся в деформированном состоянии вследствие различного температурного расширения материала пленки и подложки [4–6]. Исследование влияния механической деформации кристаллической пленки на ее свойства имеет большое теоретическое и практическое значение, поскольку позволяет найти связь между параметрами кристаллической решетки материала и особенностями его электронного энергетического спектра. Это даст возможность использовать механические деформации как инструмент модификации зонной структуры материала для получения заданных свойств [7–10], т.е. осуществить тонкую подстройку энергетического спектра. В то же время следует отметить, что при ис-

следовании пленок висмута и твердого раствора висмут–сурьма иногда наблюдается частичное или полное снятие деформации в системе пленка–подложка и изменение свойств пленочного кристалла, что, вероятнее всего, связано с недостаточной адгезией пленки к подложке. Особенно это относится к пленкам, подвергнутым зонной перекристаллизации под покрытием [11].

В работе проведены исследования влияния тонкого (10 нм) подслоя сурьмы на структуру и свойства тонких пленок твердого раствора висмут–сурьма с содержанием сурьмы 3 и 5 ат. %.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Пленки твердых растворов висмут–сурьма были получены дискретным термическим напылением в вакууме  $10^{-5}$  Торр. В качестве подложки использована слюда мусковит, которая оказывает ориентирующее действие на пленочный кристалл. Были изготовлены пленки висмут–сурьма с содержанием сурьмы 3 и 5 ат. % толщиной от 0.3 до 1 мкм. Все исследованные пленки получены при температуре подложки 140°C с последующим



**Рис 1.** АСМ-изображения поверхности тонких пленок: а –  $\text{Bi}_{97}\text{Sb}_3$  без подслоя,  $d = 1$  мкм; б –  $\text{Bi}_{97}\text{Sb}_3$  без подслоя,  $d = 0.5$  мкм; в –  $\text{Bi}_{95}\text{Sb}_5$  на подслое,  $d = 1$  мкм. Размер изображений  $5 \times 5$  мкм.

отжигом при температуре  $260^\circ\text{C}$  в течение 30 мин. Подслоем сурьмы толщиной 10 нм получали непрерывным термическим напылением в одном технологическом процессе с пленкой висмут–сурьма непосредственно перед напылением пленки при температуре подложки  $160^\circ\text{C}$ .

Монокристаллические пленки висмут–сурьма с содержанием сурьмы 3 и 5 ат. % получены методом зонной перекристаллизации под покрытием [11]. Исходную для плавки пленку получали дискретным термическим напылением на слюду при температуре подложки  $20^\circ\text{C}$ . Покрытие из бромида калия получали также термическим напылением в вакууме при температуре подложки  $20^\circ\text{C}$ . Толщину полученных пленок измеряли на микроинтерферометре Линника. В качестве осветителя в микроскопе использован светодиод с длиной волны 638 нм.

Структуру полученных пленок исследовали с использованием методов рентгеноструктурного анализа, атомно-силовой микроскопии, оптической микроскопии в сочетании с химическим травлением пленки. Исследование проводили при помощи атомно-силового микроскопа Solver P-47 Pro фирмы NT-MDT в полуконтактном режиме.

Удельное сопротивление и магнетосопротивление измеряли в стационарных условиях на постоянном токе в постоянном магнитном поле при ступенчатом изменении температуры в интервале  $77\text{--}300$  К со стабилизацией в точке измерения.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) исследована структура поверхности блочных пленок, которая отражает и их внутреннюю кристаллическую структуру [12, 13]. На рис. 1а, 1б представлены АСМ-изображения поверхности

блочных пленок  $\text{Bi}_{97}\text{Sb}_3$  различной толщины без использования подслоя. На поверхности всех пленок, независимо от их толщины, видны фигуры роста треугольной формы, что соответствует ориентации тригональной оси кристалла перпендикулярно подложке. Биссекторные и бинарные оси в соседних блоках противоположно направлены. Межкристаллитные границы выражены нечетко. Аналогичная картина наблюдается и для пленок состава  $\text{Bi}_{95}\text{Sb}_5$  без подслоя.

В [10, 14] методами АСМ и рентгеноструктурного анализа показано, что в случае использования метода термического испарения в вакууме кристаллическая структура пленок чистого висмута на подслое сурьмы аналогична структуре пленок висмута без подслоя. Однако в отличие от пленок чистого висмута использование подслоя сурьмы для пленок твердого раствора висмут–сурьма приводит к появлению блоков с кристаллографической ориентацией, отличной от ориентации (111). На значительных участках АСМ-изображений (рис. 1в) фигуры роста имеют не треугольную форму, что указывает на отличную от (111) кристаллографическую ориентацию данных участков. В таких блоках тригональная ось составляет значительный угол с нормалью к плоскости пленки. С ростом концентрации Sb в пленке и уменьшении ее толщины доля участков с ориентацией, отличной от (111), возрастает. В случае пленок  $\text{Bi}_{95}\text{Sb}_5$  толщиной  $d = 0.3$  мкм фигуры роста треугольной формы практически отсутствуют. Границы между блоками различной ориентации проявляются достаточно резко, что позволяет судить о размерах блоков. Такие изменения, возможно, связаны с общей тенденцией уменьшения размеров блоков в пленках висмут–сурьма с ростом концентрации сурьмы [15].

Металлографическое исследование с использованием химического травления показало, что



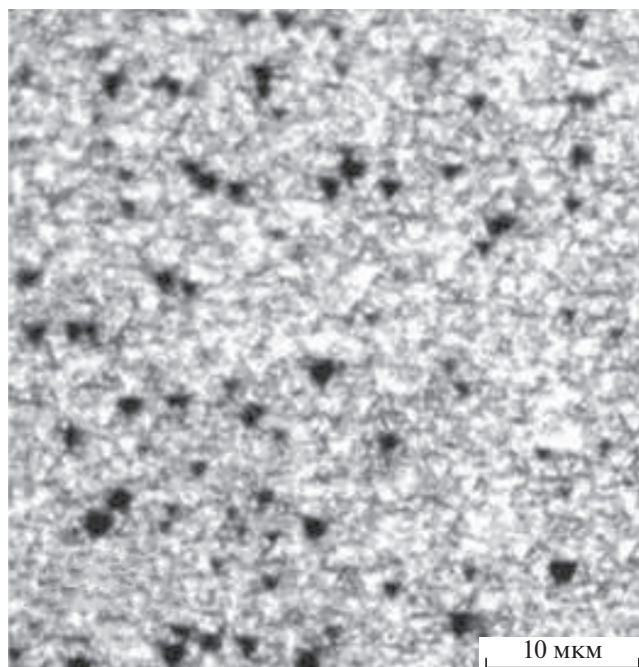


Рис. 2. Микрофотография поверхности после химического травления перекристаллизованной пленки  $\text{Bi}_{95}\text{Sb}_5$  толщиной  $d = 1$  мкм на подслое сурьмы. Размер фото  $50 \times 50$  мкм.

пленки висмут–сурьма, полученные зонной перекристаллизацией как без подслоя, так и на подслое, монокристаллические с ориентацией тригональной оси перпендикулярно плоскости пленки. Для примера на рис. 2 представлена микрофотография поверхности пленки  $\text{Bi}_{95}\text{Sb}_5$  с использованием подслоя. Отсутствие границ блоков и одинаково ориентированные треугольные ямки травления указывают на то, что пленка представляет собой монокристалл.

Анализ пиков пятого порядка на дифрактограммах полученных пленок (рис. 3) указывает на правильность сделанных выводов на основе АСМ и оптической микроскопии. Так, для всех пленок, кроме пленки на подслое, не подвергнутой зонной перекристаллизации, хорошо разрешается пик пятого порядка, что указывает на ориентацию плоскости (111) параллельно плоскости подложки.

В дополнение к этому видно, что на дифрактограмме перекристаллизованной пленки без подслоя наблюдается смещение максимумов интенсивности в сторону малых углов по сравнению с аналогичной блочной пленкой. Это указывает на частичное снятие механических напряжений в монокристаллической пленке без подслоя, которые возникают в пленке при температуре ниже ее формирования вследствие различных коэффициентов температурного расширения материала пленки и подложки. Для перекристаллизованной

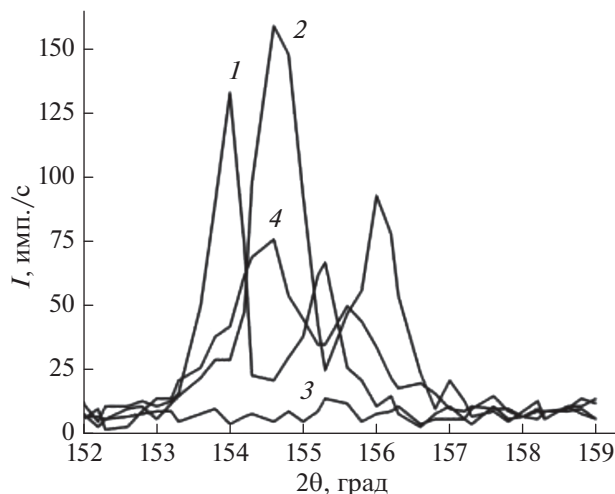


Рис. 3. Дифрактограммы монокристаллических (1, 2) и блочных (3, 4) пленок  $\text{Bi}_{95}\text{Sb}_5$  толщиной 1 мкм на подслое (2, 3) и без него (1, 4).

пленки с подслоем и блочной пленки без подслоя пики пятого порядка на дифрактограммах совпадают.

Были исследованы температурные зависимости удельного сопротивления и относительного магнетосопротивления полученных пленок в интервале температур 77–300 К. В случае использования подслоя характер температурных зависимостей в большинстве случаев не изменяется, а различия в значениях интерпретируются с учетом ограничения подвижности носителей заряда вследствие классического размерного эффекта, рассеяния на границах кристаллитов, а также возникновения блоков с отличной от (111) ориентации.

Наиболее интересные результаты получены при сравнении магнетосопротивления и удельного сопротивления монокристаллических пленок, полученных с подслоем и без него (рис. 4, 5). Магнетосопротивление пленок  $\text{Bi}_{97}\text{Sb}_3$ , имеющих подслоем из Sb, выше во всем исследованном температурном интервале по сравнению с аналогичными пленками без подслоя, их сопротивление тоже выше в большинстве случаев. Это может быть обусловлено тем, что монокристаллические пленки с подслоем находятся в более напряженном состоянии по сравнению с аналогичными пленками без него. В случае пленок с более высокой концентрацией сурьмы такая однозначная зависимость не прослеживается. Более того, температурные зависимости гальваномагнитных свойств пленок с подслоем и без него достаточно часто близки или совпадают — например, относительное магнетосопротивление пленок  $\text{Bi}_{95}\text{Sb}_5$  толщиной 1 мкм. Это свидетельствует об увеличении вероятности снятия деформации в монокристаллических пленках с подслоем при увеличе-

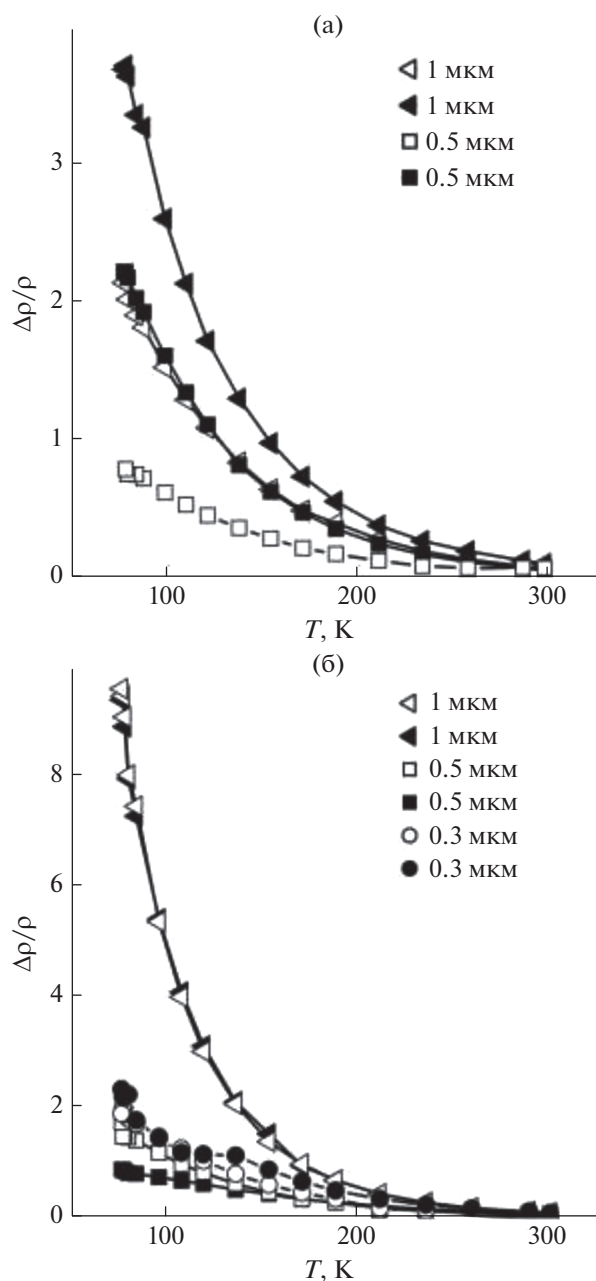


Рис. 4. Температурная зависимость относительного магнетосопротивления монокристаллических пленок  $\text{Bi}_{97}\text{Sb}_3$  (а) и  $\text{Bi}_{95}\text{Sb}_5$  (б) разной толщины без подслоя (пустые символы) и на подслое Sb (заполненные символы).

нии концентрации сурьмы в твердом растворе висмут–сурьма, по-видимому, вследствие уменьшения пластичности твердого раствора.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При исследовании влияния подслоя сурьмы на структуру блочных пленок, полученных методом термического испарения в вакууме, мето-

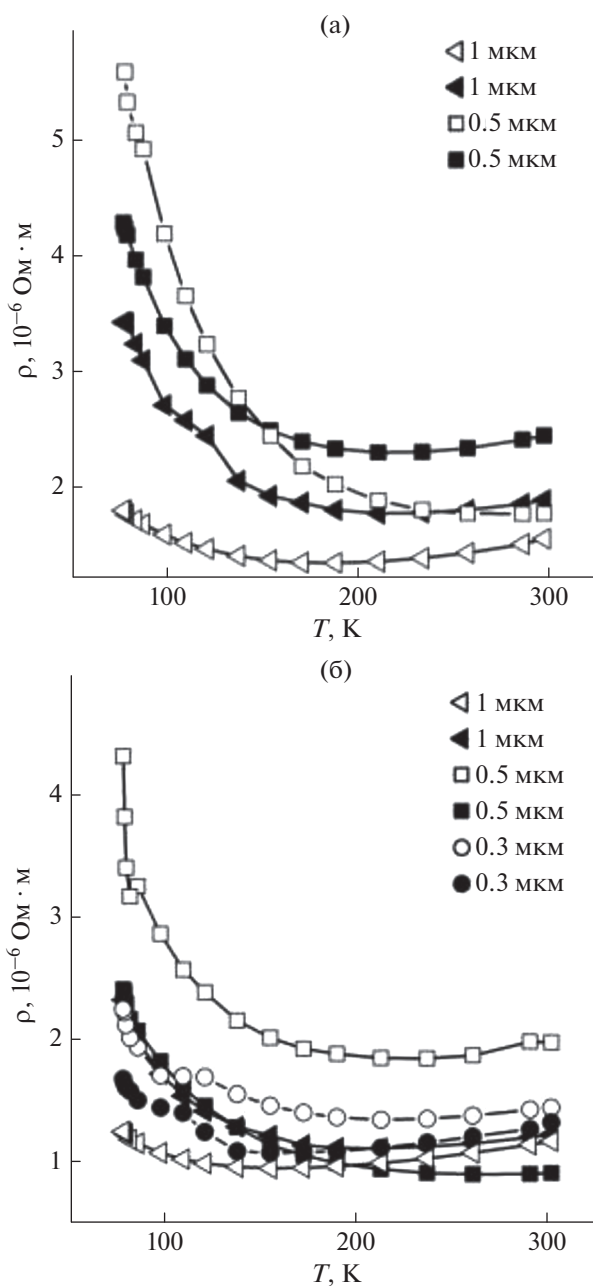


Рис. 5. Температурная зависимость удельного сопротивления монокристаллических пленок  $\text{Bi}_{97}\text{Sb}_3$  (а) и  $\text{Bi}_{95}\text{Sb}_5$  (б) разной толщины без подслоя (пустые символы) и на подслое Sb (заполненные символы).

дом атомно-силовой микроскопии установлено, что применение подслоя приводит к появлению участков пленки с кристаллографической ориентацией блоков, отличной от ориентации (111), характерной для аналогичных пленок без подслоя. Площадь участков с ориентацией оси  $C_3$ , не перпендикулярной плоскости подложки, возрастает при увеличении концентрации сурьмы в твердом растворе и уменьшении толщины пленки.



Исследование структуры пленок, полученных зонной перекристаллизацией, а также анализ их гальваномагнитных свойств показал, что перекристаллизованные пленки твердого раствора висмут–сурьма монокристаллические и использование подслоя не оказывает существенного влияния на кристаллическую структуру, подслоя в процессе перекристаллизации не проникает в объем пленки. Использование подслоя позволяет в некоторых случаях предотвратить снятие деформации в монокристаллических пленках, характерное для аналогичных пленок без подслоя.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках государственного задания при финансовой поддержке Минпросвещения России (проект FSZN-2020-0026).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lu M., Zieve R.J., Hulst A. van, Jaeger H.M., Rosenbaum T.F., Radelaar S. // *Phys. Rev. B*. 1996. V. 53. № 3. P. 1609. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.53.1609>
2. Брандт Н.Б., Ицкевич Е.С., Минина Н.Я. // *Успехи физических наук*. 1971. Т. 104. № 3. С. 459.
3. Brandt N.B., Kii'bachinskii V.A., Minina N.Y., Shirokikh V.D. // *JETP*. 1980. V. 51. № 3. P. 562.
4. Грабов В.М., Комаров В.А., Каблукова Н.С. // *Физика твердого тела*. 2016. Т. 58. Вып. 3. С. 605.
5. Hirahara T., Fukui N., Shirasawa T., Yamada M., Aitani M., Miyazaki H., Matsunami M., Kimura S., Takahashi T., Hasegawa S., Kobayashi K. // *Phys. Rev. Lett.* 2012. V. 109. № 22. P. 227401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.109.227401>
6. Fukui N., Hirahara T., Shirasawa T., Takahashi T., Kobayashi K., Hasegawa S. // *Phys. Rev. B*. 2012. V. 85. № 11. P. 2.
7. Nikolaeva A., Konopko L., Huber T., Tsurkan A. // *J. Low Temp. Phys.* 2010. V. 159. № 1–2. P. 258. <https://doi.org/10.1007/s10909-009-0114-6>
8. Yang W.J., Lee C.W., Kim D.S., Kim H.S., Kim J.H., Choi H.Y., Choi Y.J., Kim J.H., Park K., Cho M.H. // *J. Phys. Chem. C*. 2018. V. 122. № 41. P. 23739. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b06296>
9. Liu Y., Li Y.Y., Rajput S., Gilks D., Lari L., Galindo P.L., Weinert M., Lazarov V.K., Li L. // *Nature Phys.* 2014. V. 10. № 4. P. 294. <https://doi.org/10.1038/nphys2898>
10. Каблукова Н.С., Комаров В.А., Сканченко Д.О., Макарова Е.С., Демидов Е.В. // *Физика и техника полупроводников*. 2017. Т. 51. Вып. 7. С. 917. <https://doi.org/10.21883/FTP.2017.07.44642.28>
11. Грабов В.М., Комаров В.А., Каблукова Н.С., Демидов Е.В., Крушельницкий А.Н. // *Письма в журн. технической физики*. 2015. Т. 41. Вып. 1. С. 20.
12. Грабов В.М., Демидов Е.В., Комаров В.А. // *Физика твердого тела*. 2008. Т. 50. Вып. 7. С. 1312.
13. Грабов В.М., Демидов Е.В., Комаров В.А. // *Физика твердого тела*. 2010. Т. 52. Вып. 6. С. 1219.
14. Makarova E.S., Tukmakova A.S., Novotelnova A.V., Komarov V.A., Gerega V.A., Kablukova N.S., Khodzitsky M.K. // *Materials*. 2020. V. 13. P. 2010. <https://doi.org/10.3390/ma13092010>
15. Грабов В.М., Демидов Е.В., Иванова Е.К., Комаров В.А., Каблукова Н.С., Крушельницкий А.Н., Старицын М.В. // *Журн. технической физики*. 2017. Т. 87. № 7. С. 1071.

## Effect on Antimony Sublayer on the Structure and Galvanomagnetic Properties of Thin Bismuth–Antimony Films (3 and 5 at. % Sb) on Mica Substrates

D. D. Efimov<sup>1</sup>, V. A. Komarov<sup>1</sup>, \*, V. M. Grabov<sup>1</sup>, E. V. Demidov<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Herzen State Pedagogical University of Russia, St. Petersburg, 191186 Russia

\*e-mail: va-komar@yandex.ru

We studied the influence of antimony sublayer (10 nm) on the structure and galvanomagnetic properties of bismuth–antimony films with antimony content of 3 and 5 at. %, up to 1 μm thick, obtained by discrete vacuum evaporation, as well as films recrystallized by the zone melting method. When using the antimony sublayer, blocks with a significant deviation of the trigonal axis from the normal to the film surface were revealed. The area of such blocks increases with increasing antimony concentration. In recrystallized films, when using a sublayer, the orientation of the trigonal axis is maintained perpendicular to the film plane and adhesion to the substrate is improved. Single-crystal films with an antimony sublayer provide interest for studying the possibilities of deformation engineering for modifying the band structure of thin highly perfect films of bismuth–antimony solid solution in order to get the desired properties.

**Keywords:** bismuth, antimony, alloy, thin film, antimony sublayer, single-crystal film, atomic force microscopy, transfer phenomena.

УДК 669

## ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ ИМПУЛЬСНЫМ ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ НА СТРУКТУРУ ПОВЕРХНОСТИ НЕЭКВИАТОМНОГО ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОГО СПЛАВА СИСТЕМЫ Al–Co–Cr–Fe–Ni

© 2021 г. К. А. Осинцев<sup>a, b</sup>, В. Е. Громов<sup>a</sup>, С. В. Коновалов<sup>a, b, \*</sup>,  
Ю. Ф. Иванов<sup>a, c</sup>, И. А. Панченко<sup>a</sup>, С. Чэнь<sup>a, b</sup>

<sup>a</sup>Сибирский государственный индустриальный университет,  
Новокузнецк, 654007 Россия

<sup>b</sup>Самарский национальный исследовательский университет им. акад. С.П. Королева,  
Самара, 443086 Россия

<sup>c</sup>Институт сильноточной электроники Сибирского отделения Российской академии наук,  
Томск, 634055 Россия

\*e-mail: ksv@ssau.ru

Поступила в редакцию 27.11.2020 г.

После доработки 26.01.2021 г.

Принята к публикации 30.01.2021 г.

Проведено электронно-микроскопическое исследование поверхности высокоэнтропийного сплава системы Al–Co–Cr–Fe–Ni, полученного с помощью проволочно-дугового аддитивного производства и облученного импульсным электронным пучком. Показано, что сплав является поликристаллическим агрегатом с размером зерен (4–15) мкм и обладает неэквивалентным составом с повышенным содержанием алюминия и никеля. Установлено, что приграничные объемы сплава (объемы, расположенные вдоль границ зерен) обогащены атомами хрома и железа, объем зерен обогащен атомами никеля и алюминия, кобальт распределен в сплаве квазиоднородно. Показано, что облучение высокоэнтропийного сплава импульсным электронным пучком приводит к фрагментации поверхностного слоя образцов микротрещинами, сопровождается гомогенизацией поверхностного слоя и образованием субмикро- нанокристаллической (100–200 нм) структуры. Изменение элементного состава поверхностного слоя образцов высокоэнтропийного сплава после облучения в вакууме импульсным электронным пучком не выявлено.

**Ключевые слова:** высокоэнтропийный сплав, Al–Co–Cr–Fe–Ni, проволочно-дуговое аддитивное производство, импульсный электронный пучок, микроструктура, сканирующая электронная микроскопия, поверхность, нанокристаллическая структура.

DOI: 10.31857/S1028096021080112

### ВВЕДЕНИЕ

Одним из стремительно развивающихся направлений современного материаловедения является разработка и исследование относительно нового класса материалов – высокоэнтропийных сплавов (ВЭС) [1–3]. Повышенное внимание к этим сплавам вызвано их необычными свойствами, микроструктурой и композиционным составом [4]. В отличие от традиционных сплавов, ВЭС состоят из нескольких основных элементов (не менее 5), содержание каждого из которых может варьироваться от 5 до 35 ат. % [5]. Это приводит к возникновению различных эффектов, таких как высокая энтропия смешения элементов, низкая скорость диффузии и сильное искажение кристаллической решетки, что обуславливает высо-

кую термическую стабильность, прочность и твердость высокоэнтропийных сплавов [6, 7].

В настоящее время известны различные способы получения ВЭС, включающие как традиционные методы (вакуумная дуговая плавка [8]), так и аддитивные технологии (селективное лазерное плавление (selective laser melting) [9], прямое осаждение металла (direct metal deposition) [10], плавление электронным пучком (electron beam melting) [11] и лазерная наплавка (laser cladding) [12]). В одной из последних работ был предложен инновационный метод изготовления высокоэнтропийных сплавов с помощью проволочно-дугового аддитивного производства с использованием комбинированной проволоки из нескольких жил (combined cable wire arc additive manufacturing) [13].

Сплав системы Al–Co–Cr–Fe–Ni, полученный этим методом продемонстрировал возможность изготовления больших деталей из высокоэнтропийных материалов с высокой скоростью, что являлось недоступным при других методах аддитивного производства.

За последние десятилетия внешние энергетические воздействия, такие как лазерные пучки, пучки ионов и электронов, привлекли большое внимание в области модификации поверхности [14, 15]. Известно, что такого рода модификация позволяет улучшить свойства поверхности (например, твердость и коррозионную стойкость) в результате образования мелкозернистой структуры из сильно переохлажденного расплава и метастабильных фазовых превращений, а также благодаря деформационному упрочнению, вызванному термическими напряжениями [16, 17].

Поверхностная обработка высокоэнтропийных сплавов с помощью электронных пучков была также применена в ряде работ с целью улучшения поверхностных свойств, гомогенизации элементного состава и измельчения зеренной структуры [18, 19].

Целью настоящей работы являлось исследование структуры и элементного состава высокоэнтропийного сплава, изготовленного методом проволочно-дугового аддитивного производства с использованием комбинированной проволоки из нескольких жил и подвергнутого облучению импульсным электронным пучком.

### МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для изготовления объемных образцов в качестве исходного материала была использована проволока, состоящая из трех жил различного состава: алюминиевая проволока (Al = 99.95%, диаметр 0.5 мм), хромоникелевая проволока X20H80 (Cr = 20%, Ni = 80%, диаметр 0.4 мм), а также проволока из прецизионного сплава 29HK (Co = 17%, Fe = 54%, Ni = 29%, диаметр 0.4 мм). Диаметр комбинированной проволоки составлял = 1 мм. Образцы были получены послойным нанесением на подложку из стали с помощью плавления проволоки в атмосфере инертного газа (Ar = 99.99%) [13]. Использовался следующий режим нанесения слоев: скорость подачи проволоки 8 м/мин, напряжение 17 В, скорость движения горелки 0.3 м/мин, температура подогрева подложки = 250°C. Исходные образцы имели размеры 60 × 140 × 20 мм. Для облучения электронным пучком образцы размером 10 × 10 × 5 мм вырезали из средней части исходных образцов. Обработку поверхности сплава осуществляли на установке

“СОЛО” [20] при следующих параметрах: энергия ускоренных электронов 18 кэВ, плотность энергии пучка электронов  $E_S = 10, 15, 20, 25, 30$  Дж/см<sup>2</sup>, длительность импульса пучка электронов 200 мкс, количество импульсов 3. Облучение проводили в вакууме при давлении остаточного газа (аргон) в камере установки 0.02 Па. Травление поверхности исходных образцов для выявления микроструктуры осуществляли раствором HNO<sub>3</sub> и HCl в соотношении 1 : 3. Структуру и элементный состав поверхности облученных образцов изучали методами растровой электронной микроскопии (прибор “LEO EVO 50”, Carl Zeiss) с энергодисперсионным анализатором INCA-energy.

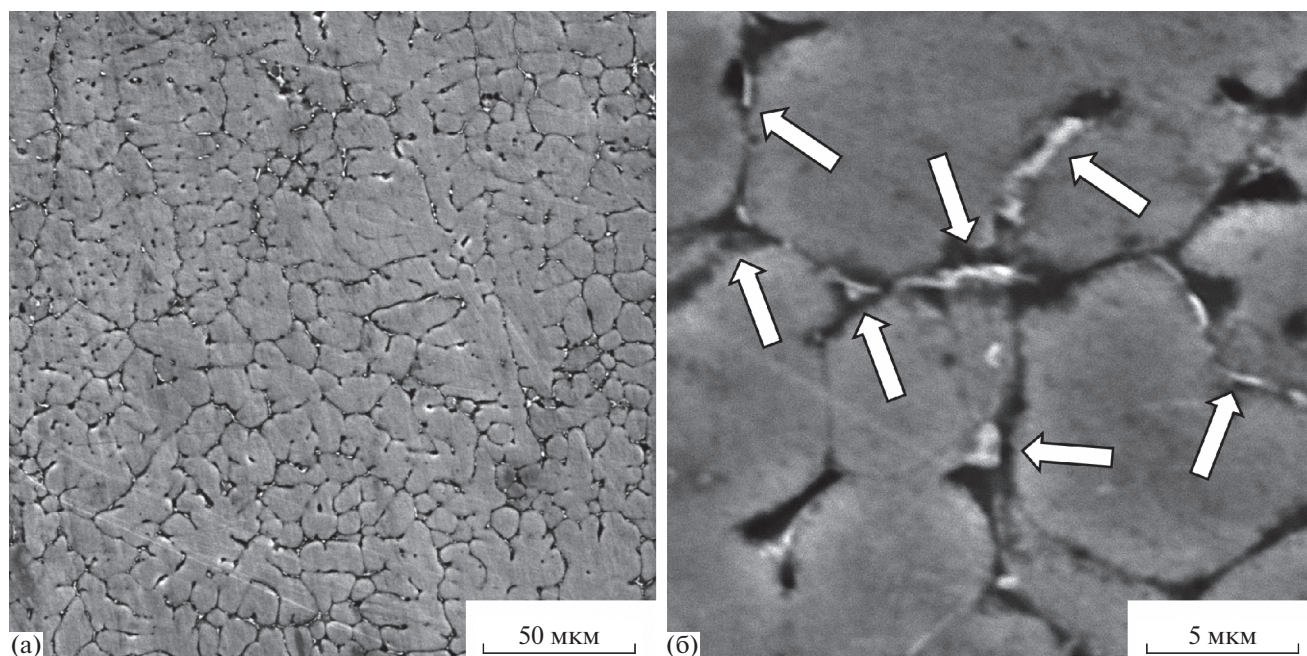
### РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характерное изображение структуры образцов ВЭС в исходном состоянии, полученное методом растровой электронной микроскопии (РЭМ), представлено на рис. 1. Травление поверхности образцов ВЭС приводит к выявлению зеренной структуры (рис. 1а). Размеры зерен изменяются в пределах от 4 до 15 мкм. Вдоль границ зерен выявляются включения второй фазы (рис. 1б, включения указаны стрелками).

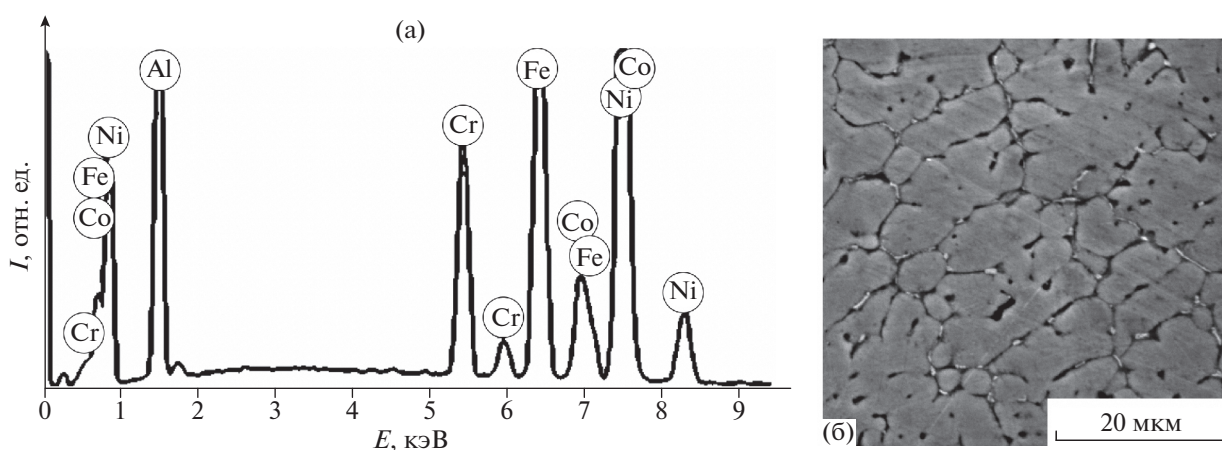
Элементный состав сплава перед облучением импульсным электронным пучком определяли методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА). На рис. 2а приведен энергетический спектр участка сплава, РЭМ-изображение которого представлено на рис. 2б.

Отчетливо видно, что в исследуемом материале присутствуют атомы алюминия, железа, никеля, хрома и кобальта. Результаты количественного анализа элементного состава исследуемого сплава до энергетического воздействия (усреднение осуществляли по пяти произвольно выбранным участкам) приведены в табл. 1. в строке с индексом “0”. Отчетливо видно, что основными элементами исследуемого сплава являются алюминий (36.5 ат. %) и никель (33.7 ат. %). Железо, хром и кобальт присутствуют в сравнительно меньшем количестве. Таким образом, использованный в настоящей работе метод изготовления материала приводит к формированию ВЭС неэквивалентного состава с повышенным содержанием алюминия и никеля.

Методами картирования установлено, что границы зерен и примыкающие к ним области обогащены атомами хрома и железа, объем зерен обогащен атомами никеля и алюминия, кобальт распределен в сплаве квазиоднородно. Таким об-



**Рис. 1.** РЭМ-изображение структуры поверхности ВЭС в исходном состоянии: а – увеличение  $\times 1000$ , б – увеличение  $\times 10000$ . Стрелками указаны включения второй фазы.



**Рис. 2.** РСМА-спектр (а), полученный с области ВЭС, РЭМ-изображение которого приведено на (б).

разом, в полученном сплаве наблюдается группирование атомов элементов по различным областям.

Облучение ВЭС импульсным электронным пучком приводит к существенному преобразованию структуры поверхностного слоя материала.

Выполненные исследования показали, что независимо от плотности энергии пучка электронов (в указанном выше диапазоне), поверхность облученного сплава разделяется на мелкие фрагменты посредством микротрещин (рис. 3а, 3б). При этом размеры фрагментов достигают не-

скольких сотен микрометров, существенно превышая размеры зерен исходного сплава.

Увеличение плотности энергии пучка электронов до  $30 \text{ Дж/см}^2$  приводит к формированию поверхностного слоя, зеренная структура которого при сравнительно малых увеличениях не выявляется (рис. 3б). Последнее позволяет предположить, что высокоскоростное плавление и последующая высокоскоростная кристаллизация, имеющие место при облучении материала импульсным электронным пучком, приводит к гомогенизации поверхностного слоя образца, т.е. к формированию



**Таблица 1.** Элементный состав поверхностного слоя ВЭС в исходном состоянии и после облучения импульсным электронным пучком

$E_S$ , Дж/см <sup>2</sup>	Концентрация, ат. %				
	Al	Cr	Fe	Co	Ni
0	36.5	8.6	16.4	4.9	33.7
10	33.1	8.8	16.8	5.0	36.3
15	34.4	8.2	16.0	5.0	36.4
20	34.8	7.4	15.3	5.3	37.2
25	34.1	8.3	16.4	5.0	36.2
30	32.8	8.0	16.0	5.3	37.9

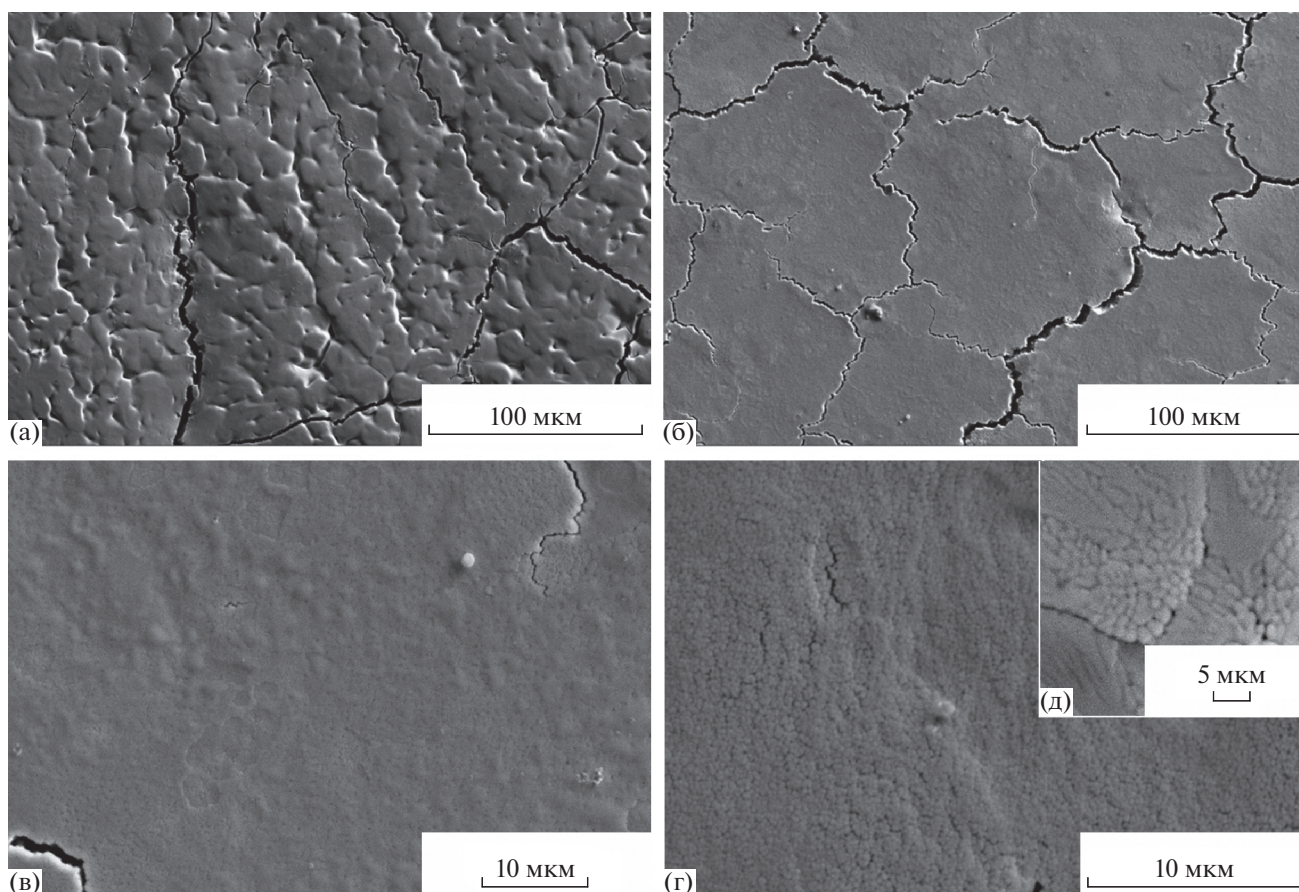
однородного по элементному составу сплава. В этом случае границы зерен не выявляются.

Исследование облученного сплава при больших увеличениях позволило выявить формирование в поверхностном слое субмикро- нанокристаллической структуры (рис. 3в–3д). Размеры

кристаллитов изменяются в пределах от 100 до 200 нм (рис. 3г, 3д).

Методом картирования установлено, что приграничные объемы сплава (объемы, расположенные вдоль границ зерен) в исходном состоянии обогащены атомами хрома и железа, объем зерен обогащен атомами никеля и алюминия, атомы кобальта распределены в сплаве квазиоднородно.

Существует вероятность, что облучение сплава импульсным электронным пучком в режиме плавления поверхностного слоя может привести к неконтролируемому изменению элементного состава материала, связанного с удалением поверхностных загрязнений [21]. Выполненные методом РСМА исследования элементного состава поверхностного слоя ВЭС, облученного импульсным электронным пучком, не подтвердили данное предположение. Действительно, как следует из анализа результатов, приведенных в табл. 1, элементный состав поверхностного слоя сплава практически не зависит от плотности энергии пучка электронов и в пределах ошибки измере-



**Рис. 3.** РЭМ-изображения структуры поверхности образцов высокоэнтропийного сплава, облученного импульсным электронным пучком (200 мкс, 3 имп.) при различных плотностях энергии пучка электронов: а – 10 Дж/см<sup>2</sup>, б–г, д (врезка) – 30 Дж/см<sup>2</sup>.

ния повторяет элементный состав исходного материала.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом проволочно-дугового аддитивного производства получен неэквивалентный высокоэнтропийный сплав системы Al–Co–Cr–Fe–Ni. Показано, что сплав является поликристаллическим агрегатом, размеры зерен которого изменяются в пределах (4–15) мкм. Вдоль границ зерен выявляются включения второй фазы. Установлено, что приграничные объемы сплава (объемы, расположенные вдоль границ зерен) обогащены атомами хрома и железа, объем зерен обогащен атомами никеля и алюминия, кобальт распределен в сплаве квазиоднородно. Показано, что облучение ВЭС импульсным электронным пучком приводит к фрагментации поверхностного слоя образцов микротрещинами. Размеры фрагментов достигают нескольких сотен микрометров, существенно превышая размеры зерен исходного сплава. Установлено, что облучение ВЭС импульсным электронным пучком (30 Дж/см<sup>2</sup>, 200 мкс, 3 имп.) сопровождается гомогенизацией поверхностного слоя образцов и образованием субмикронанокристаллической структуры с размером кристаллитов 100–200 нм. Показано, что облучение ВЭС в вакууме импульсным электронным пучком с теми же параметрами не приводит к изменению элементного состава сплава.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 20-19-00452).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Miracle D.B., Senkov O.N.* // Acta Mater. Elsevier Ltd. 2017. V. 122. P. 448. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.08.081>
2. *Tsai M.-H., Yeh J.-W.* // Mater. Res. Lett. 2014. V. 2. № 3. P. 107. <https://doi.org/10.1080/21663831.2014.912690>
3. *Ye Y.F., Wang Q., Lu J., Liu C.T., Yang Y.* // Mater. Today. 2016. V. 19. № 6. P. 349. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2015.11.026>
4. *Zhang Y., Zuo T.T., Tang Z., Gao M.C., Dahmen K.A., Liaw P.K.* // Prog. Mater. Sci. Elsevier Ltd. 2014. V. 61. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.10.001>
5. *Cantor B., Chang I.H., Knight P., Vincent A.B.* // Mater. Sci. Eng. A. 2004. V. 375–377. № 1–2. P. 213. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.257>
6. *Karati A., Guruvidyathri K., Hariharan V.S., Murty B.S.* // Scr. Mater. Elsevier Ltd. 2019. V. 162. P. 465. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2018.12.017>
7. *Zhang Y., Zuo T.T., Tang Z., Gao M.C., Dahmen K.A., Liaw P.K.* // Prog. Mater. Sci. 2014. V. 61. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.10.001>
8. *Yurchenko N.Y., Stepanov N.D., Shaysultanov D.G., Tikhonovsky M.A., Salishchev G.A.* // Mater. Charact. 2016. V. 121. P. 125. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2016.09.039>
9. *Niu P.D., Li R.D., Yuan T.C., Zhu S.Y., Chen C., Wang M.B.* // Intermetallics. 2019. V. 104. P. 24. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2018.10.018>
10. *Sistla H.R., Newkirk J.W., Frank Liou F.* // Mater. Des. Elsevier Ltd. 2015. V. 81. P. 113. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.05.027>
11. *Shiratori H., Fujieda T., Yamanaka K., Koizumi Y., Kuwabara K., Kato T.* // Mater. Sci. Eng. A. Elsevier, 2016. V. 656. P. 39. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2016.01.019>
12. *Geng Y., Kononov S.V., Chen X.* // Prog. Phys. Met. 2020. V. 21. № 1. P. 26. <https://doi.org/10.15407/ufm.21.01.026>
13. *Shen Q., Kong X., Chen X.* // J. Mater. Sci. Technol. Elsevier Ltd. 2021. V. 74. P. 136. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.10.037>
14. *Panin S.V., Vlasov I.V., Sergeev V.P., Maruschak P.O., Sunder R., Ovechkin B.B.* // Int. J. Fatigue. 2015. V. 76. P. 3. <https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2014.10.011>
15. *Surzhikov A.P., Frangulyan T.S., Ghyngazov S.A., Vasil'ev I.P.* // Tech. Phys. Lett. 2014. V. 40. № 9. P. 762. <https://doi.org/10.1134/S1063785014090144>
16. *Nahmany M., Hooper Z., Stern A., Geanta V., Voiculescu I.* // Metall. Microstruct. Anal. Springer US. 2016. V. 5. № 3. P. 229. <https://doi.org/10.1007/s13632-016-0276-y>
17. *Moskvina V.A., Astafurova E.G., Ramazanov K.N., Mair G.G., Astafurov S.V., Melnikov E.V.* // Mater. Charact. Elsevier. 2019. V. 153. P. 372. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2019.05.029>
18. *Lyu P., Chen Y., Liu Z., Cai J., Zhang C., Jin Y.* // Appl. Surf. Sci. Elsevier B.V. 2020. V. 504. P. 144453. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144453>
19. *Cai J., Zu Z., Li C., Lyu P., Guan Q., Li Y.* // Oxid. Met. 2020. V. 94. P. 1. <https://doi.org/10.1007/s11085-020-10007-6>
20. *Ivanov Y.F., Gromov V.E., Kononov S.V.* // Arab. J. Sci. Eng. 2009. V. 34. № 2. P. 233. <https://doi.org/10.1111/J.2191-4281>
21. *He J., Yang J., Zhao W., Long J., Lan C., Liu E., Chen X., Li J., Yang Z., Dong P., Wang T., Shi J.* // Appl. Surf. Sci. 2020. V. 515. P. 145990. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.145990>

## Effect of Pulsed Electron Beam Irradiation on The Surface Structure of a Non-Equiatomic High-Entropy Alloy of the Al–Co–Cr–Fe–Ni System

K. A. Osintsev<sup>1,2</sup>, V. E. Gromov<sup>1</sup>, S. V. Konovalov<sup>1,2,\*</sup>, Yu. F. Ivanov<sup>1,3</sup>, I. A. Panchenko<sup>1</sup>, X. Chen<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>*Siberian State Industrial University, Novokuznetsk, 654007 Russia*

<sup>2</sup>*Samara National Research University, Samara, 443086 Russia*

<sup>3</sup>*Institute of High Current Electronics, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Tomsk, 634055 Russia*

\**e-mail: ksv@ssau.ru*

In this work, an electron microscopic study of the surface of a high-entropy alloy (HEA) of the Al–Co–Cr–Fe–Ni system was obtained by wire-arc additive manufacturing and modified with a pulsed electron beam was performed. It was shown that the alloy is a polycrystalline aggregate with a grain size of 4–15  $\mu\text{m}$  and has a non-equiatomic composition with a high content of Al and Ni. It is established that the boundary volumes of the alloy (volumes located along the grain boundaries) are enriched with chromium and iron atoms, the grain volume is enriched with Ni and Al atoms, and Co is distributed in the alloy quasi-uniformly. It is shown that irradiation with a pulsed electron beam leads to fragmentation of the surface layer of samples by micro-cracks; it is accompanied by homogenization of the surface layer and the formation of a submicro-nanocrystalline (100–200) nm structure. There was no change found in the elemental composition of the HEA samples' surface layer after irradiation in a vacuum with a pulsed electron beam (200  $\mu\text{s}$ , 10–30  $\text{J}/\text{cm}^2$ , 3 pulses).

**Keywords:** high-entropy alloy, AlCoCrFeNi, wire-arc additive manufacturing, pulsed electron beam, micro-structure, scanning electron microscopy, surface, nanocrystalline structure.



УДК 66.081.6

## ИДЕНТИФИКАЦИЯ МИКРОСТРУКТУРНЫХ НЕОДНОРОДНОСТЕЙ ПОВЕРХНОСТИ НАНОФИЛЬТРАЦИОННЫХ МЕМБРАН ОФАМ-К И ОПМН-П

© 2021 г. С. И. Лазарев<sup>a</sup>, Д. Н. Коновалов<sup>a, \*</sup>, С. В. Ковалев<sup>a, b</sup>,  
О. А. Ковалева<sup>a, b</sup>, В. Ю. Рыжкин<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Тамбовский государственный технический университет,  
Тамбов, 392000 Россия

<sup>b</sup>Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина,  
Тамбов, 392000 Россия

\*e-mail: kdn1979dom@mail.ru

Поступила в редакцию 02.12.2020 г.

После доработки 07.02.2021 г.

Принята к публикации 20.02.2021 г.

Представлены два метода идентификации микроструктурных неоднородностей поверхности наночистых мембран ОФАМ-К и ОПМН-П. Метод оптической микроскопии в совокупности с применением системы автоматизированного проектирования AutoCad 2016 и стандартных средств Microsoft Excel 2010 позволяет исследовать микроструктурную неоднородность исходных образцов наночистых мембран ОПМН-П и ОФАМ-К. В работе также разработан метод, позволяющий автоматизировано рассчитывать среднюю величину диаметра засорения полупроницаемых мембран и коэффициент засоренности пористых тел. При помощи возможностей программного пакета Matlab 2017 показано использование современных инструментов для выполнения поставленной цели работы. Практический метод реализован на примере процесса наночистки с применением полупроницаемых полимерных мембран типа ОФАМ-К и ОПМН-П. Проведены сравнительные исследования автоматизированного метода, сочетающего оптико-микроскопические исследования, обработку изображений Otsu's method, программную реализацию в Matlab 2017 с методом оптической микроскопии в совокупности с применением системы автоматизированного проектирования AutoCad 2016 и стандартных средств Microsoft Excel 2010, которая более точно выявляет структурные неоднородности наночистых мембран ОФАМ-К и ОПМН-П.

**Ключевые слова:** оптико-микроскопическое исследование, функция нормального распределения, методика, гистограмма, расчет, наночисточная мембрана, поверхность, коэффициент засоренности, микроструктурные неоднородности.

**DOI:** 10.31857/S1028096021080070

### ВВЕДЕНИЕ

В мембранных процессах разделения, очистки и концентрирования промышленных растворов машиностроительных, химических, биохимических, пищевых производств и др. особая роль отведена полупроницаемой мембране. Эффективность электромембранных, электробаромембранных, баромембранных процессов разделения растворов напрямую связана с морфологией и микроструктурными характеристиками поверхностного (активного) слоя мембраны, определяющих ее селективные и проницаемые характеристики, а также влияющие на эффект обрастания мембран. Исследование обрастания мембран наряду с селективными и проницаемыми характеристиками процесса является необходимым этапом

для использования баромембранных, электро-мембранных, электробаромембранных процессов разделения растворов и сточных вод.

Авторы работы [1] констатируют, что обрастание зависит от механизма и факторов его обуславливающих, например, на процессы обратного осмоса и наночистки влияют гидродинамические условия, состав разделяемой жидкости, мембранный материал и его свойства, а также механизм возникновения концентрационной поляризации. Непосредственным ограничением для более широкого использования мембранных методов разделения является эффект обрастания.

В работе [2] процесс обрастания мембран авторы связывают с явлением осаждения или адсорбции коллоидов, частиц, биомолекул и макромо-

лекул (например, белков, полисахаридов), солей на поверхности и/или внутри пор и стенок пор в процессе разделения растворов.

В работе [3] показано влияние ионной имплантации на структуру и свойства полимерных материалов. Отмечается, что для проведения данного процесса необходимо контролировать многие физические и химические процессы, происходящие при ионной бомбардировке мембран, которые вызывают химическую модификацию мембран, приводящую к снижению гидрофобности и появлению повышенной адсорбционной способности обрабатываемой поверхности.

Проведенные в работе [4] исследования показали, что процесс образования отложений на мембране при обработке суспензией, содержащей  $\text{CaCO}_3$ , зависит от способности к регенерации материала путем обратной промывки. Дополнена эмпирическая формула, оценивающая механизм обрастания мембран, которая улучшила точность описания процесса микрофльтрационного разделения раствора с применением полиуретановой мембраны.

Анализ работ [1–4] показывает, что получение приемлемых проницаемых и задерживаемых коэффициентов решается при использовании новых модификаций полимерных мембран, но при этом совершенно неизученным остается исследование микроструктурных неоднородностей поверхности наночистотных мембран (при большой выборке экспериментальных данных).

Современные методы исследований, позволяющие однозначно интерпретировать результаты по поверхностной микроструктурной неоднородности или шероховатости наночистотных полимерных мембран являются ограниченными для широкого круга заводских лабораторий, которые оснащены аппаратами для исследования выбранных объектов методами силовой и электронной микроскопии. Наряду с этими методами предлагается подход для оценки микроструктурных неоднородностей полимерных мембран с применением оптической микроскопии, которая доступна более широкому кругу лабораторий.

Удовлетворительный анализ шероховатости и неоднородности поверхности мембран традиционными и распространенными методами исследования поверхностной морфологической структуры различных типов полупроницаемых и ионообменных перегородок приведен в работах [5–23].

Из работ [5–24] следует, что рассмотренные методы не позволяют автоматизировать процесс расчета микроструктурных неоднородностей селективно-проницаемой поверхности (морфологии) наночистотных мембран, что напрямую связано с изучением процесса обрастания (загрязнения) полимерных мембран. Использо-

вание процесса автоматизированного расчета микроструктурных неоднородностей (морфологии) поверхности позволяет адекватно подходить к определению производительности мембранного процесса разделения, очистки и концентрирования промышленных растворов и стоков.

Описанное в литературе применение современных прикладных программ для анализа поверхностной микроструктуры материалов (анализа изображений), показало, что такие экспертные системы в основной массе ориентированы на металлургию, когда в роли микроструктурных неоднородностей мембран выступают частицы металлов и другие компоненты.

В работе [25] представлен цифровой способ обработки изображений для анализа поверхностной микроструктуры пленок нанотрубчатого оксида титана по данным 2D-изображений растровой электронной микроскопии с использованием программы ImageJ, который показал удовлетворительную применимость для анализа выбранных объектов исследования.

В источнике [26] исследована возможность классификации и математического описания микро- и наноструктур, наблюдаемых на поверхности при газофазной модификации сульфированных и фторированных полимерных пленок. В этой же работе рассматривается анализ топографических особенностей поверхности, двумерный Фурье-анализ и частная кластеризация эмпирических свойств пикселей, характеризующих отдельные типизированные элементы при анализе поверхностной морфологии. Проведенный анализ работы этих авторов не показал связь изучаемой структуры поверхностной морфологической неоднородности исследуемых пленок именно для полупроницаемых мембран и связь их с эффектом обрастания в процессах разделения растворов.

В работе [27] приведена методология исследования тонких пленок с использованием методов цифровой обработки изображений. Этот метод состоит из системы компьютерного зрения и интегрирован с методами сбора и обработки цифрового изображения при помощи специальных программных продуктов, при этом метод позволяет одновременно измерять большие неравномерности поверхностной структуры в нескольких точках мембраны, что дает возможность получить более объективную картину изучаемой структуры по сравнению со сканирующими методами.

Современные программы для обработки изображений поверхности, такие как Image Expert Pro 3, Image Expert Sample 2, Image Expert Gauge, Image Expert 3D, как правило, предназначены для анализа металлических, графитовых включений, зеренной структуры, определения количества альфа-фазы, микроструктуры сталей [28], но у всех этих

**Таблица 1.** Рабочие характеристики мембран ОФАМ-К и ОПМН-П

Рабочие характеристики	Тип мембраны	
	ОФАМ-К	ОПМН-П
Рабочее давление, МПа	3.0	1.6
Минимальная производительность по воде при $T = 298$ К, $\text{м}^3/\text{м}^2 \text{ с}$	$2.22 \times 10^{-5}$	$2.77 \times 10^{-5}$
Коэффициент задержания (не менее), %	0.15% NaCl	
Рабочий диапазон, рН	0.95	0.55
Максимальная температура, К	2–12	
	323	

программ имеется существенный недостаток: они не представляют возможность работать с новыми образцами плоских цифровых изображений. При этом они выступают только лишь как демонстраторы заложенных в эти программные продукты эталонов сравнения.

Встречаются также фрагментированные работы по обработке цифровых изображений композитных полимерных мембран, например, [29, 30]. Программные продукты этого типа обладают несомненными преимуществами: кооперацией (возможностью использования этих продуктов на этапе обмена информацией между родственными научными направления образовательных организаций и НИИ), адекватностью обработки информации по поверхностной морфологии объектов ионообменных мембран. Но существует и следующая отрицательная особенность: специфичность их применения, например, только для анализа морфологии поверхности ионообменных мембран и определения целевых участков (полиэтилен, армирующая ткань, ионит).

Поэтому в настоящей работе из всего многообразия проанализированных методов, способов, приемов, прикладных программ на основе сравнения их достоинств и недостатков было принято решение о разработке программной реализации исследования микроструктурных неоднородностей именно полимерных пористых мембран на основе разработанного программного продукта, позволяющего существенно сократить время эксперимента [31].

Целью работы является разработка и исследование методов расчета морфологии микроструктурных неоднородностей селективно-проницаемой поверхности наночистотных мембран ОПМН-П и ОФАМ-К.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Разработка оптико-микроскопического метода исследования морфологических размерных областей поверхностной структуры исследуемых мембран (метод 1).

2. Разработка метода автоматизированного определения микроструктурных неоднородностей полимерных пористых наночистотных мембран ОПМН-П и ОФАМ-К (метод 2).

3. Сравнение и анализ результатов исследования разработанными методами микроструктурных неоднородностей поверхности наночистотных мембран ОФАМ-К и ОПМН-П.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования служили наночистотные мембраны ОФАМ-К и ОПМН-П, характеристики которых представлены в табл. 1 [32, 33].

Рассчитываемый коэффициент засоренности мембран влияет на прогнозирование и определяет срок эффективной работы наночистотных мембран, элементов и установок при баромембранном и электробаромембранном разделении, концентрировании и очистке промышленных растворов и стоков. Расчет производили при помощи программы, изучающей описание основных функций *imaging processing toolbox*. Для этого в программном пакете *Matlab 2017* были использованы необходимые инструменты для осуществления достижения поставленной задачи, а также программный комплекс [31].

Методика исследования и расчета состояла в следующем. Полученные изображения наночистотных мембран ОПМН-П и ОФАМ-К подвергались оптическому исследованию (визуализации поверхности с помощью оптического микроскопа *Axio Observer Z1* (Производитель *Carl Zeiss*) с необходимым увеличением).

Выделенные участки наночистотных мембран ОПМН-П и ОФАМ-К площадью  $100 \times 100$  мкм обрабатывались при помощи *Matlab 2017* таким образом, что были получены основные параметры: средний диаметр засоренности микроструктурной неоднородности и коэффициент засоренности мембран. При обработке больших массивов данных по средним диаметрам засоренности и коэффициенту засоренности мембран

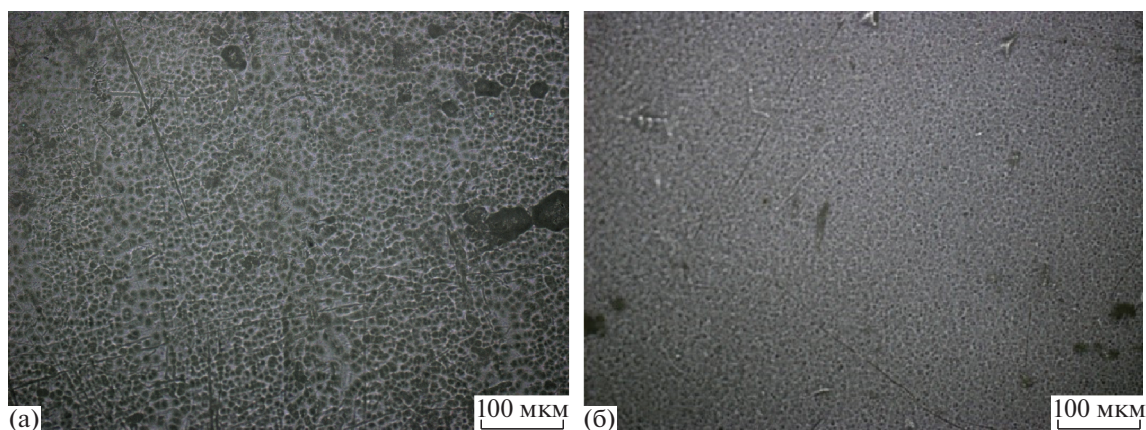


Рис. 1. Оптико-микроскопические фотографии образцов нанофильтрационных мембран ОПМН-П (а) и ОФАМ-К (б).

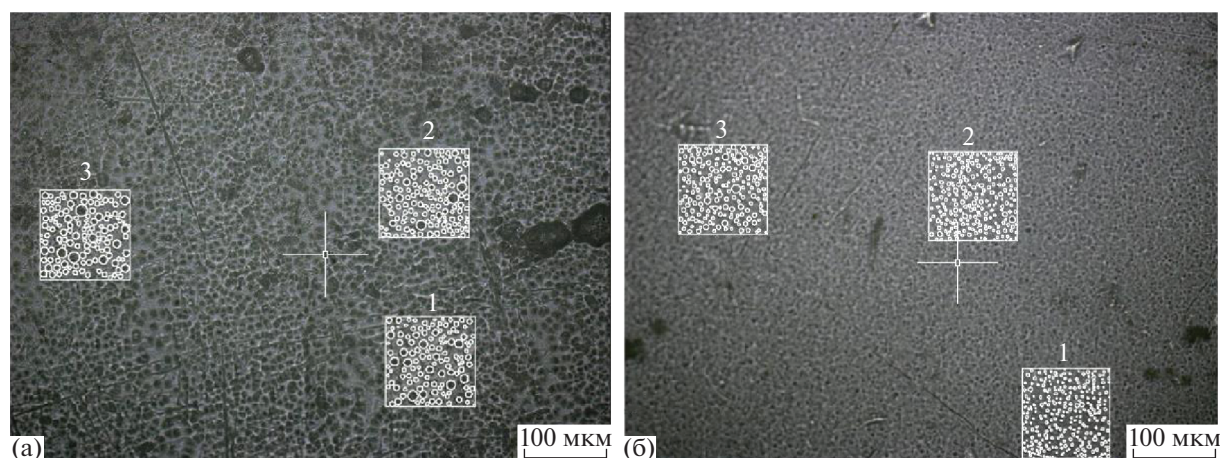


Рис. 2. Оптико-микроскопические фотографии образцов нанофильтрационных мембран с тремя равномерными зонами для ОПМН-П (а) и ОФАМ-К (б).

использовался ПК, который позволил снизить и рассчитать погрешность выполненных измерений при помощи стандартных методов математической статистики.

При оптико-микроскопическом исследовании проводилась процедура фиксации изображения с помощью программы анализа изображений Axiovision (рис. 1).

Далее проводилась процедура экспорта данных оптико-микроскопических фотографий в систему автоматизированного проектирования AutoCad 2016. На полученных фотографиях поверхности мембран визуально выбирались три равномерные зоны (без существенных геометрических отклонений). На каждой мембране площадь выбранных равномерных зон (квадратных элементов) составляла по 10000 мкм<sup>2</sup> каждая, причем масштаб выбранных областей строго со-

ответствовал масштабу фотографий, полученных на этапе ранее.

В полученных квадратных областях исследуемой площади (рис. 2), описывались диаметрными размерами (окружностями) затемнения, характерные для микроструктурных неоднородностей. При помощи системы автоматизированного проектирования AutoCad 2016 с высокой точностью определялись микроструктурные диаметрными размеры на активном слое мембраны.

При использовании стандартной функции AutoCad 2016 “извлечение данных” извлекались основные параметры (диаметр, площадь каждого элемента) для всех трех квадратных областей выборок. Применение функции извлечения данных позволяло осуществлять тройную выборку данных для каждой мембраны, по которой составлялась трехтабличная выборка.

**Таблица 2.** Расчетные площади мембран ОПМН-П и ОФАМ-К (метод 1)

Тип мембраны	Площадь затемненной поверхности $S_3$ , мкм <sup>2</sup>	Площадь чистой поверхности $S_4$ , мкм <sup>2</sup>	Коэффициент засоренности
ОПМН-П	3065	6935	0.44
ОФАМ-К	1840	8159	0.22

**Таблица 3.** Средний диаметр микроструктурных неоднородностей и отклонение (метод 1)

Тип мембраны	Средний диаметр $d_{cp}$ , мкм	Среднеквадратичное отклонение, $\sigma$
ОПМН-П	5.08	1.73
ОФАМ-К	2.91	1.07

Для расчета площади чистой поверхности трех квадратных областей-выборок проводилось суммирование площадей каждой из трех выборок, а затем вычитание их из общей области выборки. Далее находилась коэффициент засоренности по отношению:

$$K = \frac{S_3}{S_4}, \quad (1)$$

где  $S_3$  – площадь засоренной поверхности, мкм<sup>2</sup>;  $S_4$  – площадь чистой поверхности, мкм<sup>2</sup>.

Полученные результаты характеристик заносились в табл. 2.

Для анализа полученных данных использовался пакет Microsoft Excel 2010. При помощи функции описательной статистики программой рассчитывались параметры среднеквадратичного отклонения и среднего диаметра. Полученные результаты заносились в табл. 3.

Для проведения дальнейших расчетов необходима проверка правильности анализа полученных данных, решаемая при построении гистограмм. Построение гистограмм проводится с

применением стандартных настроек Microsoft Excel 2010. При переходе во вкладку “данные” производится вызов функции “анализ данных” с появлением диалогового окна с возможностью выбора различных функций, где выбирается гистограмма. Затем осуществляется автоматизированный выбор диапазона полученных в ходе расчета данных и производится построение гистограммы (рис. 3).

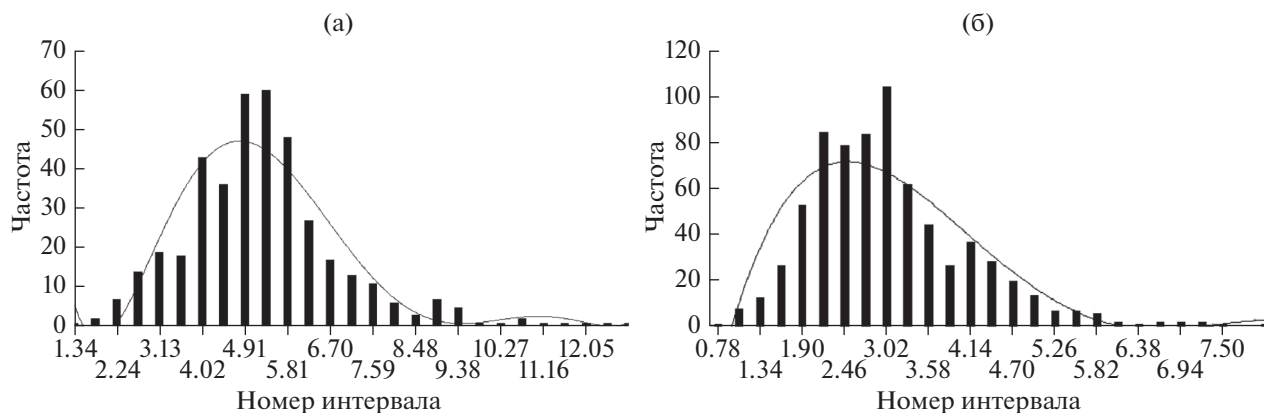
При автоматизированном расчете ПК самостоятельно выбирается размах (параметр, определяющий ширину гистограммы (определенный разброс полученных величин)), который рассчитывается по формуле (2):

$$R = X_{\max} - X_{\min}, \quad (2)$$

где  $X_{\max}$  – максимальное значение выборки,  $X_{\min}$  – минимальное значение выборки.

При помощи ПК разбивается полученный диапазон на несколько интервалов, количество которых рассчитывается по зависимости (3):

$$k = \sqrt{n \pm 2}, \quad (3)$$



**Рис. 3.** Гистограммы частоты попадания размера диаметров микроструктурных неоднородностей от номера интервала размеров диаметров микроструктурных неоднородностей мембран ОПМН-П (а) и ОФАМ-К (б).



**Таблица 4.** Основные исследуемые параметры (метод 1)

Тип мембраны	ОПМН-П	ОФАМ-К
Стандартная ошибка	0.09	0.04
Дисперсия выборки	2.98	1.15
Асимметричность	1.13	1.03
Интервал	11.6	7.28

где  $n$  принимается в зависимости от количества полученных значений диаметров выборки.

При помощи ПК определяется ширина интервала  $h$ , которая находится из выражения (4):

$$h = \frac{R}{k}. \quad (4)$$

Для определения значений среднего диаметра микроструктурных неоднородностей мембран, стандартной ошибки расчетов, стандартного отклонения и асимметричности в Excel (в анализе данных) применяется функция “описательная статистика”, которая позволяет автоматизированным способом посчитать основные исследуемые параметры (табл. 4).

Далее производится построение функции нормального распределения диаметров микроструктурных неоднородностей мембран при использовании в Excel функции “НОРМ. РАСП” при подстановке значений среднего диаметра микроструктурных неоднородностей мембран и среднеквадратичного отклонения.

Для мембран ОПМН-П и ОФАМ-К график функции нормального распределения от распределения диаметров микроструктурных неоднородностей мембран выглядит следующим образом (рис. 4).

Другим примером обработки изображения мембран ОПМН-П, ОФАМ-К является автоматизированный метод (рис. 5).

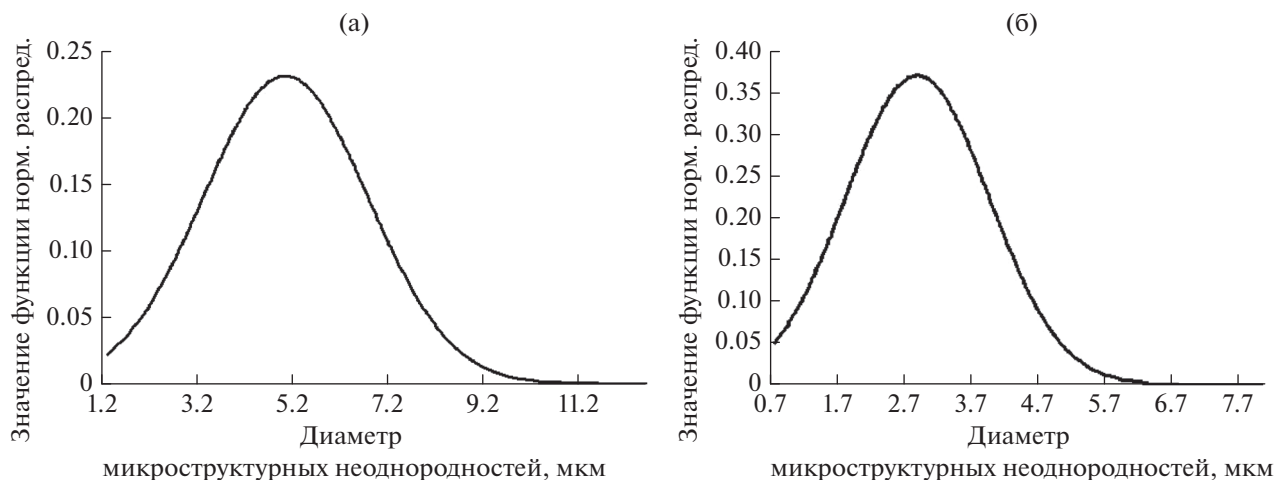
Для анализа микроструктурных неоднородностей поверхности материалов, коэффициента засоренности мембран и более полного понимания характеристик изображения выполнялось построение трехмерных точечных графиков трех видимых цветов – каналов RGB (рис. 6а, 6б).

Сравнивали черно-белые изображения с бинарными (двоичными) (рис. 7а, 7б) и оценивали их достоверность. Дополнительно проводилось визуальное сравнение этих изображений (черно-белого и бинарного). Эта процедура необходима из-за того, что в практических случаях значение порога метода Otsu’s не всегда получается достоверным из-за свойств яркости изображения или шумов. Поэтому в случае недостаточно контрастного изображения порога изображения принимали значение порога для значащей цифры.

Для разделения изображения на цвета использовались фильтры: красный, зеленый и синий. Разделение их по отдельности при наложении друг на друга позволяет получать более точное бинарное изображение (рис. 8).

Работа программы Matlab 2017 сопряжена с работой в белом цвете, для чего полученное суммарное изображение переводили в черный фон с помощью программы Matlab 2017 для получения окружностей микроструктурных неоднородностей мембран (рис. 9а, 9б).

При помощи стандартных функций Matlab 2017 определяются площади объектов на бинарном изображении, причем сохранение их производится в виде массива со значениями площади. Далее строится гистограмма распределения площадей с



**Рис. 4.** Функция зависимости нормального распределения мембраны ОПМН-П (а), ОФАМ-К (б) от распределения диаметров микроструктурных неоднородностей мембран.

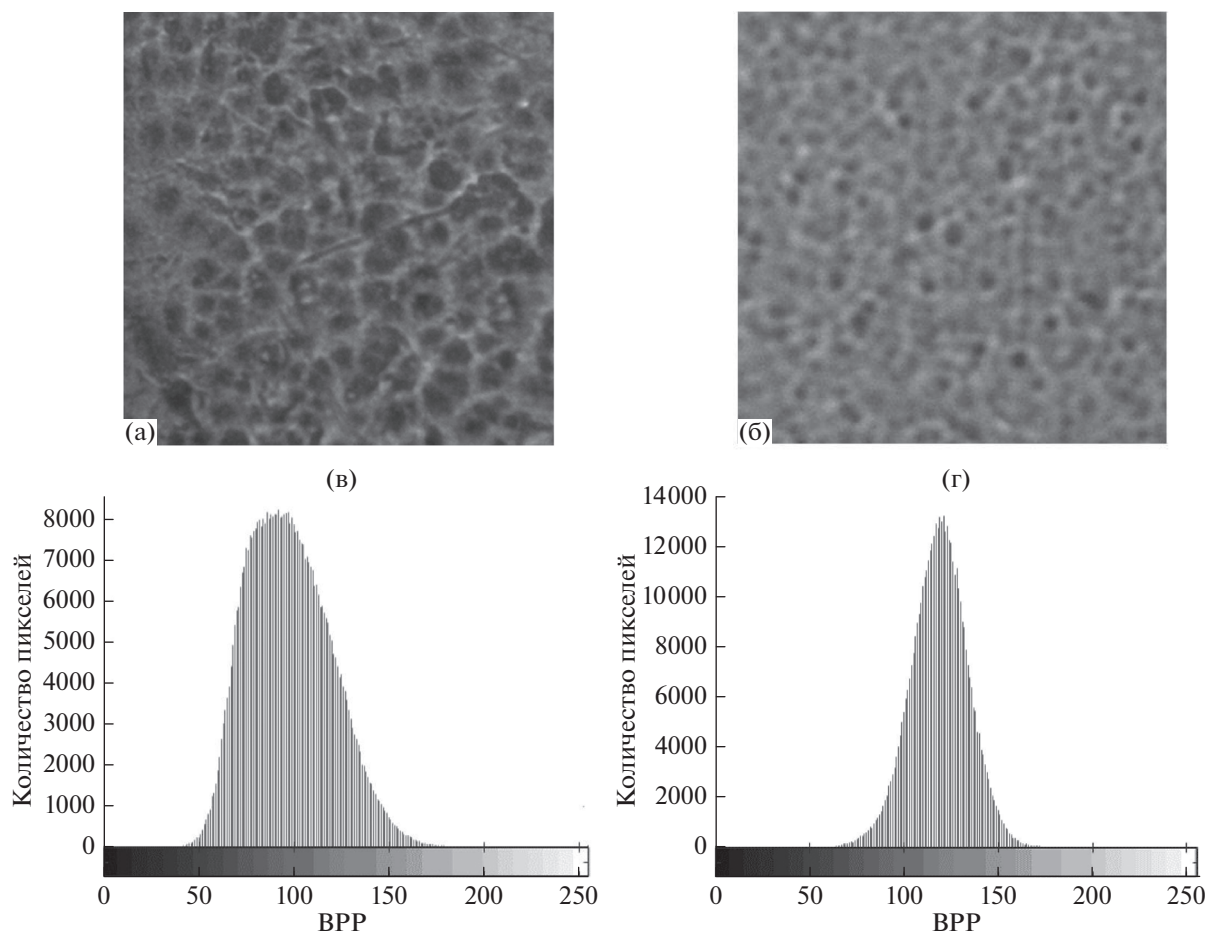


Рис. 5. Выделенные участки и гистограммы распределения цвета изображения наночисточных мембран ОПМН-П (а, в) и ОФАМ-К (б, г) площадью  $100 \times 100$  мкм.

определенным шагом в зависимости от количества полученных данных (рис. 9в, 9г).

Для оценки погрешности и надежности определения количественных характеристик морфологии поверхности анализировали три–четыре оптических изображения, полученные для различных участков поверхности исследуемой мембраны. Процедуру обработки каждого оптического изображения образца повторяли восемь, десять раз на основании рекомендаций, представленных в работе [34].

Коэффициент засоренности мембраны определяется с помощью формулы (5):

$$k = \frac{\sum S_{\text{неодн}}}{\sum S_n}, \quad (5)$$

где  $S_{\text{неодн}}$  – площадь неоднородности на изображении, мкм<sup>2</sup>;  $S_n$  – площадь исследуемого изображения, мкм<sup>2</sup>.

С помощью функции нахождения среднего значения определяем среднюю площадь микро-

структурной неоднородности поверхности мембраны и затем определяем средний диаметр микроструктурной неоднородности по формуле (6):

$$D_{\text{ср}} = \sqrt{\frac{4S_{\text{ср}}}{\pi}}, \quad (6)$$

где  $D_{\text{ср}}$  – средний диаметр микроструктурной неоднородности, мкм;  $S_{\text{ср}}$  – полученная в результате обработки изображений средняя площадь микроструктурных неоднородностей мембран, мкм<sup>2</sup>.

Расчетные данные по количеству объектов, средней площади микроструктурной неоднородности поверхности мембраны, среднего диаметра микроструктурной неоднородности мембран по разработанной методике приведены в табл. 5.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализируя гистограммы частот попадания размеров диаметров микроструктурных неоднородностей от номера интервала его размеров для мембран ОПМН-П (рис. 3а) и ОФАМ-К (рис. 3б),



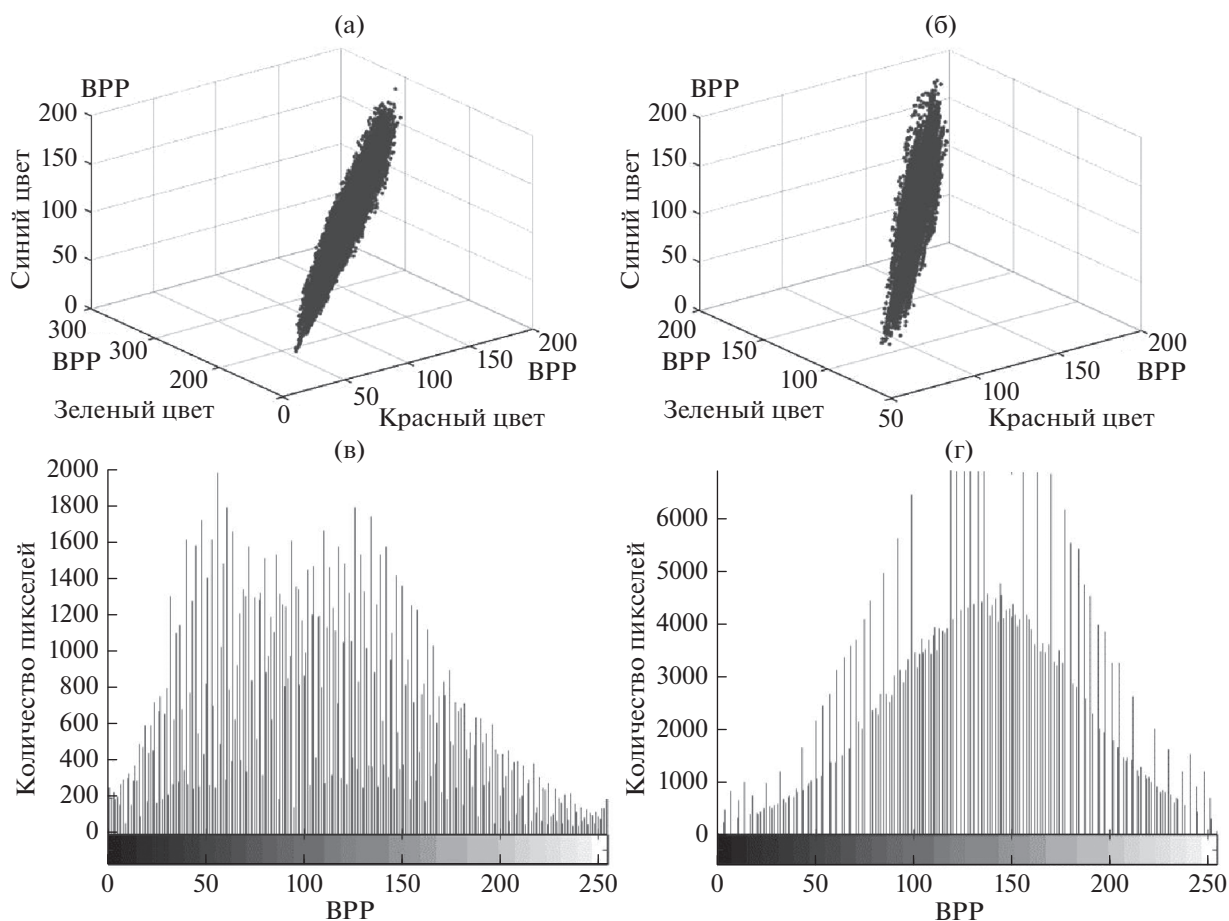


Рис. 6. Трехмерные точечные графики видимых цветов и гистограмма распределения яркости после коррекции мембран ОПМН-П (а, в) и ОФАМ-К (б, г).

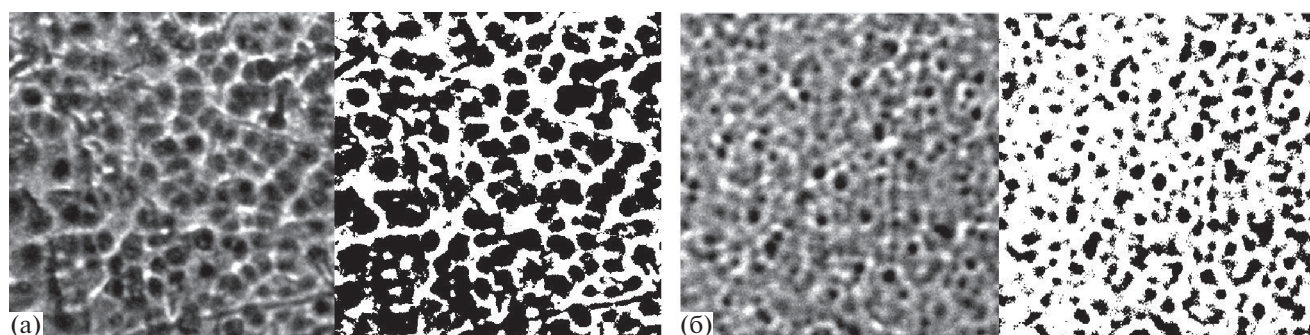


Рис. 7. Сравнение черно-белого изображения с бинарных мембран ОПМН-П (а) и ОФАМ-К (б).

можно отметить, что эти гистограммы можно ошибочно отнести к мультимодальному типу.

При сглаживании (осреднении) пиковых значений частот попадания диаметров микроструктурных неоднородностей линией тренда полиномиального типа 6 порядка отмечается схожесть ее с гистограммой обычного (колоколообразного) типа.

Стоит сразу оговориться, что сглаживание гистограмм, представленных на рис. 3а, 3б для исследуемых образцов мембран ОПМН-П, ОФАМ-К, произведено из-за допущения о том, что микроструктурные неоднородности описываются диаметральными размерами. Это (в некоторой степени) объясняет наличие пиковых значений частот исследуемых значений, представленных на ги-

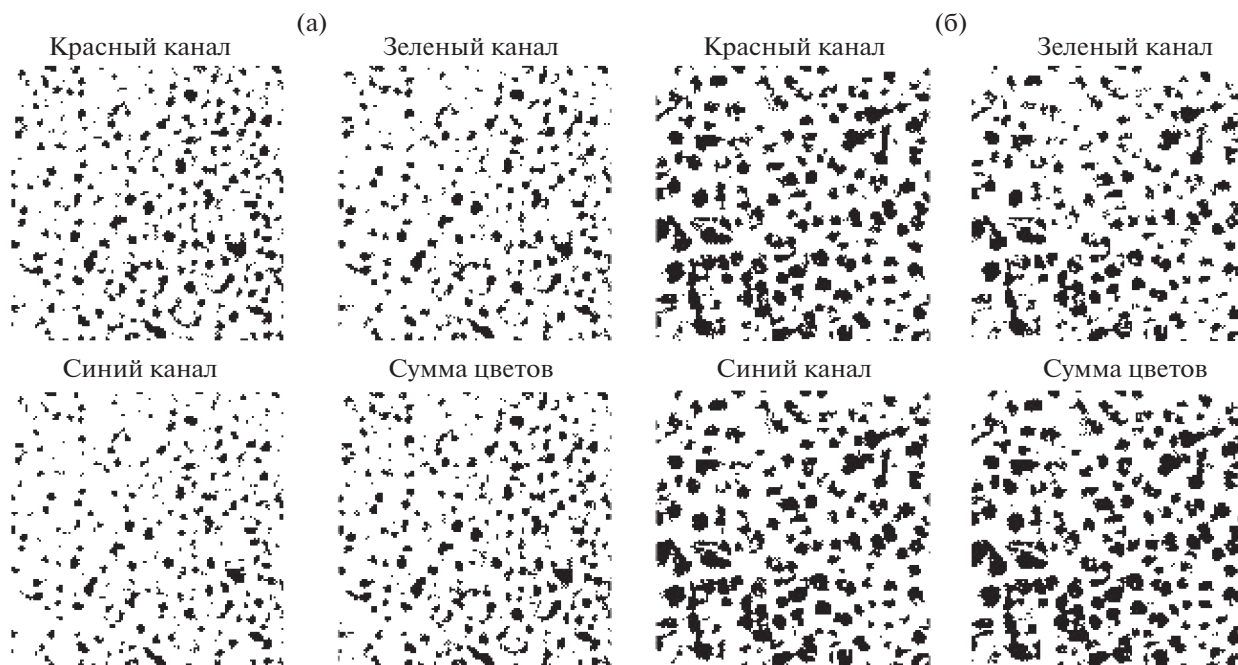


Рис. 8. Обработанные отдельные изображения по цветам и их сумма для мембран ОПМН-П (а) и ОФАМ-К (б).

стограмме, так называемое наличие доминирующей погрешности – специальной причины [35].

Чтобы удостовериться в том, что распределение подчиняется закону Гаусса необходимо провести проверку гипотезы нормальности распределения. При подтверждении гипотезы о соответствии эмпирического распределения нормальному закону, формула (7), становится возможным исследование воспроизводимости методики, т.е. определения неизменности основных параметров процесса: среднего арифметического значения и среднего квадратичного отклонения [35, 36]:

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}\right), \quad (7)$$

где  $\mu$  – центр распределения (среднее значение),  $\sigma$  – разброс распределения (стандартное отклонение).

Функция нормального распределения в аналитической форме для мембраны ОПМН-П (рис. 4а) и ОФАМ-К (рис. 4б) рассчитывается по формулам (8), (9):

$$y = \frac{1}{1.73\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(x-5.08)^2}{2 \times 1.73^2}\right), \quad (8)$$

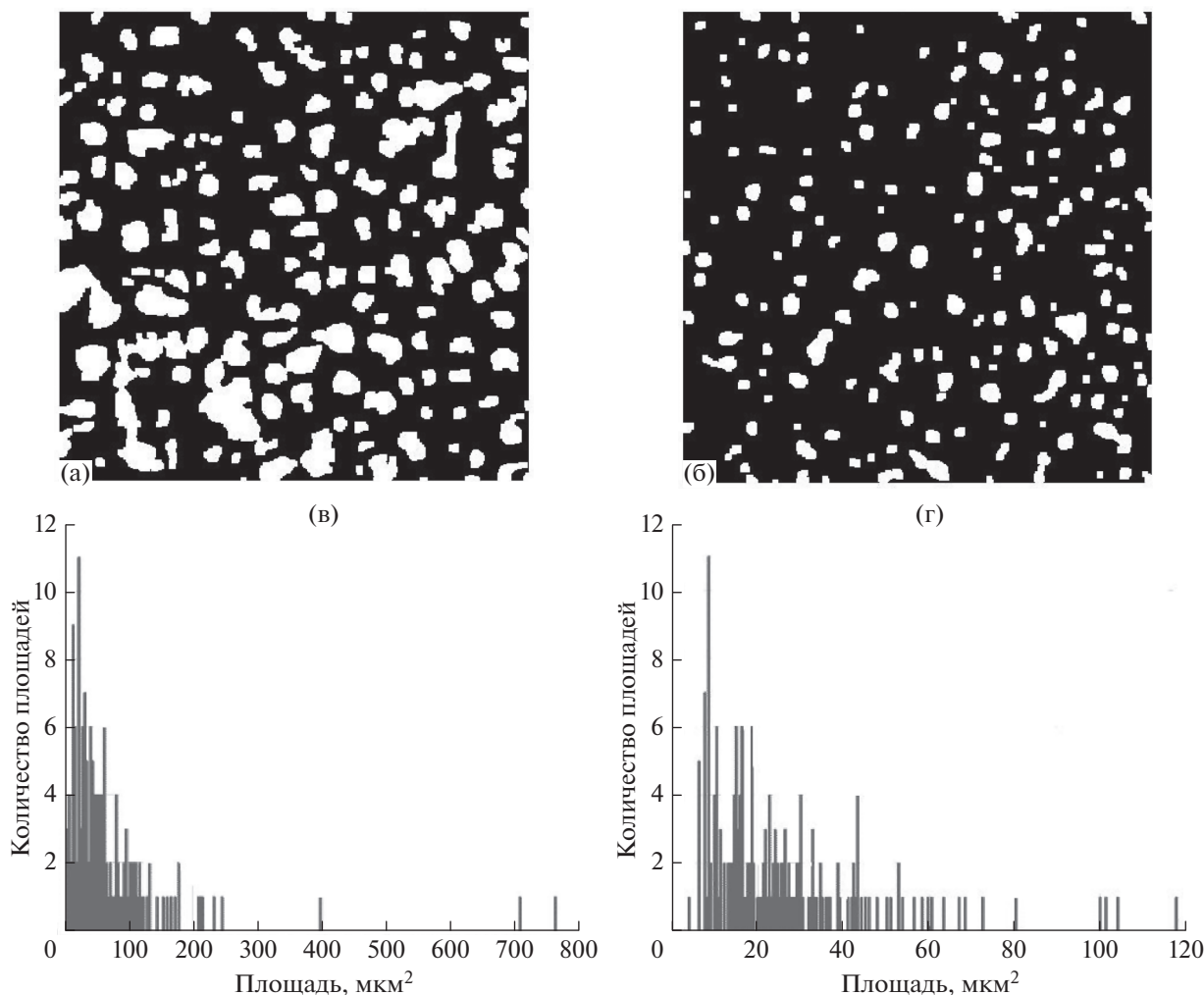
$$y = \frac{1}{1.07\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(x-2.91)^2}{2 \times 1.07^2}\right). \quad (9)$$

Таким образом, можно с уверенностью утверждать, что микроструктурные неоднородности наночистратационных мембран ОПМН-П и ОФАМ-К имеют различные диаметры, отличающиеся практически в два раза при сравнении этих мембран, что (по нашему мнению) непосредственно сказывается на разделяющей способности исследуемых пористых мембран и, следовательно, на эффекте обрастания.

Результаты, полученные при описании микроструктурных неоднородностей наночистратационных мембран используемых нами методов, и данные, представленные в работе [37], хорошо коррелируют между собой по степени задерживания некоторых ионов (ион аммония, сульфат-ион, фосфат-ион, нитрат-ион, ХПК), например, при разделении биохимических растворов с трансмембранным давлением  $P = 4$  МПа. По нашему мнению, это связано с тем, что образец мембраны ОФАМ-К имеет более гладкую струк-

Таблица 5. Расчетные данные для наночистратационных мембран ОПМН-П и ОФАМ-К (метод 2)

Тип мембраны	ОПМН-П	ОФАМ-К
Количество объектов	149 ± 12	177 ± 15
$S_{\text{ср}}$ , мкм <sup>2</sup>	73.76 ± 3.2	25.9 ± 2.8
$D_{\text{ср}}$ , мкм	9.7 ± 1.3	5.7 ± 0.8
Коэффициент засоренности	0.269 ± 0.018	0.112 ± 0.013



**Рис. 9.** Морфологически обработанное изображение и гистограмма распределения количества объектов от площадей для мембран ОПМН-П (а, б) и ОФАМ-К (в, г).

туру по сравнению с более рельефной ОПМН-П, но это не отменяет и фактор перестройки структуры этих мембран, и другие сопутствующие явления (гелеобразование, образование динамической мембраны).

Таким образом, обрастание мембран определяется не только с потоком растворителя, пропускаемым через наночистратционные мембраны, но и влиянием на данное явление микроструктурной неоднородности поверхности наночистратционных мембран, так как разделяемый раствор подается в тангенциальном (транзитном) режиме, что связано с силой трения жидкости о поверхность микроструктурных неоднородностей, а также с наличием влияния адсорбции белков, обрывков белков, полисахаридов, сахаров и т.д., что частично отмечено в работах [4, 38].

Проведя визуальный анализ выделенных участков наночистратционных мембран ОПМН-П и

ОФАМ-К (рис. 5а, 5б), мы отметили, что изображение не очень контрастное. Для устранения этого недостатка и для создания контрастного изображения строились гистограммы распределения цвета: от 0 (черный фон) до 256 (белый фон) (рис. 5в, 5г).

Проведенный анализ гистограмм распределения (рис. 5в, 5г) показал, что наибольшее сосредоточение цветового распределения показано для мембраны ОПМН-П в районе 90 и ОФАМ-К в районе 120.

Полученные трехмерные точечные графики видимых каналов мембран ОПМН-П и ОФАМ-К в разных цветах (рис. 6а, 6б) необходимы для определения инструментов использования в получении контрастного изображения. Можно отметить, что все точки (в основном) расположены примерно в одной плоскости, что говорит о достоверности полученных экспериментальных данных.

В пакете Matlab 2017 используется функция получения более контрастного изображения выделенных участков. Поэтому получаемое изображение имеет более резкие переходы между засоренной и чистой частью. Гистограммы (рис. 6в, 6г) показывают исходный диапазон яркостей от минимально возможной до максимальной.

Анализ данных табл. 5 показал, что коэффициент засоренности, средняя площадь, средний диаметр микроструктурных неоднородностей поверхности выше для мембраны ОПМН-П, чем для ОФАМ-К. Все это может свидетельствовать о том, что мембрана ОПМН-П более рельефна в отличие от ОФАМ-К (относительно гладкая), хотя она имеет меньшее количество идентифицированных объектов при определении морфологии поверхности мембран (149 в отличие от 177). Например, в работе [37] отмечается, что удовлетворительные показатели по задерживающей способности мембран при обработке растворов биохимических производств получены на мембране ОФАМ-К, а на мембране ОПМН-П показатели были неудовлетворительными. Как нам кажется, это косвенно связано с силой сцепления растворенных веществ, белков, полисахаридов с поверхностью мембран (с микроструктурными неоднородностями), так как поток раствора, подаваемый на разделение, циркулирует в межмембранных каналах аппарата в тангенциальном режиме (параллельно поверхности мембраны).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Метод оптической микроскопии в совокупности с применением системы автоматизированного проектирования AutoCad 2016 и стандартных средств Microsoft Excel 2010 позволяет исследовать микроструктурные неоднородности исходных образцов нанофильтрационных мембран ОПМН-П и ОФАМ-К. Отмечается, что размерный ряд микроструктурных неоднородностей поверхности мембран ОПМН-П и ОФАМ-К подчиняется закону нормального распределения, для которого найдены аналитические уравнения, показывающие, что образец мембраны ОФАМ-К имеет более гладкую структуру по сравнению с более рельефной ОПМН-П. Таким образом, обрастание мембран связано не только с потоком, пропускаемым через мембраны, но на данное явление влияет микроструктурная неоднородность поверхности нанофильтрационных мембран.

Другой разработанный метод позволяет автоматизировано рассчитывать количество объектов, среднюю площадь, диаметр микроструктурной неоднородности поверхности и коэффициент засоренности мембран. Предлагаемый метод сочетает оптико-микроскопические исследова-

ния, обработку изображений Otsu's method и программную реализацию в Matlab 2017 [31]. Его применение позволяет получить достоверные и воспроизводимые данные по анализу морфологии поверхности нанофильтрационных мембран серии ОПМН-П и ОФАМ-К, опирающиеся на статистическую обработку большой выборки данных эксперимента.

Сравнение разработанного метода автоматизированного определения морфологии селективно-проницаемой поверхности мембран с перспективными системами автоматизированной идентификации поверхностной структуры ионообменных мембран, металлических электродов, других поверхностей показало, что их использование не может учитывать специфику пористой поверхности, также не для всех распространенных методов имеются эталоны сравнения мембран ОПМН-П и ОФАМ-К. Было показано, что автоматизированный метод, сочетающий оптико-микроскопические исследования, обработку изображений Otsu's method, программную реализацию в Matlab 2017, по сравнению с методом оптической микроскопии в совокупности с применением системы автоматизированного проектирования AutoCad 2016 и стандартных средств Microsoft Excel 2010 более точно выявляет структурные неоднородности нанофильтрационных мембран ОФАМ-К и ОПМН-П. Так, коэффициент засоренности в первом случае для мембраны ОФАМ-К составил 0.112 по сравнению со вторым (0.22), а для мембраны ОПМН-П – 0.269 по сравнению со вторым (0.44). Средний диаметр микроструктурных неоднородностей для мембран ОФАМ-К и ОПМН-П с использованием автоматизированного метода составил 5.7 и 9.7 мкм, а методом оптической микроскопии выявлены значения 2.91 и 5.08 мкм соответственно.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *She Q., Wang R., Fane A.G., Tang C.Y.* // J. Membrane Science. 2016. V. 499. P. 201.
2. *Jhaveri J.H., Murthy Z.V.P.* // Desalination. 2016. V. 379. P. 137.
3. *Kotra-Konicka K., Kalbarczyk J., Gac J.M.* // Chemical and Process Engineering. 2016. V. 37. I. 3. P. 331.
4. *Liu M., Xiao C., Hu X.* // Desalination. 2012. V. 298. P. 59.
5. *Абросимова Г.Е., Аронин А.С.* // Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтрон. исслед. 2018. № 5. С. 91. <https://doi.org/10.7868/S0207352818050116>
6. *Sazanova T.S., Vorotyntseva I.V., Kulikova V.B., Davletbaeva I.M.* // Petroleum Chemistry. 2016. V. 56. № 5. P. 427. <https://doi.org/10.1134/S096554411605011X>
7. *Hiesgen R., Helmly S., Galm I., Morawietz T., Handl M., Friedrich K.A.* // Membranes (Basel). 2012. V. 2. № 4.

- Р. 783.  
<https://doi.org/10.3390/membranes2040783>
8. *Киселев Д.А., Силибин М.В., Солнышкин А.В., Сыса А.В., Бдикин И.К.* // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 2. С. 34.
  9. *Васильева В.И., Заболоцкий В.И., Зайченко Н.А., Гречкина М.В., Ботова Т.С., Аганов Б.Л.* // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация. 2007. № 2. С. 7.
  10. *Vasil'eva V.I., Kranina N.A., Malykhin M.D., Akberova E.M., Zhiltsova A.V.* // Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2013. V. 7. № 1. P. 144.  
<https://doi.org/10.1134/S1027451013010321>
  11. *Fang Y., Duranceau S.J.* // Membranes. 2013. V. 3. P. 196.  
<https://doi.org/10.3390/membranes3030196>
  12. *Kumar S., Nandi B.K., Guria C., Mandal A.* // Braz. J. Chem. Eng. 2017. V. 34. № 2. P. 583.  
<https://doi.org/10.1590/0104-6632.20170342s20150500>
  13. *Karagündüz A., Dizge N.* // J. Membra. Sci. Technol. 2013. V. 3. P. 120. DOI: 10.4172 /2155-9589.1000120
  14. *Agboola O., Maree J., Mbaya R.* // Environmental Chemistry Letters. 2014. V. 12. № 2. P. 241.  
<https://doi.org/10.1007/s10311-014-0457-3>
  15. *Venkata Z., Murthy P., Choudhary A.* // Rare Metals. 2012. V. 31. № 5. P. 500.
  16. *Sanaei P., Cummings L.J.* // J. Fluid Mechanics. 2017. V. 818. № 10. P. 744.  
<https://doi.org/10.1017/jfm.2017.102>
  17. *Ситникова В.Е.* Спектроскопическое изучение структуры полимерных дисперсных систем: Автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04. Тверь, 2015. 24 с.
  18. *Калинин В.В., Филиппов А.Н., Ханукаева Д.Ю.* // Труды РГУ Нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина. Автоматизация, моделирование и энергообеспечение. 2012. № 1(266). С. 129.
  19. *Котов В.В., Гречкина М.В., Перегончая О.В., Зяблов А.Н.* // Сорбционные и хроматографические процессы. 2016. Т. 16. № 1. С. 118.
  20. *Зайченко Н.А., Васильева В.И., Григорчук О.В., Зяблов А.Н., Гречкина М.В.* // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т. 10. № 5. С. 745.
  21. *Powell L.C., Hilal N., Wright C.J.* // Desalination. 2017. V. 404. P. 313.  
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2016.11.010>
  22. *Johnson D., Hilal N.* // Desalination. 2015. V. 356. P. 149.  
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.08.019>
  23. *Elhadidy A.M., Peldszus S., Van Dyke M.I.* // Journal of Membrane Science. 2013. V. 429. P. 373.
  24. *Stawikowska J., Livingston A.G.* // Journal of Membrane Science. 2013. V. 425. P. 58.
  25. *Чернякова К.В., Врублевский И.А., Аль-Камали М.Ф.С.Х.* Телекоммуникации: сети и технологии, алгебраическое кодирование и безопасность данных: материалы международного научно-технического семинара. Минск: БГУИР, 2015. С. 86.
  26. *Копачев Е.С., Ноздрачев С.А., Петрушин В.Н., Рудяк Ю.В., Рытиков Г.О., Назаров В.Г.* // Физическая мезомеханика. 2015. Т. 18. № 6. С. 98.
  27. *Jurjo D.L.B.R., Magluta C., Roitman N., Gonçalves P.* // Mechanical Systems and Signal Processing. 2015. V. 54–55. P. 394.
  28. *Модификатор:* сайт ИЦ Модификатор: [Электронный ресурс]. Дата обновления: 04.05.2018. URL: <http://www.modificator.ru/ad/nexsys.html> (дата обращения: 04.05.2018).
  29. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2012617310 (RU). Оценка поверхностной и объемной неоднородности гетерогенных ионообменных мембран по электронно-микроскопическим снимкам / Сирота Е.А., Васильева В.И., Акберова Э.М. // 2012.
  30. *Сирота Е.А., Кранина Н.А., Васильева В.И., Мalykhin М.Д., Селеменов В.Ф.* // Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация. 2011. № 2. С. 53.
  31. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2018611402 (RU). Расчет параметров морфологии поверхности нанопористых мембран / ФГБОУ ВО “ТГТУ”. Лазарев С.И., Рыжкин В.Ю., Ковалева О.А., Головин Ю.М., Холодилин В.Н. // 2018.
  32. *Мембраны, фильтрующие элементы, мембранные технологии.* Каталог. Владимир: ЗАО НТЦ “Владипор”, 2004. 22 с.
  33. *Бонн А.И., Дзюбенко В.Г., Шишова И.И.* // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. 1993. Т. 35. № 7. С. 922.
  34. *Васильева В.И., Акберова Э.М., Жильцова А.В., Черных Е.И., Сирота Е.А., Аганов Б.Л.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2013. № 9. С. 27.  
<https://doi.org/10.7868/S0207352813090199>
  35. *Солонин И.С.* Применение математической статистики в технологии машиностроения. Свердловск: Средне-Уральское книжное издательство, 1966. 200 с.
  36. *Орлов В.Н.* Гистограмма и ее использование для анализа технологических процессов [Электронный ресурс]: методические указания. Электрон. текстовые дан. (тип файла: pdf; размер: 862 Kb). Курган: Издательство Курганского государственного университета, 2013. 27 с.
  37. *Kovaleva O.A., Kovalev S.V.* // Petroleum Chemistry. 2017. V. 57. № 6. P. 542.  
<https://doi.org/10.1134/S0965544117060044>
  38. *Demir I., Koyuncu I., Guclu S., Yildiz S., Balahorli V., Caglar S., Turken T., Pasaoglu M.E., Kaya R., Sengur-Tasdemir R.* // The Scientific World Journal. 2014. V. 2015. Article ID 850530. P. 8.



## Identification of Microstructural Inhomogeneities in the Surface of Nanofiltration Membranes OFAM-K and OPMN-P

S. I. Lazarev<sup>1</sup>, D. N. Konovalov<sup>1,\*</sup>, S. V. Kovalev<sup>1,2</sup>, O. A. Kovaleva<sup>1,2</sup>, V. Yu. Ryzhkin<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Tambov State Technical University, Tambov, 392000 Russia

<sup>2</sup>Derzhavin Tambov State University, Tambov, 392000 Russia

\*e-mail: kdn1979dom@mail.ru

The paper presents two methods for identifying microstructural inhomogeneities of the surface of OFAM-K and OPMN-P nanofiltration membranes. The method of optical microscopy in combination with the use of the computer-aided design system AutoCad 2016 and standard tools Microsoft Excel 2010 allows one to investigate the microstructural heterogeneity of the initial samples of nanofiltration membranes OPMN-P and OFAM-K. The paper also developed a method that allows automated calculation of the average diameter of clogging of semipermeable membranes and the coefficient of clogging of porous bodies. Using the capabilities of the Matlab 2017 software package, the use of modern tools to accomplish the set goal of the work is shown. The practical method is implemented on the example of the nanofiltration process using semi-permeable polymer membranes of the OFAM-K and OPMN-P types. Comparative studies of an automated method combining optical microscopic studies, image processing Otsu's method, software implementation in Matlab 2017 with optical microscopy in conjunction with the use of the AutoCad 2016 computer-aided design system and standard Microsoft Excel 2010 tools, which more accurately reveals the structural inhomogeneities of nanofiltration membranes OFAM-K and OPMN-P.

**Keywords:** optical microscopic examination, normal distribution function, technique, histogram, calculation, nanofiltration membrane, surface, contamination coefficient, microstructural inhomogeneities.



УДК 530.182:538.971:535.016

## ИЗМЕНЕНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВБЛИЗИ ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА САМОФОКУСИРУЮЩИХСЯ НЕЛИНЕЙНЫХ СРЕД В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ИНТЕНСИВНОСТИ ЛОКАЛИЗОВАННОГО СВЕТОВОГО ПУЧКА

© 2021 г. С. Е. Савотченко\*

*Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова,  
Белгород, 308012 Россия*

*\*e-mail: savotchenkose@mail.ru*

Поступила в редакцию 29.11.2020 г.

После доработки 27.01.2021 г.

Принята к публикации 30.01.2021 г.

Предложена модель, в которой локализованное распространение света описывается нелинейным уравнением Шредингера с меняющимися скачкообразно параметрами и положительным коэффициентом квадратичной нелинейности, а также с точечным потенциалом, моделирующим взаимодействие возбуждений с границей раздела слоев волновода. Найдено точное решение уравнения и проанализированы его параметры в зависимости от интенсивности такого взаимодействия и амплитуды поля на дефекте. Показано, что при взаимодействии волны с границей раздела слоев волновода снижается амплитуда поля на дефекте. Описаны изменения свойств области вблизи границы, связанные с особенностями структуры поля в локализованном пучке света.

**Ключевые слова:** нелинейная оптика, нелинейные волны, нелинейное уравнение Шредингера, ступенчатая нелинейность, плоский дефект.

**DOI:** 10.31857/S1028096021080161

### ВВЕДЕНИЕ

Оптические свойства нелинейных слоистых структур находят широкое техническое применение в различных оптических устройствах. Для теоретического описания распространяющихся вдоль границ раздела сред локализованных пучков света часто используется нелинейное уравнение Шредингера [1]. Известно множество форм нелинейного члена в этом уравнении, таких как степенная [2] (квадратичная или керровская — ее частный случай [3]), логарифмическая [4], насыщаемая [5], ступенчатая [6–11]. Недавно в [12] было предложено использовать модель, в которой нелинейный коэффициент меняется скачком в зависимости от амплитуды решения. Также изучали взаимодействие локализованных в пространстве возбуждений (волн, в том числе и солитонов) с дефектами [13]. Такое взаимодействие моделируется потенциалом в нелинейном уравнении Шредингера. Для получения результатов в точном аналитическом виде применяется приближение точечного потенциала с дельта-функцией Дирака. Решения нелинейного уравнения Шредингера с таким потенциалом и со скачкообразным изменением линейного слагаемого были получены в [14].

Изменения оптических свойств приповерхностных слоев кристаллов в зависимости от интенсивности излучения наблюдались в [15]. Поэтому возникает интерес построения моделей для теоретического изучения механизмов контроля изменений оптических свойств вследствие распространения высокоинтенсивного излучения вдоль приграничных областей среды в волноводах.

В настоящей работе для моделирования особенностей локализованного распространения света вдоль границы раздела нелинейных сред предлагается использовать нелинейное уравнение Шредингера с точечным потенциалом и особой формой нелинейного слагаемого. В предлагаемой модели при достижении амплитуды волны (интенсивности света) определенной величины линейный коэффициент преломления и коэффициент квадратичной нелинейности керровского типа меняются скачком. Такая модель удобна для теоретического описания изменения оптических свойств приграничных областей сред вблизи зоны контакта в зависимости от интенсивности распространяющегося пучка света, а также позволяет получать основные результаты в явном аналитическом виде.

## ФОРМУЛИРОВКА И УРАВНЕНИЯ МОДЕЛИ

Приближение точечного потенциала можно использовать для моделирования ультратонкого слоя между широкими слоями нелинейного волновода, когда характерный масштаб локализации возмущений параметров среды, создаваемых им, существенно превосходит его толщину. В этом случае ультратонкий слой можно считать плоским дефектом, расположенным в плоскости  $x = 0$  и разделяющим два нелинейных широких слоя (полубесконечных в поперечном к границе направлении). Вдоль такого ультратонкого слоя, расположенного на оси  $Ox$ , будет происходить локализация пучка света. Возмущения в широких слоях будем считать однородными вдоль плоскости дефекта  $yz$  и неоднородными в поперечном направлении вдоль оси  $Ox$ .

Поэтому для описания стационарного распределения пучка света, локализованного в поперечном к плоскости дефекта направлении, будем использовать одномерное нелинейное уравнение Шредингера в традиционной форме:

$$Eu = -u''_{xx}/2m + \Omega(|u|)u + U_0\delta(x)u, \quad (1)$$

где  $\delta(x)$  — дельта-функция Дирака. В нелинейной оптике принято, что  $u(x)$  —  $y$ -компонента напряженности электрического поля [16],  $E$  — константа распространения (или эффективный показатель преломления),  $m = 1/2D > 0$ ,  $D$  — коэффициент дифракции (всюду постоянный),  $\Omega(|u|)$  — функция, пропорциональная показателю преломления и описывающая оптические свойства широких слоев волновода, в том числе их нелинейный отклик [17, 18].

Интенсивность взаимодействия волны с дефектом  $U_0$  пропорциональна показателю преломления в ультратонкой границе раздела широких слоев  $n_b$ :  $U_0 \sim hn_b$ , где  $h$  — толщина прослойки (малая величина); при  $U_0 > 0$  дефект отталкивающий, а при  $U_0 < 0$  — притягивающий. Более детальную формулировку физической модели, приводящей к стационарному нелинейному уравнению Шредингера (1), можно найти в [17, 18].

На границе раздела линейных сред с постоянной и одинаковой всюду характеристикой  $\Omega$  локализованное состояние существует только в случае притяжения ( $U_0 < 0$ ) и описывается экспоненциально убывающим полем [19]:

$$u(x) = u(0) \exp(-q_L |x|),$$

где

$$q_L = -mU_0,$$

с энергией локального уровня

$$E_L(\Omega) = \Omega - mU_0^2/2,$$

квадратично зависящей от “мощности” дефекта.

В случае контакта линейной среды с нелинейной, в которой характеристика  $\Omega$  (невозмущенный показатель преломления) зависит от поля переключения, условие локализации меняется [7]. Пусть первоначально среда характеризуется квадратичной самофокусирующей нелинейностью с параметром

$$\Omega(|u|) = \Omega_1 - \alpha_1 |u|^2$$

по обе его стороны от дефекта при  $|u| < u_s$ , где  $u_s > 0$  — пороговое значение поля переключения. Затем с ростом поля происходит мгновенный скачок до другого значения

$$\Omega(|u|) = \Omega_2 - \alpha_2 |u|^2$$

при  $|u| > u_s$ . Здесь коэффициенты  $\Omega_{1,2}$  и  $\alpha_{1,2}$  считаются постоянными и положительными. Положительные значения коэффициентов нелинейности соответствуют самофокусирующей нелинейности. Случай  $U_0 = 0$  и  $\alpha_{1,2} = 0$  был рассмотрен в [7–11],  $U_0 = 0$  и  $\alpha_{1,2} \neq 0$  — в [12],  $U_0 \neq 0$  и  $\alpha_{1,2} = 0$  — в [14].

В результате вблизи дефекта, где  $|u| > u_s$ , формируется симметричная область (оптический домен) конечной ширины  $2x_s$  с оптическими свойствами, отличающимися от остальной среды. Образование такого домена обусловлено специфической структурой поля локализованного состояния, которая состоит из различных компонентов внутри домена и вне него [7–12, 14].

## ЛОКАЛИЗОВАННЫЕ СОСТОЯНИЯ

Структура поля локализованного состояния характеризуется симметрией ( $u(-x) = u(x)$ ) и при  $E < \Omega_{1,2}$  определяется составляющими, описываемыми солитонным решением стационарного нелинейного уравнения Шредингера (1):

$$u(x) = q_{1,2}/\text{ch}(q_{1,2}(x \mp x_{1,2}))/\sqrt{m\alpha_{1,2}}, \quad (2)$$

где

$$q_{1,2}^2 = 2m(\Omega_{1,2} - E),$$

верхний знак соответствует области  $x < 0$ , а нижний —  $x > 0$ , индекс 1 соответствует случаю, когда  $|u| < u_s$ , а 2 —  $|u| > u_s$ .

Все параметры локализованного состояния (2) определяются из уравнения (1) и условий непрерывности поля и скачка его производной на границе раздела сред  $x = 0$  [14], а также непрерывности поля и его производной при  $x = \pm x_s$  — коор-

дината, при которой поле локализованного состояния равно полю переключения:  $|u(x_s)| = u_s$  [7].

Важно отметить, что положение границы домена  $x_s$  не является исходным параметром модели, а определяется в ходе решения задачи как функция коэффициентов нелинейного уравнения Шредингера (1).

Из указанных условий для поля получаем соотношения:

$$\begin{aligned} q_1/\text{ch}(q_1(x_s - x_1))/\sqrt{m\alpha_1} = \\ = q_2/\text{ch}(q_2(x_s - x_2))/\sqrt{m\alpha_2} = u_s, \end{aligned} \quad (3)$$

$$q_1\text{th}q_1(x_s - x_1) = q_2\text{th}q_2(x_s - x_2), \quad (4)$$

$$q_2\text{th}(q_2x_2) = mU_0. \quad (5)$$

Из (3)–(5) следует, что пороговое значение поля переключения не является произвольным параметром, а полностью определяется свойствами среды:

$$u_s^2 = 2(\Omega_1 - \Omega_2)/(\alpha_1 - \alpha_2).$$

Из (3)–(5) удается найти в явном виде все параметры решения (2):

$$x_2(E, U_0) = \frac{1}{\sqrt{2m(\Omega_2 - E)}} \text{arth} \left( U_0 \sqrt{\frac{m}{2(\Omega_2 - E)}} \right), \quad (6)$$

$$\begin{aligned} x_1(E, U_0) = x_s(E, U_0) - \frac{1}{\sqrt{2m(\Omega_1 - E)}} \times \\ \times \text{arch} \sqrt{\frac{\alpha_1 - \alpha_2}{\alpha_1} \frac{\Omega_1 - E}{\Omega_1 - \Omega_2}}, \end{aligned} \quad (7)$$

где полуширина домена

$$\begin{aligned} x_s(E, U_0) = \frac{1}{\sqrt{2m(\Omega_2 - E)}} \times \\ \times \left\{ \text{arth} \left( U_0 \sqrt{\frac{m}{2(\Omega_2 - E)}} \right) + \text{arch} \sqrt{\frac{\alpha_1 - \alpha_2}{\alpha_2} \frac{\Omega_2 - E}{\Omega_1 - \Omega_2}} \right\}. \end{aligned} \quad (8)$$

Амплитуда поля в плоскости дефекта:

$$u_0^2(E, U_0) = 2(E_L(\Omega_2) - E)^{1/2}/\alpha_2, \quad (9)$$

где  $E_L(\Omega_2)$  – локальный уровень при  $\Omega = \Omega_2$ .

Для существования решения (2) должно выполняться условие  $u_0 > u_s$ . Амплитуда поля в плоскости дефекта (9) убывает квадратичным образом с увеличением “мощности” дефекта при  $E \leq E_L(\Omega_2)$ . Максимальная амплитуда (9) достигается при отсутствии взаимодействия волны с дефектом. Получается, что наличие такого взаимодействия приводит к снижению амплитуды в плоскости дефекта.

## ОБСУЖДЕНИЕ

Выражения (6)–(9) определяют зависимости параметров локализованного состояния как функции  $E$ , являющейся в данном контексте свободным параметром. Такой подход к анализу обычно используется в нелинейной оптике, когда параметр  $E$  выступает в роли константы распространения (или эффективного показателя преломления) [20]. Все характеристики световых поверхностных волн и локализованных пучков света обычно выражаются через константу распространения. Это связано с тем, что в реальных экспериментах ее может варьировать путем изменения угла падения светового луча на плоскость дефекта (границу раздела).

В теории нелинейных колебаний и солитонов принято выражать энергию (или частоту) через амплитуду колебаний [21]. Частоты колебаний в нелинейном молекулярном кристалле находятся вне непрерывного спектра и зависят от амплитуды колебаний [22]. Устойчивость таких колебаний обусловлена ангармонизмом межмолекулярного взаимодействия. Поэтому представляется важным проанализировать зависимость энергии  $E$  локализованных состояний и других характеристик от амплитуды поля  $u_0$  на дефекте. Тогда из (9) получаем энергию локального состояния в виде:

$$E(u_0, U_0) = \Omega_2 - (\alpha_2 u_0^2 + mU_0^2)/2. \quad (10)$$

Из (10) видно, что зависимость энергии локального состояния от амплитуды колебаний дефекта квадратичная, что характерно для свободного солитона, описываемого нелинейным уравнением Шредингера (в среде без дефектов и постоянными параметрами). Поскольку из (9) следует, что амплитуда на дефекте не должна превосходить критическое значение  $u_0 < (2\Omega_2 + mU_0^2)/\alpha_2$ , с учетом условия существования решения (2)  $u_0 > u_s$  и выражения для амплитуды поля переключения получаем ограничение на допустимые значения “мощности” дефекта:  $|U_0| < \{2[\alpha_2(\Omega_1 - \Omega_2)/(\alpha_1 - \alpha_2) - \Omega_2]/m\}^{1/2}$ . Следовательно, локализованное состояние, описываемое нелинейным уравнением Шредингера (1), существует как для притягивающего, так и для отталкивающего дефекта, т.е. для потенциальной ямы ограниченной мощности (конечной глубины).

Параметры решения (2) также можно выразить через амплитуду поля на дефекте с использованием (10):

$$x_2(u_0, U_0) = \frac{1}{\sqrt{m(\alpha_2 u_0^2 + m U_0^2)}} \times \operatorname{arth} \left( U_0 \sqrt{\frac{m}{\alpha_2 u_0^2 + m U_0^2}} \right), \quad (11)$$

$$x_1(u_0, U_0) = x_s(u_0, U_0) - \frac{1}{\sqrt{m[2(\Omega_1 - \Omega_2) + \alpha_2 u_0^2 + m U_0^2]}} \times \operatorname{arch} \sqrt{\left( 1 + \frac{\alpha_2 u_0^2 + m U_0^2}{2(\Omega_1 - \Omega_2)} \right) \left( 1 - \frac{\alpha_2}{\alpha_1} \right)}, \quad (12)$$

где полуширина домена

$$x_s(u_0, U_0) = \frac{1}{\sqrt{m(\alpha_2 u_0^2 + m U_0^2)}} \times \left\{ \operatorname{arth} \left( U_0 \sqrt{\frac{m}{\alpha_2 u_0^2 + m U_0^2}} \right) + \operatorname{arch} \sqrt{\frac{\alpha_2 u_0^2 + m U_0^2}{2(\Omega_1 - \Omega_2)} \left( 1 - \frac{\alpha_2}{\alpha_1} \right)} \right\}. \quad (13)$$

В случае слабого взаимодействия с дефектом, когда  $|U_0| \ll q_0/2m$ , полуширина домена зависит линейно от “мощности” дефекта:

$$x_s(u_0, U_0) \approx x_s^{(0)}(u_0) + U_0/\alpha_2 u_0^2, \quad (14)$$

где не зависящая от  $U_0$  часть

$$x_s^{(0)}(u_0) = \operatorname{arch} (u_0/u_s) / u_0 \sqrt{m\alpha_2}.$$

С ростом интенсивности взаимодействия в случае притягивающего дефекта толщина домена уменьшается, а в случае отталкивающего — увеличивается.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе найдено точное решение нелинейного уравнения Шредингера с меняющимися скачкообразно параметрами, в том числе положительным коэффициентом квадратичной нелинейности, а также точечным потенциалом, моделирующим взаимодействие волны с ультратонкой границей раздела, рассматриваемой в качестве плоского дефекта.

Проанализированы параметры полученного решения в зависимости от “мощности” дефекта и амплитуды поля на дефекте. Найденное решение существует только в случае “потенциальной ямы” конечной мощности. Показано, что взаимодействие волн с плоским дефектом приводит к новым возможностям управления профилем локализации пучка света вдоль границы раздела нелинейных сред. Взаимодействие волн с дефектом в среде со скачком квадратичной нелинейности

позволяет снизить амплитуду поля на границе по сравнению с полем в приграничных областях.

Полученные в работе результаты могут иметь значение при проектировании элементов электронно-оптических устройств, использующих контролируемую локализацию волн вдоль слоев. Предложенная теория расширяет представления о механизмах формирования нелинейных локализованных состояний и возможности управления ими.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Додд Р., Эйлбек Дж., Гиббон Дж., Моррис Х. Солитоны и нелинейные волновые уравнения. М.: Мир, 1988. 694 с.
2. Kursseva V., Tikhov S., Valovik D. // J. Nonlinear Opt. Phys. Mat. 2019. V. 28. P. 1950009.
3. Malomed B.A., Mihalache D. // Romanian J. Phys. 2019. V. 64. P. 106.
4. Zhan K., Tian H., Li X. et al. // Sci. Rep. 2016. V. 6. P. 32990.
5. Christian J.M., McDonald G.S., Chamorro-Posada P. // J. Opt. Soc. Am. B. 2009. V. 26. P. 2323.
6. Kaplan A.E. // IEEE J. Quantum Electronics. 1985. V. QE-21. P. 1538.
7. Хаджи П.И., Федоров Л.В. // ЖТФ. 1991. Т. 61. С. 110.
8. Ляхомская К.Д., Хаджи П.И. // ЖТФ. 2000. Т. 70. С. 86.
9. Savotchenko S.E. // Romanian J. Phys. 2020. V. 65. P. 202.
10. Савотченко С.Е. // ФТТ. 2020. Т. 62. С. 1260.
11. Савотченко С.Е. // Письма в ЖТФ. 2020. Т. 46. Вып. 16. С. 43.
12. Savotchenko S.E. // Phys. Lett. A. 2020. V. 384. P. 126451.
13. Kivshar Yu.S., Kosevich A.M., Chubykalo O.A. // Phys. Rev. A. 1990. V. 65. P. 1677.
14. Савотченко С.Е. // ЖЭТФ. 2020. Т. 158. Вып. 2(8). С. 1.
15. Jarque E.C., Malyshev V.A. // Opt. Commun. 1997. V. 142. P. 66.
16. Sukhorukov A.A., Kivshar Yu.S. // J. Opt. Soc. Am. B. 2002. V. 19. P. 772.
17. Савотченко С.Е. // Оптика и спектроскопия. 2019. Т. 126. Вып. 5. С. 554.
18. Савотченко С.Е. // Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтрон. исслед. 2020. № 7. С. 79. <https://doi.org/10.31857/S1028096020050155>
19. Елютин П.В., Кривченков В.Д. Квантовая механика (с задачами). М.: Физматлит, 2001. 304 с.
20. Кившарь Ю.С., Агравал Г.П. Оптические солитоны. От волоконных световодов до фотонных кристаллов. М.: Физматлит, 2005. 648 с.
21. Косевич А.М., Ковалев А.С. Введение в нелинейную физическую механику. Киев; Наукова думка, 1989. 304 с.
22. Овчинников А.А. // ЖЭТФ. 1970. Т. 30. С. 147.

## Change in the Optical Properties Near the Interface of Self-Focusing Nonlinear Media Depending on the Intensity of a Localized Light Beam

S. E. Savotchenko\*

*Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov, Belgorod, 308012 Russia*

*\*e-mail: savotchenkose@mail.ru*

A model is proposed in which the localized light propagation is described by the nonlinear Schrödinger equation with abruptly varying parameters and a positive coefficient of quadratic nonlinearity, as well as with a point potential simulating the interaction of excitations with the interface between the waveguide layers. An exact solution of the equation is found and its parameters are analyzed depending on the intensity of this interaction and the field amplitude at the defect. It is shown that the field amplitude at the defect decreases when the wave interacts with the interface between the waveguide layers. Changes in the properties of the region near the boundary are described, which are associated with the features of the field structure in a localized light beam.

**Keywords:** nonlinear optics, nonlinear waves, nonlinear Schrödinger equation, stepwise nonlinearity, plane defect.

УДК 539.2:669.24

## КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР С ИОНАМИ МЕТАЛЛОВ

© 2021 г. В. В. Титаренко<sup>а</sup>, \*, Э. Ф. Штапенко<sup>а</sup>, Е. О. Воронков<sup>а</sup>,  
В. А. Заблудовский<sup>а</sup>, В. Колоджейчик<sup>б</sup>, \*\*, К. С. Капуста<sup>б</sup>, В. Н. Кузнецов<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Днепропетровский национальный университет железнодорожного транспорта  
им. академика В. Лазаряна, Днепро, 49010 Украина

<sup>б</sup>Джексонский государственный университет, Джексон, Миссисипи, 39272 США

\*e-mail: tytarenko.valentina@gmail.com

\*\*e-mail: dziecial@icnanotox.org

Поступила в редакцию 18.12.2020 г.

После доработки 17.01.2021 г.

Принята к публикации 22.01.2021 г.

Предложены квантово-механические модели формирования металлоуглеродных комплексов ионов Co, Ni, Cu, Zn с молекулами фуллерена C<sub>60</sub> и одностенными углеродными нанотрубками (ОУНТ) C<sub>48</sub>. Результаты расчетов показали, что в водных растворах электролитов возможна адсорбция ионов Co, Ni, Cu, Zn на поверхности фуллерена C<sub>60</sub> и ОУНТ C<sub>48</sub> с образованием стабильных комплексов углеродный наноматериал–металл (УНМ–М), причем минимальная энергия комплекса C<sub>60</sub>–М для ионов кобальта и меди соответствуют положению над центром ячейки C<sub>6</sub>, для иона никеля – над одинарной связью C–C в ячейке C<sub>6</sub>, а для иона цинка – над атомом углерода C. Оптимизированные состояния комплексов C<sub>48</sub>–М соответствуют положению ионов металлов над центром ячейки C<sub>6</sub>.

**Ключевые слова:** металлоуглеродный комплекс, фуллерен, одностенная углеродная нанотрубка, квантово-механические модели, энергия связи.

**DOI:** 10.31857/S1028096021080173

### ВВЕДЕНИЕ

В современном материаловедении широкое применение получили углеродные наноматериалы, особенно в роле наполнителя композиционных материалов [1, 2]. В первую очередь это связано с уникальными свойствами полученных материалов, поскольку добавление углеродного наноматериала (УНМ) в металлическую матрицу приводит к увеличению ее твердости, износостойкости, повышению коррозионной стойкости [3–8]. Однако, учитывая высокую себестоимость УНМ, большой интерес вызывает поверхностное упрочнение, при котором на поверхность деталей наносится металлическая композиционная пленка с углеродными наночастицами в качестве наполнителя. Среди множества существующих способов получения металлических композиционных пленок наиболее широкое распространение получил метод конденсации вещества на подложке из пара или растворов, который дает возможность управлять образованием и ростом металлической пленки в широких пределах. С целью интенсификации и стабилизации процессов соосаждения металлов и УНМ этот процесс может

протекать при наложении импульсного тока, ультразвука, магнитного поля и внешнего лазерного излучения.

Уникальные физико-химические свойства электроосаждаемых металлических пленок в значительной степени зависят от концентрации частиц УНМ в металлической матрице. Поэтому особое внимание в последнее время вызывает контроль и управление содержанием частиц УНМ в композиционных металлических пленках. Решение подобной задачи невозможно без изучения механизма формирования структуры углеродсодержащих композиционных металлических пленок. Однако процесс совместного соосаждения на подложке ионов металла и частиц УНМ остается до конца не изученным. Прежде всего, не выяснен механизм транспортировки частиц УНМ из объема раствора на подложку. В ряде работ отмечено, что перемещение частиц УНМ происходит исключительно конвекционным потоком, который создают ионы металла в растворе электролита [9, 10], либо высказывается предположение о том, что частицы УНМ, приобретая заряд в растворе электролита, движутся к катоду под дей-



ствием электрического поля, созданного разностью потенциалов между анодом и катодом [11, 12]. Механизм образования металлоуглеродных комплексов может быть весьма разнообразным и приобретать заряд частицы УНМ могут различными способами.

В работах [13, 14] была теоретически рассмотрена возможность адсорбции атомов металлов на частицах УНМ. Методом теории функционала плотности (ТФП) рассчитаны энергии связи нейтральных атомов переходных металлов с частицами УНМ – фуллереном  $C_{60}$  и ОУНТ  $C_{48}$ . Показано, что значения энергий связи атомов, адсорбированных на поверхностях  $C_{60}$  и  $C_{48}$  изменяются в диапазоне 0.05–2 эВ (в зависимости от металла). Однако данные расчеты проведены для адсорбции нейтральных атомов в вакууме, а не положительно заряженных ионов металла в растворе электролита, и не могут быть использованы для моделирования механизмов приобретения заряда частицами УНМ и образования металлоуглеродных комплексов.

Для установления механизма совместного осаждения частиц УНМ и ионов металла предложены модели образования металлоуглеродных комплексов и проведены расчеты энергий связи ионов Co, Ni, Cu, Zn с фуллереном  $C_{60}$  и ОУНТ  $C_{48}$ .

## МЕТОДЫ И МОДЕЛИ

Для расчета энергии связи ионов металлов с частицами УНМ необходимо учитывать следующие модельные приближения.

Во-первых, адсорбция происходит в растворах электролитов, в частности, в водных растворах.

Во-вторых, обеспечивая выполнение закона сохранения заряда, в расчетах необходимо учитывать, что адсорбироваться на поверхности частиц УНМ должны ионы металлов, и (как следствие) полученный комплекс УНМ–М должен иметь заряд исходного иона металла.

В-третьих, присоединение комплекса ионов металла к частице УНМ происходит поочередно, т.е. каждый последующий ион металла адсорбируется на частице УНМ, уже имеющей заряд, полученный при предыдущей адсорбции.

Расчеты энергии связи ионов металлов с частицами УНМ проводились в рамках теории функционала плотности (ТФП), которая за последнее время прочно заняла место одного из самых популярных методов расчета электронной структуры атомов, молекул, кластеров, твердых тел и т.п. [15, 16]. Растущая популярность ТФП обусловлена, прежде всего, сочетанием достаточно высокой точности получаемых результатов, конкурирующей в ряде случаев с точностью *ab initio* методов учета электронной корреляции, и с весьма умеренными требованиями к вычислитель-

ным ресурсам, позволяющими проводить расчеты систем, состоящих из сотен атомов и представляющих интерес для современной нанотехнологии. Кроме того, метод ТФП используется для исследования адсорбционных характеристик переходных металлов [17, 18], кинетика электрокристаллизации которых исследуется в данной работе.

Многочисленные исследования характеристик молекул и кластеров методом ТФП показали хорошие результаты при правильном выборе обменно-корреляционного функционала. Как отмечено в [19, 20], наиболее подходящим для расчетов структурных и термодинамических характеристик комплексов металлов является трехпараметрический гибридный функционал B3LYP. В работе [21] методом ТФП были изучены структура и энергетика образования макроциклических комплексов. Показано, что метод ТФП с использованием гибридного функционала B3LYP дает точную информацию о структурных, энергетических и кинетических характеристиках. Известно также, что теория функционала плотности с использованием гибридных обменно-корреляционных функционалов позволяет успешно рассчитывать структурные и электронные характеристики комплексов переходных и тяжелых металлов с приемлемыми затратами машинного времени [22]. Показано, что при использовании функционала B3LYP для расчета характеристик структуры переходных металлов, точность обеспечивается на уровне *ab initio* методов. При оптимизации геометрии комплексов в водном растворе нами были учтены также и дисперсионные поправки [23, 24]. Влияние водной среды учитывалось методом самосогласованного реакционного поля в рамках модели поляризованного континуума Томаси и др. [25].

Выбор используемого для расчетов базисного набора атомных орбиталей основывался на том, что расчет энергетических и термодинамических величин производился для тех металлов, для которых наибольшую роль играет взаимодействие валентных электронов. Для описания таких взаимодействий используются валентно-расщепленные наборы базисных орбиталей, в частности базис 6-31g или расширенный 6-31-g(d), содержащий атомные орбитали *d*-типа для учета поляризации электронной плотности металлов.

Для проведения расчетов энергий молекул, их структур и частот колебаний в конденсированном состоянии, был использован пакет программ GAUSSIAN 09 [26]. Температура при расчетах выбиралась 295 К, давление  $10^5$  Па.

**Таблица 1.** Результаты оптимизации расстояния от ионов Co, Ni, Cu, Zn до поверхности фуллерена C<sub>60</sub> и ОУНТ C<sub>48</sub>

		$d, \text{Å}$			
		Co	Ni	Cu	Zn
Фуллерен C <sub>60</sub>	Вода	1.991	1.349	1.865	2.123
	Вакуум			1.910 [14]	
ОУНТ C <sub>48</sub>	Вода	1.631	1.427	1.564	2.062
	Вакуум	2.028 [13]	2.020 [13]	2.238 [13]	

### РАСЧЕТ ЭНЕРГИИ СВЯЗИ

Для расчета энергии связи ионов металлов с частицами УНМ использовался метод функционала плотности, в котором энергия определяется выражением:

$$W = U + T_S \{ \phi_i(r) \}_{i=1}^{N_{\text{заполн}}} + V_{ne}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho], \quad (1)$$

где  $U$  – потенциальная энергия взаимодействия ядер,  $T_S$  – электронная кинетическая энергия,  $V_{ne}$  – энергия притяжения электронов к ядрам,  $J$  – классический вклад в энергию межэлектронного отталкивания,  $E_{xc}$  – обменно-корреляционный функционал, включающий статическую электронную корреляцию.

Энергию связи ( $\Delta W$ ) адсорбированного иона металла с частицей УНМ определяли как разность между полной энергией комплекса УНМ с адсорбированным ионом металла ( $W_{C+M}$ ) и суммой энергий его составных частей ( $W_C, W_M$ ):

$$\Delta W = |W_{C+M} - (W_C + W_M)|, \quad (2)$$

где  $W_C$  – энергия частицы УНМ,  $W_M$  – энергия иона металла.

В случае поочередной адсорбции ионов металла на поверхность УНМ энергия связи рассчитывалась как разница между полной энергией, которой обладает комплекс УНМ, соответственно, с одним ( $W_{C+M}$ ), двумя ( $W_{C+2M}$ ) и тремя ( $W_{C+3M}$ ) адсорбированными ионами металла и энергией составных частей: энергией частицы УНМ ( $W_C$ ) и энергией одного иона металла ( $W_M$ )

$$\Delta W_1 = |W_{C+M} - (W_C + W_M)|, \quad (3)$$

энергией частицы УНМ с одним адсорбированным ионом металла ( $W_{C+M}$ ) и энергией одного иона металла ( $W_M$ )

$$\Delta W_2 = |W_{C+2M} - (W_{C+M} + W_M)|, \quad (4)$$

энергией частицы УНМ с двумя адсорбированными ионами металла ( $W_{C+2M}$ ) и энергией одного иона металла ( $W_M$ )

$$\Delta W_3 = |W_{C+3M} - (W_{C+2M} + W_M)|. \quad (5)$$

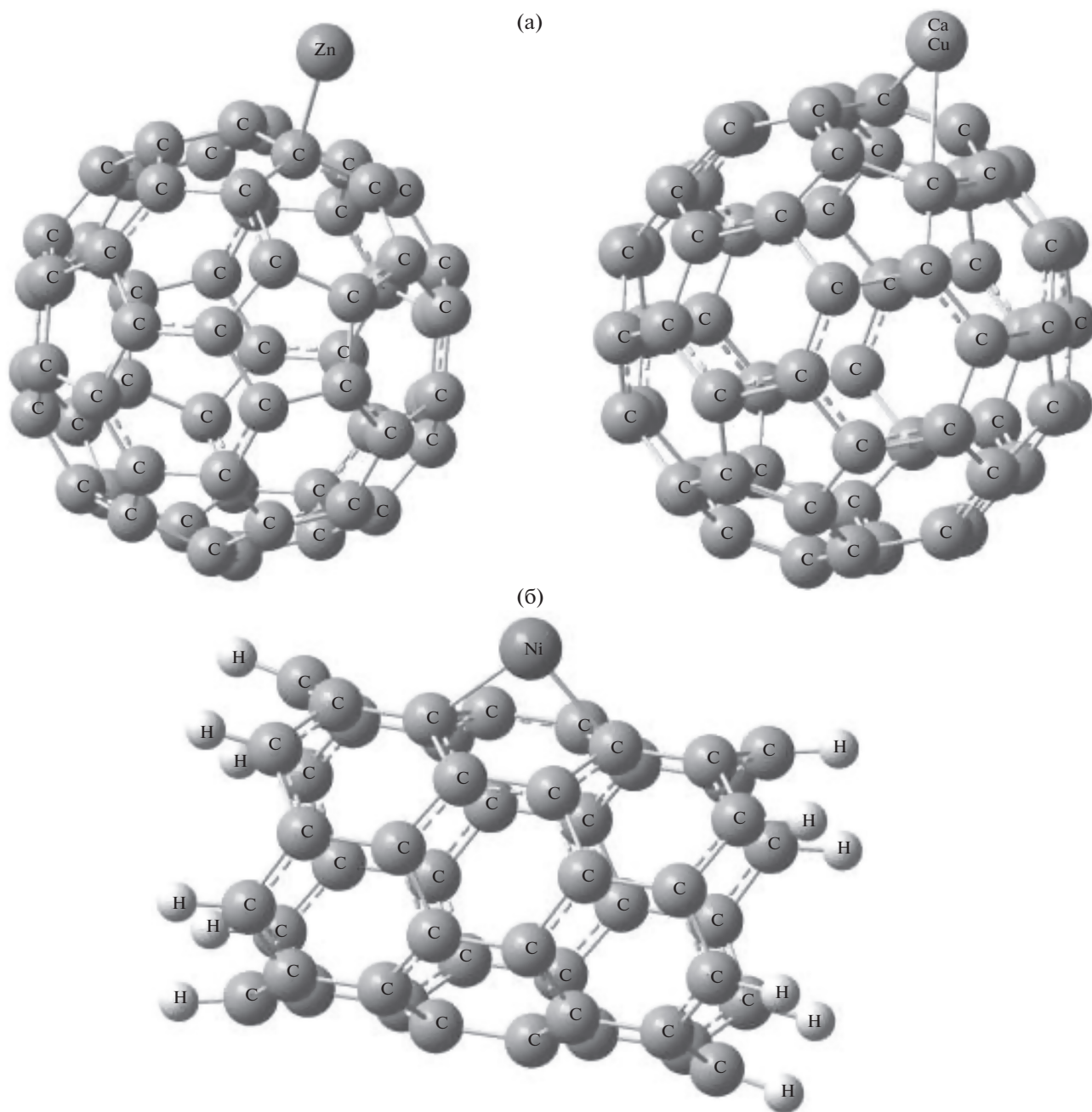
Геометрия заряженного комплекса УНМ–адсорбированный ион металла была оптимизирована. Равновесная геометрия комплексов C<sub>60</sub>–M и C<sub>48</sub>–M представлены на рис. 1. Для снижения влияния граничных эффектов оборванные связи ОУНТ C<sub>48</sub> были замкнуты атомами водорода H (рис. 1б).

В табл. 1 приведены полученные нами результаты оптимизации расстояния от адсорбированных ионов металла до поверхности частицы УНМ ( $d$ ) для водной среды и результаты расчетов работ [13, 14] для вакуума. В наших расчетах величина  $d$  определяет длину перпендикуляра, опущенного из иона на плоскость структурного кольца C<sub>6</sub> или C<sub>5</sub>, в случае адсорбции иона на поверхности фуллерена C<sub>60</sub>, или длину перпендикуляра, опущенного из иона на плоскость нижних четырех атомов углерода в ячейке C<sub>6</sub>, в случае адсорбции иона на поверхности ОУНТ C<sub>48</sub>.

Показано, что комплексы C<sub>60</sub>–M с минимальной энергией в случае ионов меди и кобальта соответствуют структуре, в которой ион находится над центром ячейки C<sub>6</sub>. Положение иона никеля над серединой связи C–C оказалось минимальным для комплекса C<sub>60</sub>–Ni, в то время как для комплекса C<sub>60</sub>–Zn наиболее стабильной является структура, в которой ион находится над атомом углерода C. Аналогично, оптимизированные состояния комплексов C<sub>48</sub>–M соответствуют положению ионов металлов над центром ячейки C<sub>6</sub>. Тенденция увеличения оптимизированного расстояния в ряду Ni < Cu < Co < Zn наблюдалась как для C<sub>60</sub>, так и для C<sub>48</sub>.

Поскольку теоретически является возможной адсорбция более одного иона металла на поверхности частицы УНМ, нами были учтены модели, в которых одна наночастица связывает до трех ионов металла. Учитывая то, что с добавлением каждого нового иона металла заряд системы должен увеличиваться на  $2e$  ( $e$  – элементарный электрический заряд), были предложены и оптимизированы модели комплексов с одним, двумя или тремя связанными ионами металлов, которые имеют соответственно заряды  $+2e$ ,  $+4e$  и  $+6e$ .

В табл. 2 приведены результаты оптимизации расстояния между адсорбированным ионом ни-



**Рис. 1.** Расположение адсорбированного иона металла на поверхности фуллера C<sub>60</sub> (а) и ОУНТ C<sub>48</sub> (б).

кея и поверхностью фуллера C<sub>60</sub> для разных зарядов комплекса, рассчитанные при взаимодействии в вакууме и воде. Как показали расчеты (табл. 2), с увеличением заряда расстояние между адсорбированным ионом металла и поверхностью частицы УНМ увеличивается.

В табл. 3 приведены результаты расчета энергии связи ( $\Delta W$ ) адсорбированного иона металла с частицей УНМ. Из табл. 3 видно, что все рассматриваемые ионы металлов прочно связываются с

частицами C<sub>48</sub>, в отличие от соединений с C<sub>60</sub>, так как их энергия связи значительно превышает энергию теплового движения 0.025 эВ.

При последовательном присоединении нескольких ионов металла к одной частице УНМ энергия их связи уменьшается, как видно из приведенных в табл. 4 результатов расчетов для фуллера C<sub>60</sub> и иона никеля. Оптимизация геометрии комплексов C<sub>60</sub> с несколькими ионами никеля привела к следующим результатам: четыре иона

**Таблица 2.** Расстояние между адсорбированным ионом никеля и поверхностью фуллерена  $C_{60}$  для разных зарядов комплекса

$q$		+2e	+4e	+6e
$d, \text{Å}$	Вакуум	1.869	1.881	1.999
	Вода	0.987	1.392	1.410

**Таблица 3.** Энергия связи ионов Co, Ni, Cu, Zn с частицами УНМ

	$\Delta W, \text{эВ}$			
	Co	Ni	Cu	Zn
Фуллерена $C_{60}$	1.406	1.907	2.933	0.026
ОУНТ $C_{48}$	2.005	2.234	3.158	0.533

**Таблица 4.** Энергия связи комплекса  $C_{60}$ –Ni в зависимости от количества адсорбированных ионов никеля

	Количество адсорбированных ионов		
	1	2	3
$\Delta W, \text{эВ}$	1.907	1.582	0.240

располагаются в виде квадрата с фуллереном в центре, три иона принимают форму прямоугольного равнобедренного треугольника, два иона расположены по диаметру фуллерена. Во всех случаях ионы располагаются над одинарной связью C–C. Взаимодействие частиц УНМ с двумя и более ионами металлов не приводит к образованию стабильных комплексов (табл. 4), и все дальнейшие расчеты проводились для заряда +2e, что соответствует валентности одного иона металла.

Сравнения полученных значений энергии связи комплекса УНМ–М с энергией теплового движения показывают, что в водных растворах электролитов возможна адсорбция ионов Co, Ni, Cu, Zn на поверхности фуллерена  $C_{60}$  и ОУНТ  $C_{48}$  с образованием стабильных комплексов УНМ–М. Следовательно, перенос частиц УНМ из объема водного раствора электролита к поверхности катода возможен в следствии приобретения комплексом УНМ–М положительного заряда.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложенный в работе механизм адсорбции ионов металлов на поверхности частиц УНМ с дальнейшим продвижением заряженного комплекса в направлении катода был проверен вычислительным методом. Сравнение результатов расчета энергий связи комплексов УНМ–М с энергиями теплового движения показало, что в водных растворах электролитов возможна ад-

сорбция ионов Co, Ni, Cu, Zn на поверхности фуллеренов  $C_{60}$  и ОУНТ  $C_{48}$  с образованием стабильных комплексов УНМ–М. Для комплексов  $C_{60}$ –М и  $C_{48}$ –М энергии связи увеличиваются в последовательности  $Zn < Co < Ni < Cu$ . Показано, что комплексы, адсорбированные более чем одним ионом металла, не являются стабильными.

Таким образом, перенос частиц УНМ из объема раствора к катоду может протекать через стадию адсорбции на их поверхности катионов осаждаемого металла. Получив заряд, металлоуглеродный комплекс переносится к катоду и там разрастается разряжающимися ионами металла.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gheorghies C., Rusu D.E., Bund A., Condurache-Bota S., Georgescu L.P.* // Appl. Nanosci. 2014. № 4. P. 1021. <https://doi.org/10.1007/s13204-013-0285-y>
2. *Burkat G.K., Fujimura T., Dolmatov V.Yu., Orlova E.A., Veretennikova M.V.* // Diamond & Related Materials. 2005. № 14. P. 1761. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2005.08.004>
3. *Isakov V.P., Lyamkin A.I., Nikitin D.N., Shalimova A.S., Solntsev A.V.* // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2010. № 46. P. 578. <https://doi.org/10.1134/S2070205110050138>
4. *Liping Wang, Yan Gao, Qunji Xue, Huiwen Liu, Tao Xu* // Materials Science and Engineering. A. 2005. V. 390. P. 313. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2004.08.033>
5. *Заблудовский В.О., Дудкина В.В., Штапенко Е.П.* // Наука та прогрес транспорту. Вісник Дніпропетровського національного університету імені академіка В. Лазаряна. 2013. Т. 47. № 5. С. 70. <https://doi.org/10.15802/stp2013/17968>
6. *Дудкина В.В., Заблудовский В.А., Штапенко Э.Ф.* // Металлофизика и новейшие технологии. 2015. Т. 37. № 5. С. 713. <https://doi.org/10.15407/mfint.37.05.0713>
7. *Титаренко В.В., Заблудовский В.А.* // Металлофизика и новейшие технологии. 2016. Т. 38. № 4. С. 519. <https://doi.org/10.15407/mfint.38.04.0519>
8. *Tytarenko V.V., Zabudovsky V.A., Shtapenko E.Ph., Tytarenko I.V.* // Galvanotechnik. 2019. № 4. P. 648.
9. *Chiganova G.A., Mordvinova L.E.* // Inorganic Materials. 2011. V. 47. № 7. P. 717. <https://doi.org/10.1134/S0020168511070089>
10. *Hiroshi Matsubara, Yoshihiro Abe, Yoshiyuki Chiba, Hiroshi Nishiyama, Nobuo Saito, Kazunori Hodouchi, Yasunobu Inoue* // Electrochimica Acta. 2007. V. 52. P. 3047. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.09.043>
11. *Sam Zhang, Deen Sun, Yongqing Fu, Hejun Du* // Surface and Coatings Technology. 2003. V. 167. P. 113. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(02\)00903-9](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(02)00903-9)
12. *Hou J.G., Xiang Li, Haiqian Wang, BingWang* // J. Physics and Chemistry of Solids. 2000. V. 61. P. 995. [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(99\)00349-2](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(99)00349-2)
13. *Hubert Valencia, Adrià Gil, Gilles Frapper* // J. Physical Chemistry C. 2010. V. 114. P. 14141.

14. *J. Andreas Larsson, Simon D. Elliott, James C. Greer, Jascha Repp, Gerhard Meyer, Rolf Allenspach* // *Physical Review B* 77. 2008. P. 115434-1.  
<https://doi.org/10.1103/Phys>
15. *Штапенко Э.Ф., Заблудовский В.А., Воронков Е.О.* // *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед.* 2010. № 12. С. 95.
16. *Koch W., Holthausen M.C.* *Chemists Guide to Density Functional Theory, 2nd Edition.* N.Y.: Wiley – VCH, 2001. 293 p.
17. *Lopez N., Almora-Barrios N., Carchini G.* // *Catalysis Science & Technology.* 2012. № 2. P. 2405.  
<https://doi.org/10.1039/C2CY20384G>
18. *Allison T.C., J Tong Y.Y.* // *Physical Chemistry Chemical Physics.* 2011. V. 13. P. 12858.  
<https://doi.org/10.1039/C1CP20376B>
19. *Schreckenbach G., Hay P.J., Martin R.L.* // *Inorganic Chemistry.* 1998. V. 37. P. 4442.  
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1096-987X\(19990115\)20:1<70::AID-JCC9>3.0.CO;2-F](https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-987X(19990115)20:1<70::AID-JCC9>3.0.CO;2-F)
20. *Miehlich B., Savin A., Stoll H., Preuss H.* // *Chemical Physics Letters.* 1989. V. 157. P. 200.  
[https://doi.org/10.1016/0009-2614\(89\)87234-3](https://doi.org/10.1016/0009-2614(89)87234-3)
21. *Keire David A., Hee Jans Yun, Lin Li et al.* // *Inorganic Chemistry.* 2001. V. 40, JNM7. P. 4310.  
<https://doi.org/10.1021/ic0010297>
22. *Andzelm J., Labanowski J.* *Density Functional Methods in Chemistry.* Heidelberg: Springer Verlag, 1991. 443 p.  
<https://doi.org/10.1007/978-1-4612-3136-3>
23. *Grimme S. Grimme, Antony J., Ehrlich S., Krieg H.* // *J. Physical Chemistry.* 2010. M. 132. P. 154104.  
<https://doi.org/10.1063/1.3382344>
24. *Grimme S. Grimme, Ehrlich S., Goerigk L.* // *J. Computational Chemistry.* 2011. V. 32. P. 1456.  
<https://doi.org/10.1002/jcc.21759>
25. *Tomasi J., Mennucci B., Cammi R.* // *Chem. Rev.* 2005. V. 105. P. 2999.  
<https://doi.org/10.1021/cr9904009>
26. *Gaussian 03, Revision C.02, Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Montgomery Jr., J.A., Vreven T., Kudin K.N., Burant J.C., Millam J.M., Iyengar S.S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G.A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J.E., Hratchian H.P., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Caimmi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Ayala P.Y., Morokuma K., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Zakrzewski V.G., Dapprich S., Daniels A.D., Strain M.C., Farkas O., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cui Q., Baboul A.G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Gonzalez C., Pople J.A.* *Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.*

## Quantum Mechanical Modeling of the Interaction of Carbon Nanostructures with Metal Ions

V. V. Tytarenko<sup>1, \*</sup>, E. Ph. Shtapenko<sup>1</sup>, E. O. Voronkov<sup>1</sup>, V. A. Zabudovsky<sup>1</sup>, W. Kolodziejczyk<sup>2, \*\*</sup>,  
K. S. Kapusta<sup>2</sup>, V. N. Kuznetsov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Dnipro National University of Railway Transport named after Academician V. Lazaryan, Dnipro, 49010 Ukraine*

<sup>2</sup>*Jackson State University, Jackson, MS, 39272 USA*

\**e-mail: tytarenko.valentina@gmail.com*

\*\**e-mail: dziecjal@icnanotox.org*

In order to investigate a deposition mechanism, authors have proposed a set of quantum chemical models for formation of fullerene C<sub>60</sub> and single-wall carbon nanotubes (SWNTs) C<sub>48</sub> metal complexes with Co, Ni, Cu, and Zn. Obtained results proving that adsorption of Co, Ni, Cu, Zn ions on a surface of fullerene C<sub>60</sub> and SWNT C<sub>48</sub> from the aqueous solution of electrolytes is possible with formation of stable metal-doped carbon nanoparticle complexes. Minimum energy complexes of C<sub>60</sub>-Co and C<sub>60</sub>-Cu have corresponded to the structure where ion is located above the center of C<sub>6</sub> cell. Meanwhile, C<sub>60</sub>-Ni complex reach a minimum energy when ion is above the middle of a C-C bond, and for C<sub>60</sub>-Zn complex the most stable conformation is the one when ion is upon the carbon atom. All the optimized structure for metal complexes with C<sub>48</sub> has shown ions been located above the C<sub>6</sub> cell's center.

**Keywords:** metal-doped carbon nanoparticle complexes, fullerene, single-wall carbon nanotube, quantum mechanical models, binding energy.

УДК 620.191/193

## ПОДПОВЕРХНОСТНАЯ КОРРОЗИЯ КАК ОСНОВНОЙ ДЕГРАДАЦИОННЫЙ ПРОЦЕСС ТРУБОПРОВОДНОЙ СТАЛИ 17ГС ПОСЛЕ 50 ЛЕТ ЭКСПЛУАТАЦИИ

© 2021 г. Д. В. Жуков<sup>a, b, c</sup>, К. К. Чаплыгин<sup>b</sup>, С. В. Коновалов<sup>a, b, \*</sup>,  
Д. Чэнь<sup>a</sup>, С. В. Воронин<sup>b</sup>

<sup>a</sup>*Nanjing University of Science and Technology,  
Nanjing, 210094 China*

<sup>b</sup>*Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева,  
Самара, 443086 Россия*

<sup>c</sup>*ООО “Газпром трансгаз Самара”, Самара, 443068 Россия*

*\*e-mail: ksv@ssau.ru*

Поступила в редакцию 12.01.2021 г.

После доработки 14.02.2021 г.

Принята к публикации 22.02.2021 г.

В работе исследована структура и проведена оценка физико-механических свойств стали марки 17ГС, вырезанной из участка магистрального газопровода, находившегося в эксплуатации более 50 лет под рабочим давлением 5.5 МПа. Труба эксплуатировалась в штатном режиме на прямолинейном участке с песчаной засыпкой. Выполнены металлографические исследования, включавшие оптическую и растровую электронную микроскопию для анализа изменений в кристаллической структуре металла. Проведены механические испытания на ударную вязкость и статическое растяжение с целью определения изменений физико-механических свойств. Выполнено сравнение полученных данных с состоянием поставки по сертификату производителя, современными действующими требованиями стандартов и отраслевыми требованиями для труб, подлежащих повторному применению. Выявлено, что значения основных механических свойств стали практически не изменились по сравнению с указанными в сертификате, структурных изменений в металле также не обнаружено. Основным деградационным процессом в рассматриваемом образце является подповерхностная коррозия незначительной глубины, не превышающей 100 мкм. Результаты исследований показывают, что при условиях возникновения в трубах максимальных напряжений, не превышающих предел макроупругости, развитие изменения структуры и изменение механических свойств, происходящие в течение 50 лет, незначительны.

**Ключевые слова:** подповерхностная коррозия, магистральный газопровод, длительная эксплуатация, электронно-растровая микроскопия, механические свойства, микропластичность.

**DOI:** 10.31857/S1028096021080197

### ВВЕДЕНИЕ

Большая протяженность газопроводов и их высокая металлоемкость подразумевают значительную стоимость при строительстве и длительный срок окупаемости. Для сокращения производственных затрат эксплуатирующими организациями применяется как практика продления срока службы, так и практика повторного применения труб [1], вырезанных из заменяемых участков при проведении реконструкции или капитального ремонта. Такие трубы паспортизируются, подвергаются неразрушающему контролю, ремонтируются (при наличии ремонтпригодных дефектов) и повторно используются в составе га-

зопроводов III–IV категорий в соответствии с требованиями отраслевого стандарта СТО Газпром 2-2.3-1178-2019. Для определения возможности продления эксплуатации или вторичного использования труб в составе газопроводов и обеспечения такими газопроводами заданных сроков службы проводятся расширенные исследования, позволяющие определить характер и влияние протекающих в них деградационных процессов.

Проведенные исследования металла продолжительно эксплуатировавшихся газопроводов показывают, что изменения в механических свойствах происходят неравномерно во времени и



значительно зависят не только от срока эксплуатации, но и от внешних условий, внутреннего давления, марки материала, способа изготовления труб и других факторов. Основными деградационными факторами являются коррозия, стресс-коррозия, развитие производственных дефектов и старение материалов.

Причины развития стресс-коррозии в металле труб приведены в значительном количестве исследований [2–4], ведутся исследования по методам оценки параметров трещин [5] и возможности продолжения эксплуатации трубопроводов с такими повреждениями [6]. Стресс-коррозия и некоторые производственные дефекты [7] проявляются на поверхности объектов и могут быть обнаружены при периодическом контроле, в то время как процессы старения материалов протекают без видимых внешних повреждений. Основным фактором старения низкоуглеродистых сталей, приведенным в работах [8–12], является снижение ударной вязкости до 30% от начальных значений. Предел текучести и временное сопротивление изменяются незначительно. При этом отмечается значительное влияние внешней среды, марки стали и условий эксплуатации.

В цели данной работы входило получение обоснованных данных о физическом состоянии и свойствах металла, а также выявление действующих деградационных процессов, начинающиеся с наружной поверхности труб после длительной эксплуатации.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектом исследования являлся фрагмент электросварной прямошовной стальной трубы из стали марки 17ГС класса прочности K5, имеющий диаметр 530 мм и толщину стенки 7.5 мм. Объект был вырезан из магистрального газопровода, работающего под внутренним избыточным давлением 5.5 МПа, после длительной эксплуатации, превышающей 50 лет, год начала эксплуатации 1968.

Образцы для испытаний вырезали из фрагмента трубы на токарно-фрезерных станках при медленных режимах резания для недопущения перегрева стали более 70°C.

Микрошлифы образцов исследовались методом световой оптической микроскопии (ОМ) с увеличением от  $\times 50$  до  $\times 500$  на бинокулярном оптическом металлографическом инвертированном микроскопе МЕТАМ ЛВ-31 (АО “ЛОМО”, Россия). Анализ микроструктуры образцов проводили методом растровой электронной микроскопии (РЭМ), элементный состав определяли методом

рентгеноспектрального микроанализа (РСМА). При этом использовали сканирующий электронный микроскоп TESCAN (Tescan, a.s., Чехия) с приставкой для рентгеноспектрального микроанализа с программным обеспечением VEGA. Рабочее увеличение составляло до  $\times 300$ .

Образцы для микроскопии длиной от 40 до 45 мм были вырезаны в продольном и поперечном направлениях, а также из участков с продольным и кольцевым сварными швами. Микрошлифы изготавливали с применением материалов Aka-Clear (Akasel A/S, Дания), шлифовали на металлографическом шлифовально-полировальном станке LS2 + LSA (Remet, Италия). Перед непосредственным осмотром проводилось травление шлифов в четырехпроцентном растворе азотной кислоты в спирте.

Испытания на статическое растяжение проводились на разрывной машине ИР5113-100 (ОАО “Точприбор”, Россия). Исследовали шесть образцов, вырезанных из тела труб по обе стороны кольцевого шва. Испытания проводили при температуре окружающей среды (21°C).

Для испытания на ударную вязкость по методу Шарпи с V-образным надрезом было изготовлено восемь образцов, размерами 55  $\times$  7  $\times$  10 мм. V-образные выемки глубиной 2 мм наносились механическим способом. Испытания проводились на маятниковом копре ИО 5003-0.3 с криокамерой ККМ-1М (ООО “ЗИП”, Россия) при температуре образцов –40°C.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### *Внешний осмотр, анализ условий эксплуатации*

При первичном осмотре была отмечена хорошая адгезия изоляции к трубе. Использовалась характерная для времени укладки трубы битумная изоляция толщиной до 7–8 мм. Следы коррозии присутствовали в незначительном количестве и представляли собой редкие пятна рыжего цвета диаметром до 7 мм. Перед осмотром непосредственно поверхности металла образца была произведена механическая очистка от остатков изоляции и коррозионного налета медными проволочными щетками до характерного металлического блеска. При внешнем осмотре значительных коррозионных каверн и язв не обнаружено. Состояние металла свидетельствует об отсутствии факторов повреждения изоляционного покрытия и правильной организации электрохимической защиты на всем протяжении эксплуатации. Объект обследования был проложен на глубине от 0.8 до 1.1 м на прямолинейном участке газопровода с песчаной подушкой и засыпкой.

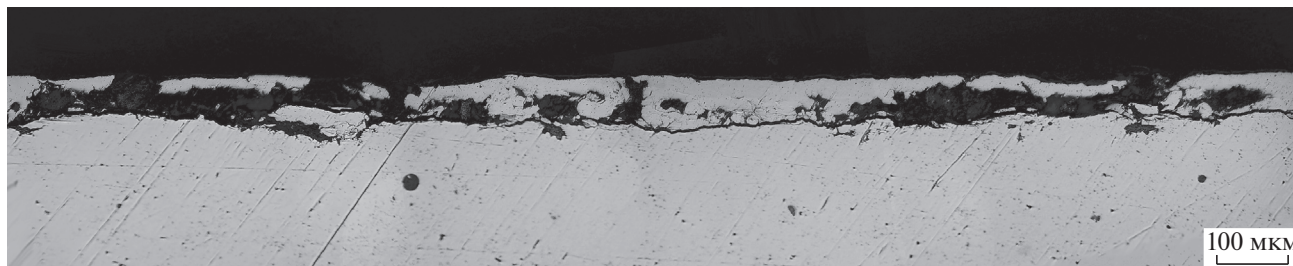


Рис. 1. ОМ-изображение поверхности металла трубы с внешней стороны до травления.

Случаев превышения рабочих параметров за весь период эксплуатации не зафиксировано.

#### *Металлографический анализ*

Микроструктурные исследования были выполнены как для основного металла трубы, так и на продольном и кольцевом сварных соединениях. Основной металл имеет характерную для доэвтектоидных сталей феррито-перлитную структуру без явно выраженной анизотропии проката. Внешним свидетельством старения и охрупчивания материала в соответствии с [8, 9] является уменьшение и перемещение перлитных колоний к границам зерен. При этом карбиды, выделяющиеся на границах зерен, приводят к снижению ударной вязкости. Отсутствие в рассматриваемых образцах скоплений перлитных колоний по границам зерен свидетельствует о слабых или практически отсутствующих микропластических деформациях, происшедших в рассматриваемом объекте, и низких действующих в металле напряжениях. Анализ условий эксплуатации подтверждает равномерность действующих нагрузок. Цикличность от изменения внутреннего давления от 0.0 до рабочих 5.5 МПа находилась в пределах от 2 до 8 в год, в среднем удерживаясь в пределах 4.0–5.0 МПа.

Продольный шов выполнен автоматической дуговой сваркой под флюсом. Относительно равномерная ферритоперлитная структура шва свидетельствует о последующей термообработке. Зона сплавления отличается от основного металла включениями зернистого перлита при преобладании пластинчатого. Околошовная зона имеет большее количество участков с перлитом по краям зерен, чем зона основного металла и зона сплавления.

Кольцевое сварное соединение выполнено ручной дуговой сваркой. Структура шва с явно выраженным зональным разделением. Зона сплавления феррито-перлитная с пластинчатым и зер-

нистым перлитом, при этом основная масса зерен перлита более узкая, чем всего металла в основном. Зона сплавления имеет явно выраженную видманштеттову структуру, характерную для участков перегрева.

Анализ микроструктуры шлифов не выявил явно выраженных деградационных процессов в структуре стали. Однако осмотр образцов показал наличие подповерхностной коррозии (рис. 1) с внешней стороны стенки трубы (практически на всем протяжении). Толщина слоя составила от 20 до 100 мкм. Такая коррозия практически не обнаруживается при внешнем осмотре, но выявляется с помощью оптической микроскопии. При значительном развитии такие повреждения могут накапливаться и приводить к вспучиванию и расслоению металла.

При осмотре поверхности внутренней стороны стенки трубы подповерхностной коррозии не зафиксировано. Отмечены незначительные, глубиной до 80 мкм, не протяженные поверхностные язвы без следов продолжающегося растрескивания. Отсутствие коррозионных повреждений с внутренней стороны обусловлено слабой коррозионной агрессивностью транспортируемого продукта (природного газа) и отсутствием прямого доступа и воздействия внешней окружающей среды. Кроме того, антикоррозионным свойством обладают также тяжелые фракции углеводородов, в небольшом количестве содержащиеся в транспортируемом газе и осаждающиеся на внутренней стороне стенки трубы.

#### *Растровая электронная микроскопия*

При исследованиях методами РЭМ и РСМА проведен анализ элементного состава зон подповерхностной коррозии тела трубы, выявленной при оптической микроскопии. Глубина распространения подповерхностной коррозии на рассматриваемом участке (рис. 2) составляет 20–50 мкм.

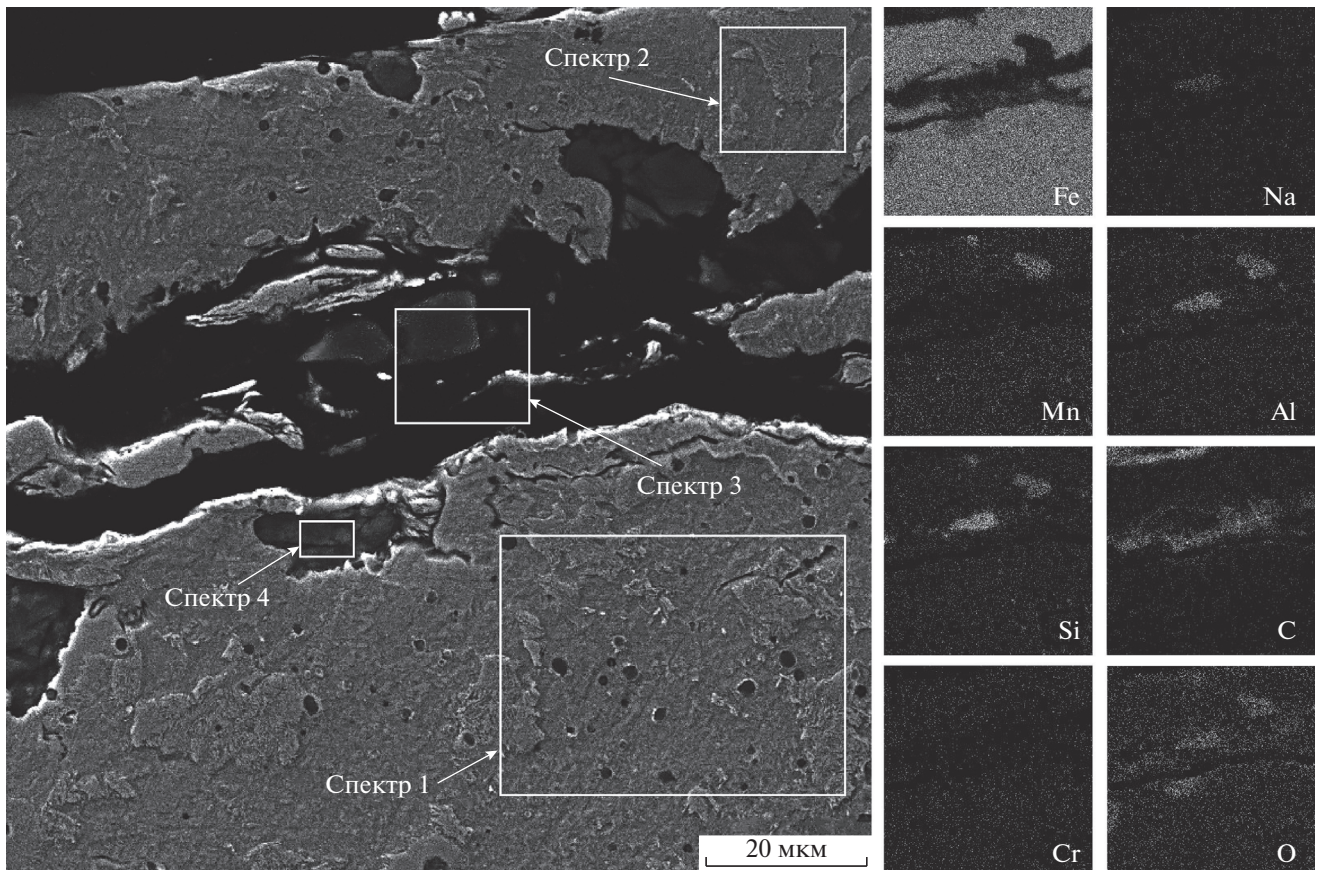


Рис. 2. РЭМ-изображение и результаты РСМА участка трубы с внешней стороны.

Разделяющий слой загрязнен углеродом, появившимся при диффузионных процессах из изоляционных материалов и окружающей органики, также отмечено наличие солей натрия и кальция, являющихся составными частями грунтовых вод.

Таблица 1. Элементный состав анализируемых участков

Элемент	Номер спектра			
	1	2	3	4
C	0.17	0.16	50.78	11.32
O	2.47	—	28.09	34.49
Na	—	—	1.44	—
Al	—	—	2.32	0.64
Si	0.85	0.84	4.85	0.83
S	—	0.04	—	—
Ca	—	—	0.71	—
Cr	—	0.59	—	0.51
Mn	1.25	1.56	—	0.54
Fe	95.26	96.81	11.81	51.67

Зафиксировано наличие оксидов железа, кремния и алюминия. Элементный состав анализируемых участков приведен в табл. 1. Выполнено картирование исследуемого участка (рис. 2), из которого следует, что во внешнем отслаивающемся слое присутствуют локальные участки с повышенным содержанием марганца и алюминия. Углерод распространяется по всей протяженности коррозионного отслоения между внешним и основным слоями металла. Кроме того, отмечены следы растрескивания и развития коррозии вглубь основного металла, однако повреждения не превышают 50 мкм, в основном лежат в пределах до 25 мкм и представлены небольшими разнонаправленными растрескиваниями и коррозионными язвами.

#### Механические испытания

В работах [8–12] показано, что основным фактором старения труб является уменьшение ударной вязкости. Ударная вязкость трубы по сертификату указана в пределах 49–78 Дж/см<sup>2</sup>. При испытаниях ни один из образцов не показал зна-





**Рис. 3.** Сводные результаты испытаний на ударную вязкость.

чений меньше нижнего предела сертификата (рис. 3). При этом значения вязкости превышают минимально допустимые по требованиям ГОСТ 19281-2014 и СТО Газпром 2-2.3-1178-2019. Среднее значение ударной вязкости составило 66.1 Дж/см<sup>2</sup>. Выполнены испытания на статическое растяжение (табл. 2). Результаты испытаний не выявили отклонений от нормативных показателей, характерных для низкоуглеродистой стали 17ГС.

#### Анализ действующих напряжений

В работах [13–15] рассматриваются условия, при которых внутри зерен или между ними начинается микропластическая деформация, приводящая к перемещению дислокаций в металле или зарождению усталостных трещин. В [14] такая граничная нагрузка выражена через предел макроупругости. Для металла трубы марки 17ГС предел макроупругости составляет ~65% от предела текучести и находится в районе 260–270 МПа. В трубопроводах, работающих в условиях избыточного внутреннего давления, наиболее значи-

тельными являются кольцевые напряжения, рассчитываемые по формуле:

$$\sigma_{rs} = \frac{pD}{2S} = 188.8 \text{ МПа}, \quad (1)$$

где  $p$  – внутреннее избыточное давление, МПа;  $D$  – внутренний диаметр, мм;  $S$  – толщина стенки трубы, мм.

Максимальные возникающие внутренние кольцевые напряжения в трубопроводе составляют 54% от предела текучести и ~70% от предела макроупругости.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные комплексные исследования металла трубы газопровода из стали 17ГС (диаметром 530 мм и толщиной стенки 7.5 мм) после 50-ти лет эксплуатации при внутреннем давлении до 5.5 МПа показали, что в условиях правильной эксплуатации, обеспечивающей неизменное проектное положение и защиту от коррозии, механические свойства труб практически не изменяются и сохраняются в пределах заводских параметров. Обнаружено, что основная деградация труб происходит по схеме подповерхностной коррозии, однако глубина повреждений, накопленная за 50 лет эксплуатации, не превысила 100 мкм.

При сравнительном анализе механических свойств трубной стали с требованиями действующих на данный момент ГОСТ и отраслевых нормативных документов выявлено, что структура металла и его механические свойства удовлетворяют всем действующим требованиям.

Таким образом, можно сделать вывод, что при эксплуатации трубопроводов с внутренними кольцевыми напряжениями, не достигающими предела макроупругости, структурные и механические изменения, развивающиеся в течении 50 лет, незначительны. Возможно продолжение эксплуатации таких объектов при штатных параметрах.

**Таблица 2.** Результаты испытаний металла труб на статическое растяжение

Измеряемый параметр	Нормативные документы			Результаты испытаний (среднее)
	Сертификат (ЧМТУ 1025-63)	ГОСТ 19281-2014	СТО Газпром 2-2.3-1178-2019	
Предел прочности, Н/мм <sup>2</sup>	540–610	450	510	571
Предел текучести, Н/мм <sup>2</sup>	390–450	325	350	407
Относительное удлинение ОМ, %	22–27	21	20	25.4

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Велиюлин И.И., Велиюлин Э.И., Аннаков Б.Д., Филатов А.А. // Территория "НЕФТЕГАЗ". 2017. № 9. С. 96.
2. Panagopoulos C.N., Georgiou E., Giannakopoulos K.I., Orfanos P.G. // Metals. 2018. № 8(8). P. 578. <https://doi.org/10.3390/met8080578>
3. Карпов С.В., Ширянов Д.И., Алихашкин А.С. // Вести газовой науки. 2016. № 3. С. 143.
4. Afanasyev A.V., Mel'nikov A.A., Konovalov S.V., Vaskov M.I. // International Journal of Corrosion. V. 2018. P. 1258379. <https://doi.org/10.1155/2018/1258379>
5. Афанасьев А.В., Мельников А.А., Савин Д.В., Жуков Д.В., Васьков М.И. // Ползуновский вестник. 2018. № 4. С. 170. <https://doi.org/10.25712/ASTU.2072-8921.2018.04.034>
6. Арабей А.Б., Мелёхин О.Н., Ряховских И.В., Богданов Р.И., Абросимов П.В., Штайнер М., Маревски У. // Вести газовой науки. 2016. № 3. С. 4.
7. Zhukov D., Konovalov S., Afanasyev A. // Engineering Failure Analysis. 2020. V. 109. P. 104359. <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2019.104359>
8. Nykyforchyn H., Lunarska E., Tsyurulnyk O., Nikiforov K., Gabetta G. // Materials and Corrosion. 2009. № 9. P. 716. <https://doi.org/10.1002/maco.200805158>
9. Panin S.V., Vlasov I.V., Maruschak P.O., Eremin A.V., Berto F., Syromyatnikova A.S., Vinogradov A. // Engineering Failure Analysis. 2019. V. 102. P. 87. <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2019.04.036>
10. Panin S.V., Maruschak P.O., Vlasov I.V., Syromyatnikova A.S., Bolshakov A.M., Berto F., Prentkovskis O., Ovechkin B.B. // Procedia Engineering. 2017. № 178. P. 597. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2017.01.117>
11. Яковлева Е.А., Мотовилина Г.Д., Хлусова Е.И. // Вопросы материаловедения. 2019. № 2(98). С. 11. <https://doi.org/10.22349/1994-6716-2019-98-2-11-19>
12. Зарипов Р.Ф., Коробков Г.Е. // Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов. 2020. № 2(124). С. 52. <https://doi.org/10.17122/ntj-oil-2020-2-52-61>
13. Ustrzycka A., Mróz Z., Kowalewski Z.L., Kucharski S. // International Journal of Fatigue. 2020. V. 131. P. 105342. <https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2019.105342>
14. Нохрин А.В., Чувильдеев В.Н. // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. 2010. № 5(2). С. 171.
15. Tian Q., Luo H., Yi R., Fan X., Ma E., Shi D., Gao J. // Materials Science and Engineering: A. 2020. V. 771. P. 138645. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.138645>

## Subsurface Corrosion as the Main Degradation Process of Pipeline Steel 17GS after 50 Years of Operation

D. V. Zhukov<sup>1,2,3</sup>, K. K. Chaplygin<sup>2</sup>, S. V. Konovalov<sup>1,2,\*</sup>, D. Chen<sup>1</sup>, S. V. Voronin<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Nanjing University of Science and Technology, Nanjing, 210094 China

<sup>2</sup>Samara National Research University, Samara, 443086 Russia

<sup>3</sup>LLC Gazprom Transgas Samara, Samara, 443068 Russia

\*e-mail: ksv@ssau.ru

The study investigated the structure and physical and mechanical properties of a steel 17GS specimen cut from a main gas pipeline section used over 50 years under the working pressure of 5.5 MPa. The pipe under study laid in a straight-line segment and covered with sand was in service according to regular parameters. The metallography using methods of optical and scanning microscopy analyzed transformations in the crystal structure of the metal. Mechanical tests were focused on the impact toughness and static tension to detect the behavior of physical and mechanical properties, the data obtained were compared with the as delivered state specified by the manufacturer, currently accepted standards and sector-specific requirements for pipes intended for reuse. The research revealed basic mechanical characteristics of the steel to be virtually the same as stated in the certificate, no structural transformations in the metal were found as well. The principal degradation process in the specimen of interest was identified to be the sub-surface corrosion evolving not deeper than 100  $\mu\text{m}$ . The outcome to emerge from the study is that changes of the structure and mechanical properties appear insignificant over 50 years of service provided that the maximal stress evolving in pipes is below the macro-scale elastic limit.

**Keywords:** subsurface corrosion, main gas pipeline, long-term operation, sub-surface corrosion, scanning electron microscopy, mechanical properties, micro-plasticity.

## ОПЕЧАТКА

DOI: 10.31857/S1028096021080148

В статье И.В. Боровицкой и др. в № 4 – 2021 г. на стр. 25 следует читать:

**ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРНЫХ  
ИЗМЕНЕНИЙ В ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЯХ ВАНАДИЯ В УСЛОВИЯХ РАЗДЕЛЬНОГО  
И ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ ИОНОВ ГЕЛИЯ И ИМПУЛЬСНОГО  
ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ**

И. В. Боровицкая<sup>a, \*</sup>, С. Н. Коршунов<sup>b</sup>, А. Н. Мансурова<sup>b, \*\*</sup>, Г. Г. Бондаренко<sup>c, d</sup>,  
А. И. Гайдар<sup>d</sup>, Е. Е. Казилин<sup>a</sup>, В. В. Парамонова<sup>a</sup>

<sup>a</sup>*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,  
Москва, 119334 Россия*

<sup>b</sup>*Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”,  
Москва, 123182 Россия*

<sup>c</sup>*Национальный исследовательский университет “Высшая школа экономики”,  
Москва, 101000 Россия*

<sup>d</sup>*Научно исследовательский институт перспективных материалов и технологий,  
Москва, 115054 Россия*

DOI: 10.31857/S1028096021040038