СОДЕРЖАНИЕ

_

-

Номер 9, 2021

Образование узлов из углеродных нанотрубок в матрице изотактического полипропилена по результатам малоуглового рассеяния нейтронов и численного моделирования на решетке Л. В. Ельникова, А. Н. Озерин, В. Г. Шевченко, П. М. Недорезова, О. М. Палазник, А. Т. Пономаренко, В. В. Ской, А. И. Куклин	3
Применение опорного слоя Gd для исследования магнитных металлических наногетероструктур методом нейтронной рефлектометрии Е. С. Никова, Ю. А. Саламатов, Е. А. Кравцов, В. В. Устинов	9
Исследование нанесенных металлических катализаторов методами малоуглового рассеяния нейтронов и рентгеновских лучей Ю. В. Ларичев, О. И. Иваньков	13
Структура взаимопроникающих сеток полисахарида ксантана и червеобразных мицелл поверхностно-активного вещества <i>А. В. Шибаев, Д. А. Муравлев, В. В. Ской, А. В. Рогачев, А. И. Куклин, О. Е. Филиппова</i>	19
Влияние заряда малой добавки со-ПАВ на вязкоупругие свойства растворов цвиттерионных мицеллярных цепей <i>Е.И.Шаталина, В.С. Молчанов, А.И. Куклин, О. Е. Филиппова</i>	25
Синтез металл-органического координационного полимера UiO-66 в виде наночастиц с молифицированной поверхностью	23
В. В. Бутова, О. А. Бурачевская, П. В. Медведев, И. Е. Горбань, А. А. Кужаров, Д. Б. Трушина, М. А. Солдатов	32
Исследование состояния приповерхностного слоя полированных кремниевых подложек методом рентгеновской рефлектометрии в зависимости от методов их очистки Ю. А. Волковский, А. Ю. Серегин, М. С. Фоломешкин, П. А. Просеков, М. Д. Павлюк, Ю. В. Писаревский, А. Е. Благов, М. В. Ковальчук	40
Поиск аналитических зависимостей между дескрипторами спектров рентгеновского поглощения и локальной атомной структурой вещества на основе машинного обучения С. А. Гуда, А. С. Алгасов, А. А. Гуда, А. Мартини, А. Н. Кравцова, А. Л. Бугаев, Л. В. Гуда, А. В. Солдатов	49
Термические и рентгеноструктурные исследования структурных изменений в активном слое ультрафильтрационных политетрафторэтиленовых мембран С. И. Лазарев, Ю. М. Головин, Д. А. Родионов, О. А. Абоносимов, А. Ю. Селиванов	55
Особенности оптической деградации при раздельном и одновременном облучении квантами солнечного спектра и электронами модифицированного наночастицами порошка BaSO.	
М. М. Михайлов, А. Н. Лапин, С. А. Юрьев	63
Структура и свойства CrAlSiC пленок, осажденных вакуумно-плазменным способом в различных условиях	71
Магнитная структура планарных наногетероструктур Dy/Co при комнатной температуре <i>М В Макарова F A Кравиов A Q Павлова B B Устинов Ю Хайдуков</i>	76
Влияние магнитоимпульсной обработки на эмиссионные и магнитные свойства поверхностного слоя аморфных сплавов, используемых в электротехнике <i>М. Н. Шипко, А. Л. Сибирев, М. А. Степович, А. И. Тихонов, Е. С. Савченко</i>	80
Коррозионное поведение сплавов никель-рений в концентрированных кислотах В. В. Паршутин, М. В. Герасимов, Н. Л. Богдашкина	86
Оценка микроструктурной смачиваемости нефтенасыщенных пород в РЭМ В. А. Кузьмин	92
Калибровка растрового электронного микроскопа. 2. Методы обработки сигналов Ю. А. Новиков	100

Contents

_

No. 9, 2021

 Knotting of Carbon Nanotubes in Isotactic Polypropylene Matrix Due to the Results of Small-Angle Neutron Scattering and Lattice Numerical Modeling L. V. Elnikova, A. N. Ozerin, V. G. Shevchenko, P. M. Nedorezova, O. M. Palaznik, A. T. Ponomarenko, V. V. Skoi, and A. I. Kuklin 	3
Application of Gd Reference Layer for the Study of Magnetic Metallic Nanostructures by Neutron Reflectometry <i>E. S. Nikova, Yu. A. Salamatov, E. A. Kravtsov, and V. V. Ustinov</i>	9
Study of Supported Metal Catalysts by the Methods of Small-Angle Scattering of Neutrons and X-Rays <i>Yu. V. Larichev and O. I. Ivankov</i>	13
 Structure of Interpenetrating Networks of Xanthan Polysaccharide and Wormlike Surfactant Micelles A. V. Shibaev, D. A. Muravlev, V. V. Skoi, A. V. Rogachev, A. I. Kuklin, and O. E. Philippova 	19
Effect of Charge of a Small Amount of co-Surfactant on the Viscoelasticity of Zwitterionic Wormlike Micelles <i>E. I. Shatalina, V. S. Molchanov, A. I. Kuklin, and O. E. Philippova</i>	25
Synthesis of the Metal-Organic Framework UiO-66 in the form of Nanoparticles with a Modified Surface V. V. Butova, O. A. Burachevskaya, P. V. Medvedev, I. E. Gorban, A. A. Kuzharov, D. B. Trushing, and M. A. Soldatov	32
 X-Ray Reflectometry Study of the State of the Surface Layer of Polished Silicon Substrates Depending on the Methods of Their Cleaning Yu. A. Volkovsky, A. Yu. Seregin, M. S. Folomeshkin, P. A. Prosekov, M. D. Pavlyuk, Yu. V. Pisarevsky, A. E. Blagov, and M. V. Kovalchuk 	40
 Search for Analytical Relationships between Descriptors of X-Ray Absorption Spectra and Local Atomic Structure Evaluated with Machine Learning Algorithms S. A. Guda, A. S. Algasov, A. A. Guda, A. Martini, A. N. Kravtsova, A. L. Bugaev, L. V. Guda, and A. V. Soldatov 	49
Thermal and X-Ray Structural Studies of Structural Changes in the Active Layer of Ultrafiltration Polytetrafluoroethylene Membranes S. I. Lazarev, Yu. M. Golovin, D. A. Rodionov, O. A. Abonosimov, and A. Yu. Selivanov	55
 Features of Optical Degradation under Separate and Simultaneous Irradiation of a Nanoparticle-Modified BaSO₄ Powder with Solar Quanta and Electrons M. M. Mikhailov, A. N. Lapin, and S. A. Yuryev 	63
Structure and Properties of CrAlSiC Films Deposited by Vacuum–Plasma Technique under Various Conditions <i>A. P. Rubshtein, A. B. Vladimirov, S. A. Plotnikov, and E. G. Volkova</i>	71
Magnetic Structure Planar Nanogeterostructures Dy/Co at Room Temperature M. V. Makarova, E. A. Kravtsov, A. O. Pavlova, V. V. Ustinov, Yu. Khaydukov	76
Influence of Magneto-Pulse Treatment on Emission and Magnetic Properties of the Surface Layer of Amorphous Alloys Used in Electrical Engineering <i>M. N. Shipko, A. L. Sibirev, M. A. Stepovich, A. I. Tikhonov, and E. S. Savchenko</i>	80
Corrosion Behavior of Nickel–Rhenium Alloys in Concentrated Acids V. V. Parshutin, M. V. Gerasimov, and N. L. Bogdashkina	86
Estimation of Microstructural Wettability of Oil-Saturated Rocks in SEM V. A. Kuzmin	92
Calibration of Scanning Electron Microscope. 2. Methods of Signals Processing Yu. A. Novikov	100

ПОВЕРХНОСТЬ. РЕНТГЕНОВСКИЕ, СИНХРОТРОННЫЕ И НЕЙТРОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ, 2021, № 9, с. 3–8

УДК 538.91;539.21

ОБРАЗОВАНИЕ УЗЛОВ ИЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В МАТРИЦЕ ИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА ПО РЕЗУЛЬТАТАМ МАЛОУГЛОВОГО РАССЕЯНИЯ НЕЙТРОНОВ И ЧИСЛЕННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ НА РЕШЕТКЕ

© 2021 г. Л. В. Ельникова^{*a*, *}, А. Н. Озерин^{*b*}, В. Г. Шевченко^{*b*, **}, П. М. Недорезова^{*c*}, О. М. Палазник^{*c*}, А. Т. Пономаренко^{*b*}, В. В. Ской^{*d*, *e*}, А. И. Куклин^{*d*, *e*, ***}

^аНИЦ "Курчатовский институт" — ИТЭФ им. А.И. Алиханова, Москва, 117218 Россия ^b Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН,

Москва, 117393 Россия

^с Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, 119991 Россия ^dОбъединенный институт ядерных исследований, Дубна, 141980 Россия

^еМосковский физико-технический институт (Национальный исследовательский университет),

Долгопруный, 141701 Россия

*e-mail: elnikova@itep.ru

e-mail: shev@ispm.ru *e-mail: kuklin@nf.iinr.ru

Поступила в редакцию 25.12.2020 г. После доработки 22.02.2021 г. Принята к публикации 28.02.2021 г.

Представлен анализ данных по морфологии наночастиц аллотропов углерода в матрице изотактического полипропилена (ИПП), полученных методом малоуглового рассеяния нейтронов на спектрометре ЮМО на реакторе ИБР2, в ЛНФ им. И.М. Франка ОИЯИ, в г. Дубне Российской Федерации. С помощью пакета программ ATSAS вычислена фрактальная размерность, проведена реконструкция формы и определены геометрические размеры полученных частиц и агрегатов из одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ) в объеме ИПП, взятых в концентрациях 1.2, 2.6 и 8 масс. %. Установлено, что в объеме ИПП нанотрубки формируют фрактальные нанообъекты с грубой шероховатой поверхностью. Композитные системы ИПП/О УНТ являются полидисперсными в значительной степени, нанотрубки скручиваются в витки и узлы и становятся более упакованными, в объеме полимера размеры образовавшихся наночастиц и их агрегатов в несколько раз превышают заложенные при синтезе. Для интерпретации результатов и предсказания возможной морфологии, формирующейся в образцах такого типа, в данной работе применяется модель образования узлов в полимерных материалах, основанная на вычислении асимптотического инварианта Хопфа и фрактальной размерности на решетке. С помощью метода Монте-Карло качественно оценены энергии и вероятности образования узлов.

Ключевые слова: малоугловое рассеяние нейтронов, полимерные нанокомпозиты, изотактический полипропилен, углеродные нанотрубки, фрактальные агрегаты, топологические инварианты узлов, решеточное моделирование Монте-Карло.

DOI: 10.31857/S1028096021090041

введение

Полимерные композиты, допированные наночастицами, составленными из аллотропов углерода, например, из углеродных нанотрубок (УНТ), находят широкое применение в народном хозяйстве как элементы наноэлектроники, спинтроники, оптических и радиотехнических устройств, в биомедицинских приложениях, датчиках и пр. [1]. Получение информации о морфологии наполнителей в ангстремных и нанометровых масштабах в объеме полимера имеет большое значение при характеризации перспективных полимерных композитов, так как внесение наночастиц в матрицу полимера изменяет его физико-химические свойства, в частности, электропроводность, упругие модули и др.



Рис. 1. Экспериментальная интенсивность I(Q) МУРН образцов ОУНТ, масс. %: 1.2 (1), 2.6 (2), 8 (3) в координатах I-Q (а) и lg(I(Q))–lg(Q) (б). Здесь k – значения фрактальной размерности. На графиках lg(I(Q))–lg(Q) I' – рассеяние от частиц ОУНТ (для простоты указана только одна концентрация ОУНТ 8 масс. %); 2' – рассеяние от агрегатов частиц ОУНТ 8 масс. %.

Метод малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН) является наиболее информативным, так как позволяет обнаруживать размерные эффекты в масштабах порядка Å. По сравнению с другими структурными методами, например, растровой электронной микроскопией (РЭМ), МУРН является неразрушающим методом анализа, исключающим потерю информации из-за механических повреждений внутренней структуры, возникающих при подготовке образца к измерениям.

Изучаемые системы, состоящие из ОУНТ в матрице изотактического полипропилена с высокой степенью кристалличности, уникальны по своему составу и свойствам. Ранее образцы были синтезированы и исследованы в работах [2, 3] методами растровой и просвечивающей электронной микроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии, диэлектрической спектроскопии и рентгеновской дифракции. Привлечение метода МУРН связано с необходимостью установить характер агрегации наночастиц в матрице полимера и их распределение по объему, а далее определить влияние этой морфологии на электрические и механические свойства полимерных нанокомпозитов этого типа.

Вместе с тем, для предсказания геометрических особенностей наноструктур в подобных композиционных материалах требуется развитие различных теоретических моделей, раскрывающих происхождение самоорганизованного поведения наполнителей в матрице полимера и их агрегации в структуры с фрактальной размерностью. Для этих целей к настоящему времени глубоко разработана статистическая теория [4, 5], применяется топологический подход, основанный на теории узлов [6, 7], и методы численного моделирования [8, 9]. Согласно литературным данным топологический анализ таких эффектов, как образование узлов и зацеплений, можно обобщить на многие типы линейных структур и макромолекул, включая ДНК, УНТ и пр.

Данная работа посвящена исследованию нанокомпозитов ИПП с ОУНТ экспериментальным методом малоуглового рассеяния нейтронов и теоретическим моделированием фрактальных размерных особенностей с численным анализом решеточным методом Монте-Карло.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Объектами исследования являлись образцы ИПП с ОУНТ в различных концентрациях 1.2, 2.6 и 8 масс. % (их производство описано в работах [2, 3]), изначально диаметр ОУНТ составлял 1.4 нм, а длина — более 5 мкм.

Измерения кривых МУРН образцов $I(Q) = d\Sigma/d\Omega(Q)$ были выполнены на спектрометре ЮМО на реакторе ИБР2 (ЛНФ им. И.М. Франка ОИЯИ, г. Дубна, Россия) (рис. 1) [10]. Длина волны нейтронов $\lambda = 0.7-6$ Å, поток нейтронов на образце составлял примерно 10^7 нейтрон/(с · см²) [11], диаметр нейтронного пятна на образце был 14 мм. Твердые образцы в форме пленок ИПП и композитов ИПП/ОУНТ были зафиксированы в

Образец ИПП/ОУНТ с концентрацией, масс. %	Радиусы гирации ОУНТ, нм	Радиусы гирации агрегатов ОУНТ, нм		
1.2	5.6	12.3		
2.6	5.1	17.2		
8	5.8	18.2		

Таблица 1. Радиусы гирации наночастиц и агрегатов наночастиц из ОУНТ, рассчитанные с помощью процедуры GNOM пакета ATSAS для различных концентраций ОУНТ в ИПП

держателе, который помещался в термобокс. Толщины всех образцов нормировались на толщину пленки ИПП, равную 368 мкм.

В экспериментах МУРН на ЮМО регистрируется счет частиц в зависимости от времени пролета нейтронов через 16 колец двух детекторов. С помощью программы SAS [12] осуществляется пересчет и нормализация счета с использованием калибровочного стандарта известного сечения в зависимости от времени пролета к дифференциальному сечению рассеяния $d\Sigma/d\Omega(Q)$, а также осуществляется нормализация к толщине образца. Вектор рассеяния $Q = 4\pi \sin(\theta/2)/\lambda$, λ – волновой вектор нейтронов, θ – угол рассеяния. Предварительно оцененная плотность длины рассеяния для образцов лежит в диапазоне 3.84 × × 10¹⁰-5 × 10¹⁰ см⁻¹ [13].

Для анализа экспериментальных кривых МУР использовались процедуры программы ATSAS 2.4 [14]. В качестве рассеяния от контрольного образца, которое вычитали из экспериментальной кривой МУР образцов I(Q), использовалось рассеяние на образце матричного ИПП [15]. После учета рассеяния от контрольного образца экспериментальные кривые МУР характеризуются рассеянием только от неоднородных областей ("рассеивающих частиц") в системе, имеющей длину рассеяния, отличную от длины рассеяния полимерной матрицы. Для расчета регуляризованных кривых рассеяния $I_{reo}(Q)$, оптимизированных во всем диапазоне углов рассеяния, функции распределения частиц, интегральных значений радиусов инерции частиц рассеивающей фазы и распределения частиц по размерам, использовалась процедура GNOM пакета ATSAS на основе метода регуляризации по Тихонову [16].

Функция Гинье $ln(QI(Q))-Q^2$ в обратном пространстве вычислена методом косвенного преобразования [13, 14], примененного ко всему диапазону экспериментальной кривой рассеяния с использованием процедуры GNOM.

В соответствии с методикой [17, 18], для кривых рассеяния образцов ОУНТ (рис. 1) проведено разделение на две регуляризованные составляющие, которые относятся к рассеянию на частицах ОУНТ и рассеянию на агрегатах частиц ОУНТ.

Из наклона линейной части функции Гинье спектров МУРН вычислены радиусы гирации наночастиц и агрегатов наночастиц ОУНТ (табл. 1).

После реконструкции формы агрегатов нанонаполнителей с помощью процедур DAMMIN и DAMMIF [14] обнаружено, что системы являются полидисперсными; ОУНТ объединяются в объеме ИПП в виде фрактальных плотных агрегатов с неровной поверхностью, размеры которых в несколько раз превышают исходные размеры нанотрубок (рис. 2). Рассчитанные значения доли объемного содержания ОУНТ в форме частиц и в форме агрегатов для всех образцов оказались равными друг другу (~0.5).

Реконструкция формы частиц выполнена без каких-либо дополнительных ограничений, наложенных на ожидаемую симметрию и анизометрию частиц.



Рис. 2. Форма рассеивающих частиц, рассчитанная из кривой рассеяния частиц ОУНТ (а–в) и агрегатов частиц ОУНТ (д–е) образцов ОУНТ 1.2 масс. % (а, г), образцов ОУНТ 2.6 масс. % (б, д), образцов ОУНТ 8 масс. % (в, е). Визуализация моделью объемных виртуальных ("dummy") атомов и моделью поверхности, доступной растворителю для частиц и агрегатов ОУНТ соответственно.



Рис. 3. Зависимость энергии конфигураций для "монопольных" токов по трилистнику от обратной температуры, вычисленная методом Монте-Карло с погрешностью 10⁻⁵.

В объеме ИПП нанотрубки скручиваются в клубки и узлы и становятся более упакованными (рис. 2), форму рассеивающих частиц (агрегатов) проще всего интерпретировать как "переплетения" соседних ОУНТ по аналогии с "переплетениями" макромолекул полимера при более высоких концентрациях, чем концентрация кроссовера.

МОДЕЛЬ ОБРАЗОВАНИЯ УЗЛОВ

Для того, чтобы интерпретировать морфологию обнаруженных наночастиц и агрегатов в объеме ИПП и прогнозировать геометрию поверхности для различных концентраций наполнителей ОУНТ, рассмотрим механизмы скручивания линейных полимеров.

Узлы и зацепления, как топологические дефекты, обусловливают мезоморфизм, подчиняющийся законам сохранения трех топологических инвариантов [19, 20]: инварианту Гаусса, полиному Александера и асимптотическому инварианту Хопфа. Последний аналогичен действующему в магнитной гидродинамике (МГД) [19], описываемой уравнением движения:

$$\frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} = \nabla \times (v \times \mathbf{H}) - \nabla \times v (\nabla \times \mathbf{H}).$$
(1)

Здесь **H** — магнитное поле, v — магнитная вязкость (малая положительная), v — макроскопическая скорость движения плазмы.

В МГД инвариант Хопфа записывается как

$$h = \int_{\Omega} \mathbf{A} \cdot \mathbf{H} dv, \qquad (2)$$

где Ω – полный объем системы, на границе которой $\mathbf{H}_{\mathbf{n}}|_{\partial\Omega} = 0$. **А** – вектор-потенциал магнитного

поля **H** (**H** = $\nabla \times \mathbf{A}$). Доказано [19], что при малых значениях v *h* ненулевой, а в асимптотическом приближении является топологическим инвариантом, который единственный сохраняется при перезамыкании.

С другой стороны, используя универсальное определение фрактала:

$$f(R) = \frac{1}{N(N-1)} \sum_{i,j} \Theta(R - |x_i - x_j|),$$
(3)

где N — общее число точек, x_i — их координаты, θ — ступенчатая функция, можно сформулировать топологию агрегации в терминах калибровочного монопольного газа [21] со связью фрактала с механизмом конфайнмента. Трубка монопольного тока играет роль струны Дирака, а фрактальная размерность $D_f = N_1/N_s$ служит параметром порядка (N_1 — число ребер, N_s — число узлов, принадлежащих кластерам).

Гамильтониан, связанный с потенциалом A формулы (2), в котором магнитное поле аппроксимируется системой магнитных силовых трубок с внутренним скручиванием, с характеристиками перезамыкания и склеивания, можно записать в виде:

$$\widehat{H} = \sum_{i=1}^{N-1} (r_{i+1} - r_i)^2 + J \sum_{i=1}^{N} (r_i^2 - b^2)^2 + \mu_i, \qquad (4)$$

где r_i – позиция линка на решетке размера N, включающее ориентацию, первое слагаемое имеет смысл взаимодействия ближайших соседей, а второе включает локальные взаимодействия на углах связи [22]; *J*, *b* – параметры, химпотенциал μ, несет смысл среды ИПП, для простоты он выбран постоянным. Выражение (4) сформулировано в духе теории Флори [4]. Монопольные токи в трубке имеют тот же физический смысл, что и в МГД, и протекают по плакетам, натянутым на трилистник (полином Александера 3_1), он выбран при моделировании как простой и ожидаемый в подобных задачах [9]. Статсумма для (4) монопольных токов $Z = \exp(-\hat{H}/\beta)$. Здесь $\beta = 1/Tk_{\rm B}$ – обратная температура, $k_{\rm B}$ – постоянная Больцмана, Т – абсолютная температура.

Результаты моделирования Монте-Карло на простой кубической решетке размером стороны 96 показаны на рис. 3, 4.

Известно [3, 15], что концентрация ОУНТ порядка 1.68 масс. % соответствует порогу перколяции системы ИПП/ОУНТ, действительно, близкие к порогу концентрации ОУНТ (1.2 и 2.6 масс. %) демонстрируют высокую вероятность скручивания в упорядоченные структуры (узлы) во всем диапазоне температур, при этом структура ком-



Рис. 4. Зависимость вероятности образования узлов типа трилистника от обратной температуры, вычисленная методом Монте-Карло с погрешностью 10⁻⁵.

позита с 1.2 масс. % ОУНТ находится внутри области конфайнмента. Образец с 8 масс. % ОУНТ может демонстрировать скручивание нанотрубок в более сложные узлы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты анализа с программой ATSAS спектров МУРН и моделирование в терминах калибровочной теории являются независимыми методами определения морфологических особенностей систем.

В работе качественно продемонстрировано, что наблюдаемые в экспериментах МУРН объекты с поверхностными фракталами могут различаться типами образуемых узлов в зависимости от концентрации наполнителей. Эти оценки могут быть учтены при синтезе материалов с требуемыми свойствами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Дьячков П.Н. Электронные свойства и применение нанотрубок. М.: БИНОМ, 2015. 491 с.
- Polschikov S.V., Nedorezova P.M., Palaznik O.M., Klyamkina A.N., Shashkin D.P., Gorenberg A.Ya., Krasheninnikov V.G., Shevchenko V.G., Arbuzov A.A // Polymer Engineering & Science 2018. V. 58. P. 1461. https://doi.org/10.1002/pen.24644
- Palaznik O.M., Nedorezova P.M., Pol'shchikov S.V., Klyamkina A.N., Shevchenko V.G., Krasheninnikov V.G., Monakhova T.V., and Arbuzov A.A. // Polymer Science Series B. 2019. V. 61(2) P. 200. https://doi.org/10.1134/S1560090419020088
- 4. *Flory P.J.* Principles of Polymer Chemistry. N.Y.: Cornell University Press, 1953. 672 p.

- 5. Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989. 344 с.
- Teraoka I. Polymer Solutions. An Introduction to Physical Properties. N.Y.: by John Wiley & Sons, 2002. 332 p.
- Франк-Каменецкий М.Д., Вологодский А.В. // УФН. 1981. Т. 134. № 3. С. 641.
- Astakhov A.M., Nechaev S.K., Polovnikov K.E. // Polymer Science, Series C. 2018. V. 60. P. S25.
- Beaton N.R., Eng J.W., Ishihara K., Shimokawa K., Soteros C.E. // Soft Matter. 2018. V. 28. P. 5775. https://doi.org/10.1039/C8SM00734A
- Elnikova L.V., Ozerin A.N., Shevchenko V.G., Nedorezova P.M., Ponomarenko A.T., Skoi V.V., Kuklin A.I. Spatial structure and aggregation of carbon allotrope nanofillers in isotactic polypropylene composites studied by small-angle neutron scattering; http://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/2006/2006.07595.pdf.
- Kuklin A.I., Rogov A.D., Gorshkova Yu.E., Utrobin P.K., Kovalev Yu.S., Rogachev A.V., Ivankov O.I., Kutuzov S.A., Soloviov D.V., Gordeliy V.I. // Physics of Particles and Nuclei Letters. 2011. V. 8.2. P. 119. https://doi.org/10.1134/S1547477111020075
- Soloviev A.G., Solovjeva T.M., Ivankov O.I., Soloviov D.V., Rogachev A.V., and Kuklin A.I. // J. Physics: Conference Series. 2017. V. 848. P. 012020. https://doi.org/10.1088/1742-6596/848/1/012020
- 13. Свергун Д.И., Фейгин Л.А. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. М.: Наука, 1986. 280 с.
- Petoukhov M.V., Franke D., Shkumatov A.V., Tria G., Kikhney A.G., Gajda M., Gorba C., Mertens H.D.T., Konarev P.V., Svergun D.I. // J. Appl. Cryst. 2012. V. 45. P. 342. https://doi.org/10.1107/S0021889812007662
- Polschikov S.V., Nedorezova P.M., Klyamkina A.N., Kovalchuk A.A., Aladyshev A.M., Shchegolikhin A.N., Shevchenko V.G., Muradyan V.E. // J. Applied Polymer Sci. 2013. V. 127. P. 904. https://doi.org/10.1002/app.37837
- 16. *Тихонов А.Н., Арсенин В.Я*. Методы решения некорректных задач. М.: Наука, 1979. 284 с.
- Ozerin A.N., Kurkin T.S., Ozerina L.A., Dolmatov V.Yu. // Crystallogr. Rep. 2008. V. 53. № 1. P. 60. https://doi.org/10.1134/S1063774508010070
- Shtykova E.V. // Nanotechnologies in Russia. 2015.
 V. 10. № 5–6. P. 408. https://doi.org/10.1134/S1995078015030155
- 19. Монастырский М.И., Сасоров П.Н. // Наноструктуры. Математическая физика и моделирование. 2014. Т. 11. № 2. С. 63.
- Monastyrsky M., Nechaev S. in Knots'1996. Proceedings of the Fifth International Research Institute of Mathematical Society of Japan. Int. Conf. Center. Tokyo. 22–26 July 1996. Ed. Suzuki. S. Singapore: World Sci. Publisher. 1997. P. 147.
- 21. Поликарпов М.И. // УФН. 1995. Т. 165. №. 6. С. 627.
- 22. Chernodub M.N., Hu S., Niemi A.J. // Phys. Rev. E. 2010. V. 82. P. 011916.

Knotting of Carbon Nanotubes in Isotactic Polypropylene Matrix Due to the Results of Small-Angle Neutron Scattering and Lattice Numerical Modeling

L. V. Elnikova^{1, *}, A. N. Ozerin², V. G. Shevchenko^{2, **}, P. M. Nedorezova³, O. M. Palaznik³, A. T. Ponomarenko², V. V. Skoi^{4, 5}, and A. I. Kuklin^{4, 5, ***}

¹NRC "Kurchatov Institute" – Alikhanov Institute for Theoretical and Experimental Physics, Moscow, 117218 Russia

²Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials, RAS, Moscow, 117393 Russia

³Semenov Institute of Chemical Physics, RAS, Moscow, 119991 Russia

⁴Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, 141980 Russia

⁵Moscow Institute of Physics and Technology, Dolgoprudny, 141701 Russia

*e-mail: elnikova@itep.ru

**e-mail: shev@ispm.ru

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

We present data analysis on small-angle neutron scattering (SANS) on morphology of carbon allotrope nanofillers in the matrix of isotactic polypropylene (iPP) obtained at the YuMO spectrometer, at the IBR2 reactor at I.M. Frank Laboratory for Neutron Physics – JINR, in Dubna, Russian Federation. With ATSAS software, we determined the fractal shape, dimension, and sizes of nanofillers single-wall carbon nanotubes (SWCNTs) aggregation in the bulk of iPP over the range of the scattering angles at different concentrations 1.2, 2.6 and 8 wt %. It is an ascertained fact that nanofillers associate in the volume of iPP as fractal dense aggregates with rugged surface. The composite iPP/SWCNT systems are polydisperse; nanofillers associate in the volume of iPP as fractal dense aggregates with rugged surface, CNTs twist in coils and knots and become more packaged, their sizes exceeding original sizes of nanofillers several times. To interpret our results and predict possible morphology formed in the samples of such sort, we apply the model for knotting in polymer materials, which is based on the calculation of the asymptotic Hopf invariant and lattice fractal dimensionality. Using the Monte Carlo method, we qualitatively estimated the energy and probabilities of CNT's knotting.

Keywords: small-angle neutron scattering, polymer nanocomposites, isotactic polypropylene, carbon nanotubes, fractal aggregates, knot topological invariants, lattice Monte Carlo sampling. УДК 538.9

ПРИМЕНЕНИЕ ОПОРНОГО СЛОЯ Gd ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ МАГНИТНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОГЕТЕРОСТРУКТУР МЕТОДОМ НЕЙТРОННОЙ РЕФЛЕКТОМЕТРИИ

© 2021 г. Е. С. Никова^{*a*, *b*, *, Ю. А. Саламатов^{*a*}, Е. А. Кравцов^{*a*, *b*}, В. В. Устинов^{*a*, *b*}}

^аИнститут физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург, 620108 Россия ^bУральский федеральный университет, Екатеринбург, 620002 Россия *e-mail: e.nikova@mail.ru Поступила в редакцию 22.01.2021 г.

Поступила в редакцию 22.01.2021 г. После доработки 25.03.2021 г. Принята к публикации 28.03.2021 г.

Представлены результаты использования резонансного рассеяния нейтронов на ядрах Gd для экспериментального определения комплексного коэффициента отражения металлических образцов с ферромагнитными слоями методом поляризационной нейтронной рефлектометрии. На поверхность исследуемых образцов был нанесен опорный слой Gd, для которого длина рассеяния медленных нейтронов существенно зависит от энергии. Измеряя коэффициент зеркального отражения нейтронов для трех различных углов падения, можно решить фазовую проблему нейтронной рефлектометрии и определить модуль и фазу комплексного коэффициента отражения от неизвестной части структуры магнитного образца.

Ключевые слова: нейтронная рефлектометрия, многослойные наноструктуры, нейтронные резонансы, опорный слой, фазовая проблема.

DOI: 10.31857/S1028096021090120

введение

Нейтронная рефлектометрия — метод исследования плоских границ раздела сред, в основе которого лежит зеркальное отражение пучка низкоэнергетических нейтронов (10⁻¹ эВ), падающих под малыми углами скольжения (~10⁻³-10⁻² рад) к поверхности пленки. Для исследования магнитного состояния вещества применяют рефлектометрию поляризованных нейтронов, так как анализ поляризации отраженных нейтронов дает информацию о распределении магнитных моментов по глубине пленки.

Для решения фазовой проблемы в ряде частных случаев был предложен метод опорного слоя, заключающийся в нанесении на исследуемую систему слоя с известными характеристиками. Данный метод был успешно применен для изучения немагнитных систем, поскольку в качестве опорного слоя использовался ферромагнитный металл и изменялись величина и направление его намагниченности [1-3] либо использовались поляризованные нейтроны [4, 5]. Но к исследованию магнитных структур такой подход применить нельзя, так как магнитное поле изменит характеристики и неизвестной части образца. Также существует метод, основанный на восстановлении фазы с помощью логарифмического дисперсионного соотношения [6]. Однако данный способ требует априорной информации о расположении нулей комплексного коэффициента отражения. Как правило, оно неизвестно, и необходимо применять дополнительные итерационные процедуры для их поиска.

В [7] было предложено использовать в качестве опорного слоя гадолиний. Этот элемент характеризуется выраженным резонансным взаимодействием ядер двух изотопов Gd¹⁵⁵ и Gd¹⁵⁷ с тепловыми нейтронами [8], что приводит к зависимости плотности длины рассеяния от длины волны нейтронов (или к зависимости от угла падения пучка для времяпролетных установок). Хотя резонансное рассеяние широко используется в рентгеновской рефлектометрии, в нейтронной оно практически не применяется [9–11]. Связано это с тем, что длины рассеяния медленных нейтронов для большинства изотопов не зависят от их энергии.

Измерение трех рефлектометрических кривых при различных длинах волн (или различных углах падения на времяпролетных рефлектометрах) дает возможность рассчитать комплексный коэффициент отражения исследуемой части образца, если известны характеристики опорного слоя.



Рис. 1. Рефлектометрические кривые антиферромагнитной пленки Si//Cr(100 Å)//[Fe(80 Å)/Cr(10.5 Å)]₈/ /Cr(20 Å)/Gd(100Å)/V(50 Å) для поляризации "++" (а) и "--" (б) при трех углах падения: 3.98 (*1*); 6.12 (*2*); 8.055 мрад (*3*).

Метод был апробирован на модельных численных расчетах и на экспериментальных данных для немагнитных образцов, полученных на времяпролетном рефлектометре РЕФЛЕКС реактора ИБР-2 (ОИЯИ, Дубна) [12].

В настоящей работе приведены результаты экспериментального определения модуля и фазы комплексного коэффициента отражения пленкисверхрешетки с магнитными слоями, упорядочение которых слабо неколлинеарное, близкое к антиферромагнитному.

МЕТОДИКА

Представив исследуемый образец как двухслойную систему, в которой на слое G с неизвестной структурой расположен известный опорный слой H, полную оптическую матрицу такой системы можно описать уравнением $\mathbf{M} = \mathbf{G} \times \mathbf{H}$. Коэффициенты прохождения *t* и отражения *r* такого образца определяются соотношением:

$$\begin{pmatrix} t \\ 0 \end{pmatrix} = \mathbf{M} \begin{pmatrix} 1 \\ r \end{pmatrix} = \mathbf{G} \times \mathbf{H} \begin{pmatrix} 1 \\ r \end{pmatrix}.$$
 (1)

Коэффициент отражения r_g неизвестной части образца представляет собой точку на окружности, которая лежит в комплексной плоскости, на круге радиуса ρ с центром γ [13]:

$$\gamma = \frac{Rh_{22}h_{12}^* - h_{21}h_{11}^*}{Rh_{12}h_{12}^* - h_{12}h_{11}^*},$$
(2)

$$\rho = \sqrt{R} \frac{|h_{11}h_{22} - h_{12}h_{21}|}{Rh_{12}h_{12}^* - h_{11}h_{11}^*}.$$
(3)

В данном случае h_{ij} — элементы матрицы **H**, а R — амплитуда коэффициента отражения полной системы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образец для исследования Si//Cr(100 Å)// [Fe(80 Å)/Cr(10.5 Å)]₈/Cr(20 Å)/Gd(100 Å)/V(50 Å) был синтезирован методом высоковакуумного магнетронного распыления на монокристаллической подложке Si(001) при комнатной температуре на установке ULVAC (ИФМ УрО РАН, Екатеринбург). Спектры отражения поляризованных нейтронов были измерены на времяпролетном рефлектометре РЕФЛЕКС импульсного реактора ИБР-2 (ОИЯИ, Дубна) [14]. Перед измерениями образец был намагничен до насыщения, затем внешнее поле было уменьшено до ведущего поля, в котором и проводились эксперименты. В этом случае не должно достигаться строго антиферромагнитное упорядочение моментов слоев, а должно сформироваться слабо неколлинеарное состояние с углом между моментами ~120°. Три рефлектометрические кривые были получены для трех разных углов падения: 4, 6, 8 мрад. Рефлектометрические кривые для поляризации со знаками "++" и "- -" представлены на рис. 1. Рефлектометрические кривые для поляризации со знаками "+ –" и "– +" – на рис. 2.

По рефлектометрическим данным, используя энергетическую зависимость плотности длины рассеяния Gd [15], была рассчитана оптическая матрица Gd/V в каждой точке *Q*-пространства. Далее были рассчитаны модули и фазы комплексного коэффициента отражения для исследуемой части образца Si//Cr(100 Å)//[Fe(80 Å)/Cr(10.5 Å)]₈/ /Cr(20 Å) для поляризации всех знаков. Модули представлены на рис. 3, фаза коэффициента отражения – на рис. 4.





Рис. 2. Рефлектометрические кривые антиферромагнитной пленки Si//Cr(100 Å)//[Fe(80 Å)/Cr(10.5 Å)]₈/ /Cr(20 Å)/Gd(100 Å)/V(50 Å) для поляризации "-+" (а) и "-+" (б) при трех углах падения: 3.98 (*1*); 6.12 (*2*); 8.055 мрад (*3*).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведены первые экспериментальные результаты по апробации метода определения комплексного коэффициента отражения поляризованных нейтронов с использованием опорного слоя Gd для сверхрешетки со слабо неколлинеарным упорядочением моментов магнитных слоев. Показано, что рефлектометрические кривые имеют различный вид в зависимости от угла падения. Предложенный подход позволяет по этим данным восстановить модуль и фазу коэффициента отражения для поляризации разных знаков. Фазы коэффициента отражения совпали для всех знаков поляризации, на кривых не наблюдаются осцилляции или иные особенности. Это, по-видимому, связано с тем, что образец имеет поликристаллическую структуру. Фазы лучей, отраженных от различных кристаллитов, усредняются, что приводит к однородному слабому изменению фазы в зависимости от q и исчезновению особенностей,



Рис. 3. Модуль коэффициента отражения от исследуемой части антиферромагнитной пленки Si//Cr(100 Å)/ /[Fe(80 Å)/Cr(10.5 Å)]₈/Cr(20 Å) для поляризации: а – "++" (1), "--"(2); б – "-+" (1), "+-" (2).



Рис. 4. Фаза коэффициента отражения от исследуемой части антиферромагнитной пленки Si//Cr(100 Å)/ /[Fe(80 Å)/Cr(10.5 Å)] $_8$ /Cr(20 Å).

связанных с поляризацией. Дальнейшее развитие предложенного метода позволит добиться решения фазовой проблемы нейтронной рефлектометрии, в том числе применительно к магнитным системам.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме "Спин" (№ АААА-А18-118020290104-2) при частичной поддержке РФФИ (проект № 19-02-00674).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Majkrzak C.F., Berk N.F. // Phys. Rev. B. 1995. V. 52. P. 10827.
- Majkrzak C.F., Berk N.F // Phys. Rev. B. 1998. V. 58. P. 15416.
- Majkrzak C.F., Berk N.F., Silin V., Meuse C.W. // Physica B. 2000. V. 283. P. 248.
- De Haan V.O., van Well A.A., Adenwalla S., Felcher G.P. // Phys. Rev. B. 1995. V. 52. P. 10831.

- 5. *Lipperheide R., Weber M., Leeb H. //* Phys. Rev. B. 2000. V. 283. P. 242.
- 6. *Klibanov M.V., Sacks P.E.* // J. Math. Phys. 1992. № 33. P. 3813.
- 7. Salamatov Yu.A., Kravtsov E.A. // J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2016. № 10. P. 1169.
- Lynn J.E., Seeger P.A. // Atomic Data and Nuclear Data Tables. 1990. V. 44. Iss. 2. P. 191.
- 9. Brockhouse B.N. // Canad. J. Phys. 1953. V. 31. P. 432.
- Peterson S.W., Smit H.G. // Phys. Rev. Lett. 1961. V. 6. P. 7.
- 11. Smit H.G., Peterson S.W. // J. Physique. 1964. V. 25. P. 615.
- 12. Nikova E.S., Salamatov Yu.A., Kravtsov E.A., Ustinov V.V.// Superlattices and Microstructures. 2017. № 109. P. 201.
- 13. De Haan V.O., van Well A.A., Sacks P.E., Adenwalla S., Felcher G.P. // Physica B. 1996. V. 221. P. 524.
- 14. http://flnph.jinr.ru/ru/facilities/ibr-2/instruments/reflex
- Nikova E.S., Salamatov Yu.A., Kravtsov E.A., Bodnarchuk V.I., Ustinov V.V. // Physica B. 2019. V. 552. P. 58.

Application of Gd Reference Layer for the Study of Magnetic Metallic Nanostructures by Neutron Reflectometry

E. S. Nikova^{1, 2, *}, Yu. A. Salamatov¹, E. A. Kravtsov^{1, 2}, and V. V. Ustinov^{1, 2}

¹Miheev Institute of Metal Physics UB RAS, Ekaterinburg, 620108 Russia ²Ural Federal University, Ekaterinburg, 620002 Russia *e-mail: e.nikova@mail.ru

The results of the use of resonant neutron scattering by Gd atoms for the experimental determination of the complex reflection coefficient of metallic samples with ferromagnetic layers by neutron reflectometry are presented. A reference Gd layer was deposited on the surface of the samples under study, for which the scattering length of slow neutrons substantially depended on the energy. By measuring the specular reflection coefficient of neutrons for three different angles of incidence, one can solve the phase problem of neutron reflectometry and determine the modulus and phase of the complex reflection coefficient for an unknown part of the structure of a magnetic sample.

Keywords: neutron reflectometry, multilayer nanostructures, neutron resonances, reference layer, phase problem.

УДК 54-79:54-77:544.77.023.523

ИССЛЕДОВАНИЕ НАНЕСЕННЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ МЕТОДАМИ МАЛОУГЛОВОГО РАССЕЯНИЯ НЕЙТРОНОВ И РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ

© 2021 г. Ю. В. Ларичев^{а, b,} *, О. И. Иваньков^{с, d, e}

^аИнститут катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, 630090 Россия ^bНовосибирский национальный исследовательский государственный университет, Новосибирск, 630090 Россия ^cОбъединенный институт ядерных исследований, Дубна, Московская область, 141980 Россия ^dИнститут проблем безопасности АЭС НАН Украины, Киев, 07270 Украина ^eМосковский физико-технический институт, Долгопрудный, Московская область, 141701 Россия *e-mail: ylarichev@gmail.com Поступила в редакцию 25.01.2021 г. После доработки 22.03.2021 г. Принята к публикации 25.03.2021 г.

Показана возможность анализа нанесенных металлических катализаторов методом малоуглового рассеяния нейтронов с помощью вариации контраста на основе использования смесей H₂O/D₂O. Применение методики контрастирования позволяет селективно получить распределение нанесенных металлических частиц по размерам в широком интервале размеров. Достоверность полученных распределений металлических частиц по размерам подтверждена дополнительными данными просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновской дифрактометрии. Показано, что вариация контраста в малоугловом рассеянии нейтронов с использованием дейтерированных жидкостей обладает более широкими возможностями в отношении структурного анализа нанесенных катализаторов по сравнению с малоугловым рентгеновским рассеянием.

Ключевые слова: малоутловое рассеяние нейтронов, малоугловое рассеяние рентгеновских лучей, метод вариации контраста, нанесенные металлические катализаторы, распределение частиц по размерам. **DOI:** 10.31857/S1028096021090077

введение

Определение размеров частиц активного компонента является важной задачей в современной науке о катализе, поскольку для достижения высоких скоростей реакции необходимо использовать частицы определенного размера [1-4]. В настоящее время при определении размеров частиц широкое распространение получила электронная микроскопия, но с ее помощью затруднительно определять размеры, относящиеся к "хвостам" распределений в силу низкой статистической значимости. В то же время недооцененные крупные частицы могут содержать существенное количество активного компонента и искажать зависимости активности катализатора от размера частиц активного компонента. Для решения этой проблемы обычно используют два подхода: приготовление катализаторов с узким распределением частиц по размерам или привлечение дополнительных методов исследования, таких как рентгеновская дифракция или хемосорбция [5]. Тем не менее приготовить нанесенные частицы металла

с узким распределением частиц по размерам не всегда удается, а привлеченные дополнительные методы не всегда согласуются с данными электронной микроскопии. Поэтому представляет интерес использование методов малоуглового рассеяния рентгеновского излучения и нейтронов (МУРР и МУРН соответственно), которые потенциально позволяют сразу получить распределение частиц активного компонента в широком диапазоне размеров. Основная проблема в данном случае – это трудности выделения слабого сигнала рассеяния на нанесенных частицах активного компонента на фоне сильного рассеяния на пористой структуре носителя. Для решения данной проблемы были разработаны специальные контрастеры для МУРР, позволяющие селективно подавить малоугловое рассеяние на носителе и идентифицировать остаточное рассеяние исключительно на частицах активного компонента [6-13]. В силу физических ограничений изза плотности используемых для контрастирования жидкостей, а также их коэффициентов поглощения рентгеновского излучения данная методика не позволяет эффективно контрастировать носители с плотностями выше 3.0 г/см³ [6]. В то же время возможности контрастирования МУРН, основанные на использовании дейтеросодержащих жидкостей существенно шире и теоретически способны контрастировать гораздо большее количество носителей по сравнению с МУРР [14–19]. Поэтому целью работы была проверка возможностей использования вариации контраста для МУРН применительно к нанесенным катализаторам в сравнении с МУРР.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования

Ru/SiO₂. Образец был приготовлен методом пропитки по влагоемкости SiO₂ с удельной поверхностью 160 м²/г. В качестве предшественника было использовано соединение Ru(OH)Cl₃. После пропитки и сушки образец был восстановлен в токе водорода при 450°С. Содержание рутения в образце составило 5.0 масс. %.

Рt/целлюлоза. Образец был приготовлен в результате пропитки микрокристаллической целлюлозы (ЗАО "Вектон", С.-Петербург, РФ) по влагоемкости водным раствором нитрата платины, стабилизированным тетраметиламмонием до рН 7.0. После пропитки образец был просушен и восстановлен водным раствором NaBH₄. Содержание платины в образце составило 2.0 масс. %.

Pt/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂. Образец был приготовлен методом пропитки по влагоемкости смешанного оксида $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ с удельной поверхностью 75 м²/г водным раствором нитрата платины с последующей сушкой и восстановлением образца в токе водорода при температуре 300°С. Содержание Pt в образце составило 6.0 масс. %.

Методы исследования

Электронная микроскопия. Изображения получали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе JEM-2010 с максимальным разрешением 0.14 нм и ускоряющим напряжением 200 кВ. Для расчета распределения частиц по размерам в каждом образце измеряли линейный размер не менее 300 частиц. Для корректного сравнения гистограмм ПЭМ ($D_N(R)$) с данными МУРР и МУРН ($D_V(R)$) соответствующие гистограммы ПЭМ умножали на R^3 , где R – это модуль вектора размеров частиц.

Рентгеновская дифрактометрия. Дифракционные измерения были проведены с использованием дифрактометра ARLX'TRA (Thermo Fisher Scientific) (Cu K_{α} -излучение, $\lambda = 1.5418$ Å) в интервале углов 20 10°–90° с шагом 0.05°. Время накопления в точке 5 с.

Малоугловое рентгеновское рассеяние. Измерения проводились на малоугловом дифрактометре S3 MICRO (HECUS), (Cu K_{α} -излучение, 50 Вт) с точечной коллимацией пучка. Волновой вектор *q* (определяемый как $q = 4\pi \sin\theta/\lambda$, где 2θ — угол рассеивания, а $\lambda = 1.54\hat{1}$ Å – длина волны используемого излучения) измеряли в диапазоне 0.01 < q < $< 0.6 Å^{-1}$. Все съемки проводились с использованием кварцевых капилляров. Для исключения влияния остаточного рассеяния на носителе образец пропитывали по влагоемкости контрастером с заведомым избытком. Методика подбора жидкостей для контраста подробно описана в [6]. Для измерения фонового рассеяния применяли исходный носитель, пропитанный тем же контрастером, что и изучаемый образец. При анализе ланных МУРР принимали во внимание разность кривых образца после контрастирования и носителя. Обработку полученных данных осуществляли с помощью пакета программ ATSAS [20]. Во всех случаях для получения распределений частиц по размерам использовали сферический формфактор.

Малоугловое рассеяние нейтронов. Эксперименты по МУРН проводили на времяпролетном малоугловом спектрометре ЮМО [21], расположенном на импульсном реакторе ИБР-2. Для получения дифференциального сечения рассеяния на единицу объема образца I(q) в диапазоне модулей переланных волновых векторов $0.008 < a < 0.4 Å^{-1}$ использовали нейтроны с длиной волны де Бройля $\lambda = 0.05 - 0.5$ нм. Рассеяние регистрировали с помощью двух кольцевых детекторов изотропного рассеяния (по полярному углу ϕ), находящихся на расстоянии 4.5 и 13 м от образца. Абсолютную калибровку интенсивности рассеяния проводили с использованием ванадиевых стандартов с помощью программы SAS [22]. Для расчетов плотностей длин рассеяния носителей и соответствующих смесей H₂O/D₂O применяли онлайн-калькулятор NIST [23]. При анализе данных МУРН также принимали во внимание разность кривых образца после контрастирования и носителя.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1а, 16 показаны кривые МУРР и МУРН соответственно для образца Ru/SiO_2 после контрастирования носителя. В случае МУРР образец был контрастирован тяжелой жидкостью с плотностью 2.0 г/см³, что примерно соответствует плотности носителя, а для исследования методом МУРН образец был пропитан смесью H_2O/D_2O с содержанием тяжелой воды в смеси 55%, что также приблизительно соответствует плотности длины рассеяния для носителя. Таким образом, при правильно подобранных параметрах контрасти

рующей жидкости (плотность или соотношение H₂O/D₂O) пропитка образца приводит к значительному ослаблению рассеяния на пористой структуре носителя, и остаточное малоугловое рассеяние (как для рентгеновских лучей, так и для нейтронов) соответствует уже нанесенным частицам рутения. На основе полученных данных МУРР и МУРН (рис. 1а, 1б) были рассчитаны распределения частиц по размерам и сопоставлены с данными ПЭМ (рис. 1в). Наблюдается очень хорошее соответствие между тремя методами. Данный образец Ru/SiO₂ был подобран специально, поскольку он не содержит фракции крупных частиц. Он был использован как модельный образец для проверки работоспособности методики контрастирования смесью H₂O/D₂O для МУРН.

На рис. 2а, 26 приведены аналогичные результаты экспериментов по использованию методик контраста для МУРР и МУРН на примере образца Pt/целлюлоза. В данном случае для МУРР использовали контрастер с плотностью 1.5 г/см³, примерно соответствующей плотности целлюлозы. Для МУРН брали смесь H₂O/D₂O с содержанием тяжелой воды 35%. На рис. 2в приведены полученные объемные распределения частиц по размерам. Видно, что распределения, полученные методами МУРР и МУРН, хорошо соответствуют друг другу, но для ПЭМ и МУРР/МУРН наблюдается согласие только в области фракции мелких частиц со средним размером 5 нм. Более крупные частицы со средним размером примерно 20 нм методом ПЭМ не наблюдаются, хотя такие частицы и присутствуют в распределениях, полученных методами МУРР и МУРН. Поэтому для дополнительной проверки образец Pt/целлюлоза был исследован методом рентгеновской дифрактометрии.

На рис. За приведены дифрактограммы образцов Pt/целлюлоза и исходной целлюлозы. На вставке приведен фрагмент разностной дифрактограммы в области рефлекса Pt 111. Видно, что данный рефлекс состоит из двух компонент: из более узкого пика, относящегося к крупным частицам Pt (OKP = 11 нм, OKP – область когерентного рассеяния) и интенсивного широкого гало, относящегося к мелким частицам платины (ОКР = = 4 нм). Величина ОКР, определяемая из данных рентгеновской дифракции по формуле Шеррера, как правило, отличается от размеров, определяемых методом ПЭМ, из-за того, что дефекты в частицах (микродвойники и прочие) приводят к снижению величины ОКР по сравнению с реальным размером частиц. Тем не менее, на качественном уровне из данных рентгеновской дифрактометрии следует, что частицы Pt на целлюлозе имеют бимодальное распределение с преимущественной долей мелких частиц. Таким образом, данные МУРР/МУРН действительно



Рис. 1. Данные для Ru/SiO_2 : а – МУРР после использования контрастирования; б – МУРН после контрастирования смесью H_2O/D_2O ; в – сравнение объемных распределений частиц Ru по размерам, полученных методами ПЭМ, МУРР и МУРН.

показывают, что в образце Pt/целлюлоза помимо мелких частиц Pt присутствует небольшое количество крупных частиц платины.



Рис. 2. Данные для образца Pt/целлюлоза: a - MУРР после использования контрастирования; б - МУРН после контрастирования смесью H_2O/D_2O . Сравнение объемных распределений частиц Pt по размерам, полученных методами ПЭМ, МУРР и МУРН (в).

В случае другого образца Pt/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ рентгеновская дифракция также показывает присутствие частиц платины в системе (рис. 36). Анало-



Рис. 3. Данные рентгеновской дифракции для образцов: а – Pt/целлюлоза (1), исходной целлюлозы (2); б – образцов Pt/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ (1) и Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ (2). На вставках показан рефлекс Pt 111, полученный после вычитания соответствующих дифрактограмм. Для сравнения приведены штрих-диаграммы рефлексов металлической платины (JCPDS 04-0802).

гичный анализ рефлекса Pt 111 показал бимодальное распределение частиц платины. В данном случае величина ОКР = 20 нм, она относится к крупным частицам Pt, тогда как для мелких частиц платины ОКР = 3 нм. Анализ системы Pt/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ с помощью МУРР является более сложной задачей, поскольку плотность носителя превышает 6.0 г/см³, что существенно больше, чем возможный диапазон существующей методики контрастирования [7]. Поэтому применение методики контрастирования в данном случае чревато появлением артефактов, связанных в первую очередь с изменением пористой структуры носителя в процессе приготовления катализатора. На рис. 4 показаны данные МУРР для этого образца, и, как видно из их сравнения с распределением,



Рис. 4. Данные для $Pt/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$: а – МУРР после использования контрастирования; б – МУРН после контрастирования смесью H_2O/D_2O . Сравнение объемных распределений частиц Pt по размерам, полученных методами ПЭМ, МУРР и МУРН (в).

полученным с помощью ПЭМ, действительно наблюдаются расхождения в размерах частиц. В то же время $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ вполне подходит для исследования методом МУРН, поскольку плот-

ность длины рассеяния носителя не превышает существующий диапазон для смесей H₂O/D₂O. Для МУРН использовали смесь H₂O/D₂O с содержанием тяжелой воды 75% (рис. 4б). Из данных видно, что распределение частиш Pt, полученное с помощью МУРН, хорошо соответствуют данным ПЭМ в области фракции мелких частиц со средним размером 6 нм. Аналогичное распределение МУРР сильно смещено в сторону бо́льших размеров частиц из-за артефактов, возникающих вследствие недостаточного уровня контраста. Кроме того, по данным МУРН наблюдаются и крупные частицы, которые отсутствуют в распределении, полученном с помощью ПЭМ. Но в соответствии с данными рентгеновской дифрактометрии (рис. 3б) можно отметить, что фракция крупных частиц платины, определяемая по данным МУРН, действительно присутствует в образце $Pt/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_{2}$. Таким образом, метод МУРН с использованием вариации контраста вполне пригоден для получения распределений частиц активного компонента (нанесенного катализатора) в широком интервале размеров.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом МУРН с использованием контрастирования смесью Н₂O/D₂O были исследованы различные нанесенные металлические катализаторы. Показано, что при корректном использовании методики контрастирования методы малоуглового рассеяния (МУРН и МУРР) позволяют получать распределения частиц нанесенного активного компонента в широком диапазоне размеров. Достоверность полученных результатов подтверждена соответствием их с данными просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновской дифрактометрии. Продемонстрировано, что методика контрастирования для МУРН, основанная на использовании смесей H₂O/D₂O, имеет гораздо более широкий диапазон применимости для неорганических пористых материалов по сравнению с аналогичным подходом для МУРР, основанным на использовании тяжелых жидкостей в качестве контрастеров.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность А.В. Ищенко и Д.А. Зюзину за помощь в проведении исследований. Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (проект № АААА-А17-117041710079-8). Также Ю.В. Ларичев выражает благодарность ЦКП "ВТАН" НГУ за предоставление измерительного оборудования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Hughes R*. Deactivation of Catalyst. N.Y.: Academic Press, 1984.
- Le Valant A., Drault F., Maleix C. et al. // J. Catal. 2018. V. 367. P. 234.
- Liu J-X., Wang P., Xu W., Hensen E.J.M. // Engineering. 2017. V. 3. P. 467.
- 4. Haruta M. // Catalysis Today. 1997. V. 36. P. 153.
- 5. *Bergeret G., Gallezot P.* Handbook of Heterogeneous Catalysis. Wiley–VCH Verlag GmbH&Co., 2008.
- Larichev Yu.V., Tuzikov F.V. // Kinetics and Catalysis. 2013. V. 54. P. 632.
- Larichev Yu.V., Tuzikov F.V. // J. Appl. Crystallogr. 2013. V. 46. P. 752.
- Sulman M., Matveeva V., Salnikova K. et al. // Chem. Engin. Transac. 2020. V. 81. P. 1231.
- 9. Salnikova K.E., Matveeva V.G., Larichev Yu.V. et al. // Catalysis Today. 2019. V. 329. P. 142.
- 10. Larichev Yu.V., Yeletsky P.M., Yakovlev V.A. // J. Phys. Chem. Solids. 2015. V. 87. P. 58.
- 11. Larichev Yu.V. // J. Phys.: Conf. Ser. 2017. V. 848. P. 012025.

- 12. Salnikova K.E., Larichev Yu.V., Sulman E.M. et al. // ChemPlusChem. 2020. V. 85. P. 1697.
- 13. Chernonosova V.S., Kvon R.I., Stepanova A.O. et al. // Polymers Adv. Technol. 2017. V. 28. P. 819.
- Liu D., Chen J., Song L. et al. // Polymer. 2017. V. 120. P. 155.
- 15. *Ramsay J.D.F., Hoinkis E. //* Physica B. 1998. V. 248. P. 322.
- Bartlett J.R., Gazeau D., Zemb Th. et al. // Chem. Phys. Lett. 2016. V. 658. P. 58.
- Avdeev M.V., Tomchuk O.V., Ivankov O.I., Alexenskii A.E., Dideikin A.T., Vul A.Y. // Chem. Phys. Lett. 2016. V. 658. P. 58.
- 18. *Tomchuk O.V., Bulavin L.A., Pipich V. et al.* // J. Mol. Liquids. 2020. V. 304. P. 112736.
- 19. *Nagornyi A.V., Shlapa Yu.Yu., Avdeev M.V. et al.* // J. Mol. Liquids. 2020. V. 312. 113430.
- 20. Konarev P.V., Petoukhov M.V., Volkov V.V., Svergun D.I. // J. Appl. Crystallogr. 2006. V. 39. P. 277.
- 21. Kuklin A.I., Ivankov A.I., Soloviov D.V. et al. // J. Phys.: Conf. Ser. 2018. V. 994. P. 012016.
- Soloviev A.G., Solovjeva T.M., Ivankov O.I. et al. // J. Phys.: Conf. Ser. 2017. V. 848. P. 012020.
- 23. https://www.ncnr.nist.gov/resources/activation/.

Study of Supported Metal Catalysts by the Methods of Small-Angle Scattering of Neutrons and X-Rays

Yu. V. Larichev^{1, 2, *} and O. I. Ivankov^{3, 4, 5}

¹Boreskov Institute of Catalysis, SB RAS, Novosibirsk, 630090 Russia
 ²Novosibirsk State University, Novosibirsk, 630090 Russia
 ³Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, Moscow oblast, 141980 Russia
 ⁴Institute for Safety Problems of Nuclear Power Plants, NAS of Ukraine, Kyiv, 07270 Ukraine
 ⁵Moscow Institute of Physics and Technology, Dolgoprudny, Moscow oblast, 141701 Russia
 *e-mail: ylarichev@gmail.com

The possibility of analyzing the supported metal catalysts by small-angle neutron scattering using contrast variation based on the use of H_2O/D_2O mixtures is shown. The use of the contrasting technique makes it possible to selectively obtain the size distribution of the metal particles in a wide range of sizes. The reliability of the obtained size distributions of metal particles is confirmed by additional data of transmission electron microscopy and X-ray diffractometry. Variation of the contrast in small-angle neutron scattering with the use of deuterated liquids is shown to have wider possibilities with respect to the structural analysis of supported catalysts in comparison with small-angle X-ray scattering.

Keywords: small-angle neutron scattering, small-angle X-ray scattering, contrast variation, supported metal catalysts, particle size distributions.

ПОВЕРХНОСТЬ. РЕНТГЕНОВСКИЕ, СИНХРОТРОННЫЕ И НЕЙТРОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ, 2021, № 9, с. 19–24

УДК 541.64:539.171.4

СТРУКТУРА ВЗАИМОПРОНИКАЮЩИХ СЕТОК ПОЛИСАХАРИДА КСАНТАНА И ЧЕРВЕОБРАЗНЫХ МИЦЕЛЛ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА

© 2021 г. А. В. Шибаев^{*a*, *}, Д. А. Муравлев^{*a*}, В. В. Ской^{*b*, *c*}, А. В. Рогачев^{*b*}, А. И. Куклин^{*b*, *c*}, О. Е. Филиппова^{*a*}

^а Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, 119991 Россия ^bОбъединенный институт ядерных исследований, Дубна, Московская область, 141980 Россия ^c Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Московская область, 141701 Россия *e-mail: shibaev@polly.phys.msu.ru Поступила в редакцию 23.01.2021 г.

После доработки 22.03.2021 г. Принята к публикации 25.03.2021 г.

Методом малоуглового рассеяния нейтронов изучена структура мицелл, образуемых катионным поверхностно-активным веществом хлоридом эруцил-бис-гидроксиэтилметиламмония в смесях с противоположно заряженным жесткоцепным полиэлектролитом ксантаном в присутствии соли. Показано, что как в отсутствие, так и в присутствии полимера мицеллы имеют цилиндрическую форму, и радиус их поперечного сечения не меняется при добавлении различных концентраций полимера вплоть до 0.45 масс. %. Отсутствие взаимодействия между мицеллами поверхностно-активного вещества и полимером вследствие экранирования электростатического взаимодействия приводит к формированию двух взаимопроникающих сеток, одна из которых образована переплетенными червеобразными мицеллами поверхностно-активного вещества, а другая — молекулами полимера.

Ключевые слова: поверхностно-активные вещества, полимеры, самоорганизация, мицеллы, малоугловое рассеяние нейтронов.

DOI: 10.31857/S1028096021090181

введение

Молекулы поверхностно-активных веществ (ПАВ) имеют амфифильное строение – они состоят из гидрофильной полярной головки и гидрофобного неполярного хвоста. Благодаря этому они способны адсорбироваться на поверхностях и уменьшать поверхностное натяжение на границах раздела сред [1]. Кроме того, при превышении критической концентрации мицеллообразования молекулы ПАВ в водных растворах самоорганизуются, образуя мицеллы различной формы. Молекулы ионогенных ПАВ с полярной группой среднего размера во многих случаях образуют сферические мицеллы. Для сферических мицелл параметр молекулярной упаковки $p = v/a_0 l$ (где v и l — объем и длина гидрофобного хвоста молекулы, а *a*₀ – площадь на поверхности мицеллы, приходящаяся на одну молекулу ПАВ) близок к 1/3 [2]. При добавлении низкомолекулярной соли происходит экранирование электростатического отталкивания одноименно заряженных головок ПАВ, которые могут ближе расположиться друг к другу. В результате р увеличивается до 1/2, и промицелл цилиндрической формы [3, 4]. Достаточно длинные цилиндрические мицеллы называют червеобразными [5]. Такие мицеллы способны переплетаться и образовывать сетку топологических зацеплений, придавая водным растворам высокую вязкость и вязкоупругие свойства [6]. Благодаря этому они используются в качестве загустителей во многих областях, например, в нефтедобывающей промышленности [7, 8], потребительских товарах [9], для уменьшения трения в охлаждающих установках [10] и так далее. Молекулы ПАВ в червеобразных мицеллах связаны пруг с пругом слабыми нековалентными гил-

исходит перестроение агрегатов и образование

заны друг с другом слабыми нековалентными гидрофобными взаимодействиями, поэтому мицеллы являются динамическими структурами, способными обратимо разрываться и рекомбинировать. Часто это приводит к недостаточным для применений вязкоупругим свойствам растворов червеобразных мицелл. Один из способов упрочнения мицеллярных сеток ПАВ – добавление к ним полимерных цепей, которые не разрываются в условиях эксплуатации, поэтому способны увеличивать реологические свойства растворов [11]. В литературе описано несколько вариантов взаимодействия полимеров с цилиндрическими мицеллами ПАВ. Так, добавление слабо гидрофобных водорастворимых полимеров приводит к разрушению цилиндрической структуры мицелл вследствие сильного взаимодействия между компонентами, что приводит к падению вязкости [12]. Гидрофобные полимеры, не растворимые в воде, могут армировать цилиндрические мицеллы, проникая в их гидрофобные ядра [13, 14]. Водорастворимые полимеры с небольшим количеством гидрофобных групп (гидрофобно модифицированные полимеры) способны образовывать совместные сетки с цилиндрическими мицеллами ПАВ путем встраивания гидрофобных групп макромолекул в мицеллы и образования поперечных сшивок между компонентами, что увеличивает вязкость и модуль упругости растворов [15]. Новым интересным подходом является добавление к цилиндрическим мицеллам ПАВ гидрофильного полимера, образующего совместную сетку зацеплений с мицеллами, которая увеличивает реологические свойства [16, 17]. Во всех вышеописанных случаях добавление полимеров может приводить к различным изменениям в структуре мицелл, поэтому изучение смесей ПАВ с полимерами структурными методами представляется очень актуальной задачей.

Одним из полимеров, перспективных для улучшения механических свойств растворов ПАВ, является анионный полисахарид ксантан. Макромолекулы ксантана обладают высокой молекулярной массой (обычно более 10⁶ г/моль) и являются жесткоцепными, благодаря чему они образуют гели уже при малых концентрациях полимера (0.1–0.5 масс. %) и способны эффективно играть роль загустителей водных растворов [18]. Целью настоящей работы было исследование структуры водных растворов, содержащих ксантан и вязкоупругое катионное ПАВ эруцил-бисгидроксиэтилметиламмоний хлорид (ЭГАХ).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катионное ПАВ ЭГАХ (в виде 25 масс. % раствора в изопропаноле) было предоставлено компанией Акzo Nobel. Очистку ЭГАХ от изопропанола проводили путем разбавления исходного раствора деионизированной водой (в соотношении 1:10) и последующего лиофильного высушивания. Отсутствие изопропанола после очистки контролировали методом ¹Н ЯМР. Использовали ксантан Ziboxan F200 компании Deosen Corporation Ltd. (молекулярная масса 10^6 г/моль по данным вискозиметрии), а также хлорид калия фирмы Acros (степень чистоты >99.8%). Для приготовления растворов брали деионизированную дистиллированную воду, полученную на установке Milli-Q фирмы Millipore Waters (США).

Эксперименты по малоугловому рассеянию нейтронов (МУРН) проводили на спектрометре ЮМО реактора ИБР-2 в Объединенном институте ядерных исследований (г. Дубна) при температуре 20°С. Детали экспериментов описаны в [19–21]. Для приготовления растворов использовали дейтерированную воду D_2O , в качестве фонового раствора брали раствор хлорида калия в D_2O . Измерения проводили в стандартных кварцевых кюветах с зазором 2 мм. Кривые рассеяния аппроксимировали формфактором цилиндра с помощью программы SasView (http://www.sasview.org/).

Спектры ¹Н ЯМР измеряли на спектрометре Вruker AV-600 с использованием D_2O в качестве растворителя. Экспериментальные процедуры более подробно описаны в [22]. Спектры снимали при 70°С, чтобы уменьшить вязкость образца и избежать уширения линий. Образцы помещали в стандартную кварцевую ампулу диаметром 5 мм. Данные обрабатывали при помощи программного обеспечения ACD Labs.

Реологические исследования проводили на ротационном реометре Physica MCR301 (Anton Paar, Австрия) с помощью измерительной ячейки конус—плоскость радиусом 50 мм и углом раствора конуса 1° при температуре 20°С [23].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работе исследовали влияние ксантана на структуру водных растворов катионного ПАВ ЭГАХ. Благодаря достаточно большой длине гидрофобного хвоста (С22) ЭГАХ является одним из ПАВ, чрезвычайно эффективных для получения червеобразных мицелл большой длины. Концентрация ПАВ была фиксирована и равна 0.95 масс. %. Для образования цилиндрических мицелл в растворы ПАВ добавляли 4.75 масс. % низкомолекулярной соли КСІ. При этих условиях ЭГАХ в отсутствие ксантана образует сетку из длинных переплетенных червеобразных мицелл ПАВ [24], длина которых может достигать нескольких микрон.

Недавно было показано [25], что в отсутствие низкомолекулярной соли в смесях ксантана с ЭГАХ наблюдается фазовое разделение вследствие сильной электростатической ассоциации анионного полимера с катионным ПАВ, приводящей к образованию и выпадению в осадок комплекса полимер-ПАВ. При высоких концентрациях соли (4.5-6 масс. %) образуются однофазные гомогенные смеси ксантана С цилиндрическими мицеллами ЭГАХ. В связи с этим в настоящей работе концентрация КСІ была фиксирована и равна 4.75 масс. %, и было изучено влияние концентрации ксантана на структуру мицелл ПАВ.

На рис. 1 представлены кривые МУРН для растворов ЭГАХ и ксантана по отдельности, а



Рис. 1. Кривые малоуглового рассеяния нейтронов для растворов, содержащих 0.95 масс. % ЭГАХ (круж-ки), 0.45 масс. % ксантана (звездочки) или смесь 0.95 масс. % ЭГАХ и 0.45 масс. % ксантана (треугольники) в D₂O, при концентрации КCl 4.75 масс. % и температуре 20°C.

также для их смеси. Видно, что интенсивность рассеяния в растворе полимера во всем диапазоне векторов рассеяния значительно меньше, чем в растворе ПАВ, а кривая рассеяния в смешанной системе практически совпадает с кривой рассеяния в растворе ПАВ. Это свидетельствует о том, что преобладающий вклад в интенсивность рассеяния вносят агрегаты ПАВ. Это происходит изза того, что их поперечный размер значительно больше, чем характерный поперечный размер полимерных макромолекул, использованных в работе, и, кроме того, концентрация ПАВ (1 масс. %) больше концентрации полимера (0.05-0.45 масс. %). В связи с этим метод МУРН позволяет изучить изменение структуры мицелл ПАВ при добавлении полимера.

Из кривых малоуглового рассеяния при различных концентрациях ксантана (рис. 2) видно, что форма кривой рассеяния практически не меняется вплоть до концентрации полимера 0.45 масс. %. Кривые рассеяния могут быть аппроксимированы моделью цилиндра, что свидетельствует о сохранении локальной цилиндриче-



Рис. 2. Кривые малоуглового рассеяния нейтронов для растворов, содержащих 0.95 масс. % ЭГАХ (кружки) и различные концентрации ксантана: 0 (*1*), 0.05 (*2*), 0.15 (*3*), 0.30 (*4*), 0.45 масс. % (*5*) в присутствии 4.75 масс. % КСІ. Растворитель D₂O, температура 20°С.

ской структуры мицелл при добавлении разных концентраций полимера. Значения поперечного радиуса цилиндрических мицелл, полученные в результате аппроксимации, представлены в табл. 1. Видно, что радиус мицелл практически не изменяется и остается близким к длине полностью вытянутого алкильного хвоста ПАВ (24 Å). Отметим, что, по всей видимости, длина червеобразных мицелл значительно больше их поперечного радиуса, поэтому на кривые рассеяния отражается только локальная цилиндрическая структура мицелл, а особенности, связанные с их длиной, находятся вне диапазона достижимых в эксперименте векторов рассеяния.

Интенсивность рассеяния на совокупности независимых цилиндров может быть описана формулой [26]:

$$I(q) \sim \frac{\pi^2}{q} \varphi R_c^2 \left(2 \frac{J_1(qR_c)}{qR_c} \right)^2, \qquad (1)$$

где q – вектор рассеяния, ϕ – объемная доля ПАВ, R_c – поперечный радиус цилиндра, J_1 – функция

Таблица 1. Геометрические параметры цилиндрических мицелл катионного ПАВ ЭГАХ в смесях к ксантаном, определенные по данным МУРН

Концентрация ксантана, масс. %	Поперечный радиус мицелл <i>R_c</i> , определенный на основе аппроксимации кривой, Å	Поперечный радиус мицелл <i>R</i> _c , определенный из графика Гинье, Å
0	24.25	20.84
0.05	24.31	20.78
0.15	24.25	20.72
0.30	24.16	20.66
0.45	24.20	20.74



Рис. 3. Кривые малоутлового рассеяния нейтронов в координатах $\ln(Iq)-q^2$ для водных растворов, содержащих 0.95 масс. % ЭГАХ (кружки) и различные концентрации ксантана: 0 (1), 0.05 (2), 0.15 (3), 0.30 (4), 0.45 масс. % (5) в присутствии 4.75 масс. % КСІ. Растворитель D₂O, температура 20°С.

Бесселя первого порядка. В области векторов рассеяния, для которых $qR_c \ll 1$, интенсивность может быть описана формулой, представляющей собой так называемое приближение Гинье для поперечного сечения цилиндра [26]:

$$I(q) \sim \frac{1}{q} \exp\left(-\frac{R_c^2 q^2}{2}\right). \tag{2}$$

Из представленной формулы видно, что в координатах $\ln(Iq) - q^2$ зависимости являются линейными с угловым коэффициентом, равным $-R_c^2/2$. На рис. 3 представлены соответствующие зависимости при различном содержании полимера. При всех концентрациях полимера графики аппроксимируются линейными функциями, что подтверждает цилиндрическую форму мицелл. Из коэффициентов наклона определены радиусы мицелл, представленные в табл. 1. Видно, что они близки к значениям, определенным из аппроксимации кривых рассеяния во всем диапазоне q. Таким образом, данные МУРН показывают, что в смесях ксантана и ЭГАХ в присутствии низкомолекулярной соли мицеллы ПАВ сохраняют цилиндрическую форму при концентрациях полимера вплоть до 0.45 масс. %.

Для выяснения характера взаимодействия молекул ксантана и ЭГАХ в водном растворе проведены исследования методом ¹Н ЯМР. На рис. 4 представлены спектры растворов ЭГАХ в отсутствие и в присутствии ксантана. Отнесение линий в спектре ЭГАХ проведено в соответствии со спектром эруковой кислоты [27], а также спектром молекулы ЭГАХ, теоретически рассчитанным при помощи программы ACD Labs. Видно,



6.0 5.5 5.0 4.5 4.0 3.5 3.0 2.5 2.0 1.5 1.0 0.5 0 Химический сдвиг, м. д.

Рис. 4. ¹Н ЯМР для растворов, содержащих 0.3 масс. % ЭГАХ (кружки) в отсутствие ксантана (а) и в присутствии 0.15 масс. % ксантана (б) с добавлением 4.75 масс. % КСІ. Растворитель D₂O, температура 20°С.

что добавление ксантана не приводит к изменению положения пиков в спектре, что в совокупности с данными МУРН может свидетельствовать об отсутствии взаимодействия между молекулами ПАВ и полимера.

Стоит отметить, что в отсутствие ПАВ ксантан при концентрации 0.45 масс. % образует гель, что подтверждается реологическими зависимостями модуля накоплений (G') и модуля потерь (G'') от частоты (рис. 5). Видно, что G' > G'' во всей исследованной области частот, что свидетельствует о преобладании упругого отклика над вязким. Это происходит вследствие того, что концентрация ксантана значительно больше концентрации перекрывания С*, которая составляет порядка 0.05 масс. % [28]. Молекулы ксантана находятся в полуразбавленном режиме и образуют сетку, что придает растворам упругие свойства. Образование сеток ксантана при концентрациях больше С* описано в [28] и обусловлено тем, что молекулы ксантана образуют двойные спирали, способные агрегировать друг с другом за счет водородных связей, в результате образуются поперечные сшивки между различными макромолекулами.

В связи с этим можно полагать, что в смесях ксантан/ЭГАХ также формируется собственная сетка ксантана в дополнение к сетке топологических зацеплений, образованных червеобразными мицеллами ПАВ. Таким образом, формируются



Рис. 5. Зависимости модуля накоплений G'(1) и модуля потерь G''(2) от угловой частоты ω для водного раствора ксантана концентрацией 0.45 масс. % в присутствии 4.75 масс. % KCl. Температура 20°C.



Рис. 6. Внешний вид водных растворов, содержащих 0.95 масс. % ЭГАХ (а), а также 0.95 масс. % ЭГАХ и 0.45 масс. % ксантана (б) при концентрации КСІ 4.75 масс. % и температуре 20°С.

две взаимопроникающие сетки, в которых одна образована молекулами ПАВ, а другая — молекулами полимера. Это приводит к тому, что смеси ксантан/ПАВ ведут себя подобно гелям, в то время как раствор ЭГАХ в отсутствие полимера течет (рис. 6).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом МУРН показано, что при добавлении различных концентраций анионного полисахарида ксантана (вплоть до 0.45 масс. %) к растворам червеобразных мицелл катионного ПАВ ЭГАХ цилиндрическая структура мицелл сохраняется, что объясняется отсутствием взаимодействия между мицеллами ПАВ и полимером. В результате в смесях ксантан/ЭГАХ формируются две взаимопроникающие сетки, одна из которых образована мицеллами ПАВ, а другая — молекулами полимера.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 19-03-00879-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Evans F.D., Wennerström H.* The Colloidal Domain: Where Physics, Chemistry, Biology, and Technology Meet, N.Y.: Wiley–VCH, 1999.
- Israelachvili J.N., Mitchell D.J., Ninham B.W. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2. 1976. V. 72. P. 1525. https://doi.org/10.1039/F29767201525
- Magid L.J., Han Z., Li Z., Butler P.D. // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. P. 6717. https://doi.org/10.1021/jp994477c
- Kwiatkowski A.L., Molchanov V.S., Orekhov A.S., Vasiliev A.L., Philippova O.E. // J. Phys. Chem. B. 2016. V. 120. P. 12547. https://doi.org/10.1021/acs.jpcb.6b09817
- 5. *Dreiss C.A.* // Soft Matter. 2007. V. 3. P. 956. https://doi.org/10.1039/B705775J
- Rehage H., Hoffmann H. // Mol. Phys. 1991. V. 74. P. 933. https://doi.org/10.1080/00268979100102721
- Филиппова О.Е., Хохлов А.Р. // Нефтехимия. 2010. Т. 50. № 4. С. 279.
- https://doi.org/10.1134/S0965544110040031
- Kang W., Mushi S.J., Yang H., Wang P., Hou X. // J. Petrol. Sci. Eng. 2020. V. 190. P. 107107. https://doi.org/10.1016/j.petrol.2020.107107
- 9. Cornwell P.A. // Int. J. Cosmetic Sci. 2018. V. 40. P. 16. https://doi.org/10.1111/ics.12439
- 10. *Rose G.D., Foster K.I.* // J. Non-Newt. Fluid Mech. 1989. V. 31. № 1. P. 59. https://doi.org/10.1016/0377-0257(89)80014-X
- 11. Wang J., Feng Y., Agrawal N.R., Raghavan S.R. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2017. V. 19. P. 24458. https://doi.org/10.1039/C7CP04962E
- Lin Z., Eads C.D. // Langmuir. 1997. V. 13. № 10. P. 2647. https://doi.org/10.1021/la961004d
- Kwiatkowski A.L., Sharma H., Molchanov V.S., Orekhov A.S., Vasiliev A.L., Dormidontova E.E., Philippova O.E. // Macromolecules. 2017. V. 50. № 18. P. 7299. https://doi.org/10.1021/acs.macromol.7b01500
- 14. Kwiatkowski A.L., Molchanov V.S., Sharma H., Kuklin A.I., Dormidontova E.E., Philippova O.E. // Soft Matter. 2018. V. 14. № 23. P. 4792. https://doi.org/10.1039/C8SM00776D
- Shashkina J.A., Philippova O.E., Zaroslov Yu D., Khokhlov A.R., Priakhina T.A., Blagodatskikh I.V. // Langmuir. 2005. V. 21. № 4. P. 1524. https://doi.org/10.1021/la0482756

- Shibaev A.V., Abrashitova K.A., Kuklin A.I., Orekhov A.S., Vasiliev A.V., Iliopoulos I., Philippova O.E. // Macromolecules. 2017. V. 50. P. 339. https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b02385
- 17. Shibaev A.V., Makarov A.V., Kuklin A.I., Iliopoulos I., Philippova O.E. // Macromolecules. 2018. V. 51. P. 213. https://doi.org/10.1021/acs.macromol.7b02246
- Shibaev A.V., Muravlev D.A., Muravleva A.K., Matveev V.V., Chalykh A.E., Philippova O.E. // Polymers. 2020. V. 12. № 4. P. 868. https://doi.org/10.3390/polym12040868
- Soloviev A.G., Solovjeva T.M., Ivankov O.I., Soloviev D.V., Rogachev A.V., Kuklin A.I. // J. Phys.: Conf. Ser. 2017. V. 848. P. 012020. https://doi.org/10.1088/1742-6596/848/1/012020
- Andreeva A.S., Philippova O.E., Khokhlov A.R., Islamov A.K., Kuklin A.I. // Langmuir. 2005. V. 21. P. 1216. https://doi.org/10.1021/la0478999
- Artikulnyi O.P., Shibaev A.V., Avdeev M.M., Ivankov O.I., Bulavin L.A., Petrenko V.I., Philippova O.E. // J. Mol. Liq. 2020. V. 308. P. 113045. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113045

- Gervits L.L., Shibaev A.V., Gulyaev M.V., Molchanov V.S., Anisimov N.V., Pirogov Yu.A., Khokhlov A.R., Philippova O.E. // BioNanoScience. 2017. V. 7. P. 456. https://doi.org/10.1007/s12668-017-0400-8
- Shibaev A.V., Philippova O.E. // Nanosystems: Phys., Chem., Math. 2017. V. 8. P. 732. https://doi.org/10.17586/2220-8054-2017-8-6-732-739
- 24. Raghavan S.R., Kaler E.W. // Langmuir. 2001. V. 17. № 2. P. 300. https://doi.org/10.1021/la0007933
- Шибаев А.В., Митюк Д.Ю., Муравлев Д.А., Филиппова О.Е. // Высокомолек. соед. Сер. А. 2019. Т. 61. № 6. С. 515. https://doi.org/10.1134/S0965545X19060099
- 26. *Glatter O.* // Neutrons, X-Rays and Light / Ed. Lindner P., Zemb Th. Elsevier, 2002. P. 73.
- 27. http://www.hmdb.ca/spectra/nmr_one_d/1845
- Philippova O.E., Shibaev A.V., Muravlev D.A., Mityuk D.Y. // Macromolecules. 2016. V. 49. P. 6031. https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b01392

Structure of Interpenetrating Networks of Xanthan Polysaccharide and Wormlike Surfactant Micelles

A. V. Shibaev^{1, *}, D. A. Muravlev¹, V. V. Skoi^{2, 3}, A. V. Rogachev², A. I. Kuklin^{2, 3}, and O. E. Philippova¹

¹Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia ²Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, Moscow oblast, 141980 Russia ³Moscow Institute of Physics and Technology, Dolgoprudny, Moscow oblast, 141701 Russia *e-mail: shibaev@polly.phys.msu.ru

The structure of micelles formed by the cationic surfactant erucyl (bis)hydroxyethylmethylammonium chloride in mixtures with oppositely charged rigid-chain polyelectrolyte xanthan in the presence of salt has been studied by small-angle neutron scattering. It is shown that, both in the absence and in the presence of the polymer, the micelles are of cylindrical shape, and their cross-section radius does not change with the addition of different polymer concentrations up to 0.45 mass. %. The absence of interaction between surfactant micelles and polymer due to the screening of electrostatic interaction leads to the formation of two interpenetrating networks, one of which is formed by entangled wormlike micelles, and the other – by polymer molecules.

Keywords: surfactants, polymers, self-assembly, micelles, small-angle neutron scattering.

УДК 539.22;539.3

ВЛИЯНИЕ ЗАРЯДА МАЛОЙ ДОБАВКИ со-ПАВ НА ВЯЗКОУПРУГИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ЦВИТТЕРИОННЫХ МИЦЕЛЛЯРНЫХ ЦЕПЕЙ

© 2021 г. Е. И. Шаталина^{*a*}, В. С. Молчанов^{*a*}, *, А. И. Куклин^{*b*}, О. Е. Филиппова^{*a*}

^а Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, 119991 Россия ^b Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, 141980 Россия

> *e-mail: molchan@polly.phys.msu.ru Поступила в редакцию 25.01.2021 г. После доработки 22.02.2021 г. Принята к публикации 25.02.2021 г.

Проведено исследование реологических свойств и структуры водных растворов червеобразных мицелл цвиттерионного поверхностно-активного вещества (ПАВ) в присутствии сверхмалой добавки со-ПАВ с близкой структурой, заряд которой зависит от рН. Показано, что при переходе со-ПАВ из катионной формы в незаряженную происходит увеличение вязкости, времени релаксации и упругого отклика растворов на порядок. Методом малоуглового рассеяния нейтронов подтверждено образование цилиндрических мицелл в случае заряженной и незаряженной формы со-ПАВ. Показано, что даже малое количество заряженного со-ПАВ приводит к уменьшению средней контурной длины червеобразных мицелл по сравнению со случаем нейтрального со-ПАВ. Таким образом, исследованы рН-чувствительные вязкоупругие растворы на основе цвиттерионного ПАВ в присутствии сверхмалой добавки со-ПАВ, чей заряд зависит от рН.

Ключевые слова: червеобразные мицеллы поверхностно-активных веществ, реология, малоугловое рассеяние нейтронов, вязкоупругие растворы поверхностно-активных веществ. **DOI:** 10.31857/S102809602109017X

введение

В водной среде молекулы ПАВ могут образовать агрегаты разной формы для того, чтобы уменьшить контакт гидрофобных групп с растворителем. В данной работе изучаются длинные гибкие цилиндрические мицеллы ПАВ, которые вследствие энтропийных причин находятся в растворе в конформации клубка, поэтому по свойствам они похожи на линейные полимерные цепи, и их выделяют в отдельных класс мицелл – червеобразные мицеллы (или мицеллярные цепи) [1]. Такие мицеллы часто называют живыми полимерами [1-7] в связи с тем, что они непрерывно разрываются и рекомбинируют. С увеличением концентрации ПАВ растворы червеобразных мицелл становятся вязкоупругими, так как образуется сетка переплетенных цепей. Такие мицеллярные цепи широко применяются как загустители в косметике, красках, бытовой химии и технологиях интенсификации добычи нефти [3, 4]. Их важным преимуществом является высокая восприимчивость к концентрации ПАВ, соли, со-ПАВ, рН. Благодаря этому на основе червеобразных мицелл создают "умные" вязкоупругие растворы [4, 7].

Одним из способов получения мицеллярных цепей является использование ионогенного ПАВ с длинным гидрофобным хвостом (С16 и длиннее) совместно с ионогенным со-ПАВ [8–11], молекулы которого образуют совместные мицеллы с основным ПАВ. Смешивание ПАВ позволяет изменять соотношение между длиной, объемом гидрофобной части и площадью поверхности, занятой одной гидрофильной группой на поверхности мицеллы, что приводит к изменению параметра молекулярной упаковки и длины червеобразных мицелл [12]. Таким образом, длина цепей определяется двумя факторами: гидрофобными взаимодействиями и электростатическим взаимодействием на поверхности мицелл.

Червеобразные мицеллы цвиттерионных ПАВ в целом нейтральны, так как гидрофильная часть таких ПАВ содержит заряженные группы обоих знаков заряда, поэтому их свойства менее восприимчивы ко внешним воздействиям по сравнению с мицеллами катионных [4, 7] и анионных ПАВ [3, 13, 14]. Добавление со-ПАВ делает мицеллярные цепи более чувствительными к изменению состава раствора [8]. При добавлении катионного со-ПАВ к цвиттерионному ПАВ, образующему мицеллярные цепи, наблюдалось следующее: сначала вязкость увеличивалась, а потом резко уменьшалась при дальнейшем добавлении со-ПАВ [8]. Авторы предположили, что увеличение вязкости связано с ростом длины мицелл, а резкое падение вязкости авторы объяснили уменьшением длины мицеллярных цепей вследствие увеличения их заряда. Показано, что сетка разрушается при доле катионного ПАВ более 10% по отношению к цвиттерионному ПАВ [8].

В работе [11] показано, что смешанные мицеллы цвиттерионного и анионного ПАВ претерпевают переход от сферы к цилиндру при неожиданно низких концентрациях по сравнению с цвиттерионным ПАВ в отсутствие со-ПАВ. Если головка анионного со-ПАВ крупная, то переход происходит при больших концентрациях. В случае крупной головки средняя площадь, приходящаяся на молекулу ПАВ в мицелле, больше, а, следовательно, самопроизвольный радиус кривизны мицелл меньше. Это уменьшает выгодность перехода от сферических к цилиндрическим мицеллам [11]. Стоит отметить, что эффекты влияния со-ПАВ на свойства растворов наблюдались при количестве со-ПАВ на порядок меньше, чем основного ПАВ, или при соизмеримом с ПАВ количестве со-ПАВ.

В данной работе мы исследуем влияние заряда сверхмалой добавки со-ПАВ на свойства растворов червеобразных мицелл цвиттеронного ПАВ. Основное ПАВ – олеиламидопропилдиметилкарбоксибетаин (ОБ), имеющий длинную гидрофобную группу, способен образовать червеобразные мицеллы. Используемое со-ПАВ-олеиламидопропилдиметиламин (ОА) имеет такую же гидрофобную группу, что и ПАВ, но другой заряд гидрофильной головки. Более того, этот заряд зависит от рН раствора. Таким образом, гидрофобное ядро мицеллы ОБ не изменяется в присутствии ОА, но изменяется взаимодействие гидрофильных групп на поверхности мицеллы. Исследованы вязкоупругие свойства растворов методом реометрии и структура мицелл методом малоуглового рассеяния нейтронов в зависимости от pH раствора. В работе показано, что заряд даже небольшого количества со-ПАВ (количество со-ПАВ в 70 раз меньше, чем основного ПАВ) заметно изменяет реологические свойства сетки червеобразных мицелл, так как влияет на равновесную среднюю длину мицелл.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования использовали цвиттерионное ПАВ олеиламидопропилдиметилкарбоксибетаин (ОБ). Его структурную форму можно увидеть на рис. 1. ОБ был предоставлен НПО "НИИПАВ" (Россия) в виде 29.5 вес. %-ого водного раствора ПАВ ОБ, содержащего 17 вес. % изопропанола, 4 вес. % NaCl и 0.5% олеиламидопропилдиметиламина (ОА). Очистку ОБ от

изопропанола проводили методом лиофильной сушки. Степень очистки определяли по спектрам 1Н ЯМР. Полученная в результате сухая смесь помимо самого ОБ содержит 11.8 вес. % NaCl (противоионы ОБ) и 1.5 вес. % ОА. Таким образом, в порошке, используемом для приготовления растворов, помимо основного ПАВ присутствует небольшое количество примеси со-ПАВ ОА (1 молекула ОА на 70 молекул ОБ), оставшегося после синтеза и очистки основного цвиттер-ионного ПАВ (рис. 1). Далее в качестве концентрации ПАВ будем указывать суммарную концентрацию ОБ и ОА. В слабокислой среде (рК $Б \approx 5-6$) ОА переходит из не ионной в катионную форму за счет протонирования аминогруппы (при увеличении количества протонов в растворе часть из них присоединяется к атому азота с образованием катиона) и выступает в качестве катионного со-ПАВ. Таким образом, изменяя рН среды можно управлять его зарядом.

Реологические исследования проводили на ротационном реометре Physica MCR301 фирмы Anton Paar (Австрия) с использованием измерительной ячейки конус–плоскость (радиус конуса 25 мм, угол конуса 1°).

Эксперименты по малоугловому рассеянию нейтронов (МУРН) проводили на установке ЮМО реактора ИБР-2 лаборатории нейтронной физики им. И.М. Франка в Объединенном Институте Ядерных Исследований (г. Дубна). Данные были обработаны согласно стандартной процедуре [14]. Для увеличения контраста для приготовления растворов использовали D_2O . Все эксперименты проводили при температуре 25°С.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Было исследовано влияние рН на вязкоупругие свойства растворов смешанных мицелл ПАВ. На рис. 2 представлены частотные зависимости модуля накоплений и модуля потерь при различных кислых pH (4.1, 4.9 и 5.8) 2 вес. %-растворов ОБ и ОА. При всех рН в области высоких частот модуль накопления (G') больше модуля потерь (G''), что соответствует упругому отклику раствора. В области низких частот модуль потерь превосходит модуль накоплений, что соответствует переходу к вязкому отклику системы. Можно заметить, что значения G' и G" практически не зависят от pH в данной области значений. Далее частотные зависимости были получены при шелочных рН (7.4. 8.3, 10.2, 11.1) (рис. 3). При высоких частотах система также проявляет упругие свойства, при низких - вязкие, но значения модулей существенно отличаются от значений для кислых рН. При увеличении рН растут значения модуля накоплений G' и увеличивается область упругого отклика G' > G''. Полученные зависимости характер-



Рис. 1. Структура основного цвиттерионного ПАВ ОБ и со-ПАВ ОА.

ны для растворов переплетенных червеобразных мицелл ПАВ [3, 5, 13, 15].

Образование мицеллярных цепей ПАВ в исследуемых растворах ПАВ при разных pH было подтверждено методом МУРН. На рис. 4а представлены кривые рассеяния для растворов при pH 5 и pH 11. Для подтверждения структуры (форм-фактора) мицелл была использована меньшая концентрация ПАВ, чтобы уменьшить вклад взаимодействия цепей (фактора взаимодействия) в интенсивность рассеяния [3, 7, 16, 17]. Видно, что в области низких значений векторов рассеяния наблюдается степенная зависимость q^{-1} , указывающая на рассеяние от цилиндрических мицелл ПАВ [3, 7, 16, 17]. Стоит отметить, что кривые рассеяния практически совпадают при всех значениях векторов рассеяния, а значит локальная цилиндрическая форма мицелл и толщина мицелл не изменяется при варьировании pH. Из угла наклона графика зависимости $\ln(Iq)$ от q^2 для значений q, соответствующих рассеянию от локальной цилиндрической структуры мицелл (рис. 46), были получены значения радиуса поперечного сечения мицелл [7, 16, 17]: $R_{\Pi} = 26.5 \pm 0.8$ при pH 5 и $R_{\Pi} = 26.3 \pm 0.3$ при pH 11, что близко к значению длины молекулы OБ [18]. Следовательно, можно предположить, что изменение реологических свойств растворов вызвано изменением контурной длины цепей, которая может достигать нескольких микрон [3, 8], поэтому в данном



Рис. 2. Частотные зависимости модулей накопления *G*' (закрашенные символы) и потерь *G*'' (пустые символы) для 2 вес. %-ого водного раствора ОБ + ОА, рН 4.1 (кру-ги), рН 4.9 (треугольники), рН 5.8 (квадраты).



Рис. 3. Частотные зависимости модулей накопления G' (закрашенные символы) и потерь G'' (пустые символы) для 2 вес. %-ого водного раствора ОБ + ОА, рН 7.4 (круги), рН 8.3 (квадраты), рН 10.2 (треугольники), рН 11.1 (ромбы).

27



Рис. 4. Кривые МУРН растворов 0.4 вес. %-растворов OБ + OA в D₂O при pH 5 (пустые символы) и при pH 11 (закрашенные символы) (а). Данные МУРН в координатах $\ln(Iq)(q^2)$ для растворов 0.4 вес. %-растворов OБ + OA в D₂O при pH 5 (пустые символы) и при pH 11 (закрашенные символы) (б).

диапазоне векторов рассеяния она не влияет на интенсивность рассеяния [7, 16, 17].

Проанализируем изменение реологических свойств растворов. Значение модуля накоплений при высоких частотах пропорционально количеству зацеплений в сетке [1, 5, 13, 17]. Для сравнения этого параметра мы использовали значение модуля накоплений при 10 рад/с. На рис. 5 видно, что при увеличении рН от 7.4 до 8.3 резко увеличивается количество зацеплений в сетке и увеличивается область упругого отклика (G' > G'). Более того, при рН > 8 наблюдается плато для модуля накоплений, характерное для длинных червеобразных мицелл ПАВ, реологические свойства которых описываются моделью Максвелла с одним временем релаксации [1, 2, 17]:

$$G' = \frac{G_0(\omega \tau)^2}{1 + (\omega \tau)^2}, \quad G'' = \frac{G_0 \omega \tau}{1 + (\omega \tau)^2},$$

где τ — время релаксации, G_0 — величина модуля G' на плато. Время релаксации определяется как обратная величина частоты, при которой G' = G''. Для сравнения системы с максвелловской жидкостью используют нормированную диаграмму Коула-Коула, в которой используется зависимость

 $\frac{G''}{G''_{max}} \left(\frac{G'}{G''_{max}} \right)$, где $G''_{max} = \frac{G_0}{2}$ в случае модели Максвелла. Для идеального максвелловского тела диа-

велла. Для идеального максвелловского тела диаграмма имеет вид полуокружности с единичным радиусом [1–3, 17, 19, 20]. На рис. 5 представлены данные зависимости для растворов при высоких рН. Видно, что с увеличением рН кривые стремятся к максвелловской полуокружности. В сетке зацеплений червеобразных мицелл существуют два характерных времени, определяющих релаксацию напряжений: время рептации (τ_{rep}) и время жизни (τ_{br}) [1, 17, 19], т.е. время между двумя последовательными обратимыми разрывами мицеллы [1, 2]. При $\tau_{rep} \ll \tau_{br}$ за время рептации цепи не успевают разорваться. Данный режим наблюдается в случае относительно коротких цепей [17]. При $\tau_{rep} \gg \tau_{br}$ за время рептации цепи успевают разорваться много раз. Тогда релаксационные процессы усредняются, и система характеризуется одним временем релаксации. Такой режим наблюдается в случае длинных цепей, так как они разрываются чаще, а их время рептации больше. Поэтому в случае длинных цепей система описывается моделью Максвелла вязкоупругой жидкости с одним временем релаксации. Таким образом,



Рис. 5. Зависимости модуля потерь G" от модуля накоплений G, нормированные на $G_{max}^{"}$, для 2 вес. %-растворов ОБ + ОА при рН 8.3 (квадраты), рН 10.2 (треугольники), рН 11.1 (ромбы).



Рис. 6. Зависимость модуля накопления G' (при высоких частотах) от pH системы 2 вес. %-ого водного раствора OБ + OA (а). Зависимость времени релаксации от pH системы 2 вес. %-ого водного раствора OБ + OA (б).



Рис. 7. Частотная зависимость модуля комплексной вязкости для 2 вес. %-ого водного раствора OF + OA, pH 4.1 (круги), pH 4.9 (треугольники), pH 5.8 (квадраты) (a). Частотная зависимость модуля комплексной вязкости для 2 вес. %-ого водного раствора OF + OA, pH = 7.4 (круги), pH 8.3 (квадраты), pH = 10.2 (треугольники), pH 11.1 (ромбы) (б).

при увеличении pH растет средняя контурная длина мицеллярных цепей. Для больших pH можно оценить размер элементарной ячейки сетки (корреляционную длину), используя соотношение $\varepsilon = \sqrt[3]{\frac{kT}{G_0}} [1, 2, 7], \varepsilon \approx 98$ нм. А также можно рассчитать контурную длину цепей [1, 2, 7]: $L = l_e \frac{G_0}{G_{\min}^m}$, где l_e – длина между зацеплениями. Длину между зацеплениями можно найти из формулы: $G_0 \approx kT/(l_e^{9/5} l_p^{6/5})$ [1, 2, 18–20], где $l_p = 40$ нм – персистентная длина мицеллярных цепей ОБ [21]. При pH = 8.3 контурная длина цепи примерно равна 1.1 мкм, при pH = 10.2 и 11 она больше и составляет 1.8 мкм. Таким образом показано, что увеличение pH приводит к росту мицеллярных цепей.

В нашем исследовании вязкость растворов измеряется через модуль комплексной вязкости $|\eta^*|$. В области низких частот, согласно правилу Кокса—Мерца [22], его значение равно вязкости при нулевой скорости сдвига, называемой вязкостью η_0 раствора. При низких pH модуль комплексной вязкости практически не изменяется (рис. 6). Однако при увеличении pH значение вязкости увеличивается на порядок. Время релаксации в сетке определяли по обратной величине частоты пере-

хода к вязкому отклику: $t_{pen} = \frac{1}{\omega}$. В случае кислых

рН при не максвелловском поведении в сетке существует набор времен релаксации [2, 7, 17], а данная величина равна максимальному времени релаксации в сетке [2, 7, 17]. На рис. 7 видим, что время релаксации также растет с рН. Полученные изменения вязкости и времени релаксации хорошо согласуются с увеличением длины мицелл.

Увеличение длины мицелл при увеличении рН можно объяснить депротонированием аминогруппы со-ПАВ и уменьшением электростатического отталкивания на поверхности мицелл. что делает более плотную цилиндрическую упаковку молекул в мицеллах более выгодной, поэтому мипеллы объелиняются в более ллинные. Рост ллины мицелл при уменьшении электростатического отталкивания гидрофильных групп червеобразных мицелл ранее был показан в литературе на примере смешанных мицелл цвиттерионного и анионного ПАВ при добавлении соли [8–12], но в нашем случае это происходит за счет нейтрализации заряда сверхмалой добавки со-ПАВ (1:70). Дополнительным фактором сильного влияния малой добавки может быть притяжение между нейтральной молекулой ОА и цвиттерионной ОБ за счет образования водородных связей между аминогруппами ПАВ и со-ПАВ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что присутствие сверхмалой добавки рН-чувствительного со-ПАВ ОА в мицеллярных цепях цветтерионного ПАВ близкого строения ОБ приводит к созданию рН-чувствительной сетки, чьи реологические свойства существенно зависят от заряда со-ПАВ. С учетом постоянного количества ПАВ и широкого распределения цепей по длине [1, 2, 7] можно полагать, что при низком pH самые короткие мицеллы, чья длина меньше, чем размер элементарной ячейки в сетке, не участвуют в ее образовании. При увеличении рН увеличивается количество цепей, участвующих в образовании сетки, что влечет за собой увеличение количество зацеплений, поэтому G' растет. Также при объединении цепей в более длинные время релаксации системы растет, за счет чего растет и вязкость системы. Изменение свойств в мицеллярной сетке полностью обратимо при варьировании рН, поэтому можно заключить, что в данной работе разработана рН-восприимчивая вязкоупругая система мицеллярных цепей на основе цвиттерионного ПАВ за счет присутствия сверхмалой рН-чувствительной добавки со-ПАВ, переходящей из нейтральной формы в катионную.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 17-13-01535.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Cates M.E., Fielding S.M. // Adv. Phys. 2006. V. 55. № 7-8. P. 799. https://doi.org/10.1080/00018730601082029
- Cates M.E. // Macromolecules. 1987. V. 20. № 9. P. 2289.

https://doi.org/10.1021/ma00175a038

- Shibaev A.V., Tamm M. V., Molchanov V.S., Rogachev A.V., Kuklin A.I., Dormidontova E.E., Philippova O.E. // Langmuir. 2014. V. 30. № 13. P. 3705. https://doi.org/10.1021/la500484e
- Chu Z., Dreiss C.A., Feng Y. // Chem. Soc. Rev. 2013. V. 42. № 17. P. 7174. https://doi.org/10.1039/C3CS35490C
- Квятковский А.Л., Молчанов В.С., Филиппова О.Е. // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2019. Т. 61. № 2. С. 180. https://doi.org/10.1134/S2308112019020081
- Berret J.F., Appell J., Porte G. // Langmuir. 1993. V. 9. № 11. P. 2851. https://doi.org/10.1021/la00035a021
- Dreiss C.A. Wormlike Micelles: An Introduction, Wormlike Micelles. London: The Royal society of chemistry, 2017. 356 P. https://doi.org/10.1039/9781782629788-00001
- Hoffmann H., Rauscher A., Gradzielski M., Schulz S.F. // Langmuir. 1992. V. 8 № 9. P. 2140. https://doi.org/10.1021/la00045a013
- Ghosh S., Khatua D., Dey J. // Langmuir. 2011. V. 27 № 9. P. 5184. https://doi.org/10.1021/la1040147
- Różańska S. // Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects. 2015. V. 482. P. 394. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.06.045
- Christov N.C., Denkov N.D., Kralchevsky P.A., Ananthapadmanabhan K.P., Lips A. // Langmuir. 2004. V. 20. P. 565. https://doi.org/10.1021/la035717p
- Danov K.D., Kralchevsky P.A., Stoyanov S.D., Cook J.L., Stott I.P. // J. Colloid Interface Sci. 2019. V. 547. P. 245. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.03.105
- Молчанов В.С., Филиппова О.Е. // Кол. Журн. 2009. Т. 71. № 2. С. 249. https://doi.org/10.1134/s1061933x09020136
- Kuklin A.I., Rogachev A.V., Soloviov D.V., Ivankov O.I., Kovalev Yu.S., Utrobin P.K., Kutuzov S.A., Soloviev A.G., Rulev M.I., Gordeliy V.I. // J. Phys.: Conf. Ser. 2017. V. 848. P. 012010. https://doi.org/10.1088/1742-6596/848/1/012010
- 15. *Lin Z., Eads C.D.* // Langmuir. 1997. V. 7463. P. 2647. https://doi.org/10.1021/la961004d
- Flood C., Dreiss C.A., Croce V., Cosgrove T. // Langmuir. 2005. V. 21. P. 7646. https://doi.org/10.1021/la050326r

- Molchanov V.S., Philippova O.E., Khokhlov A.R., Kovalev A.S., Kuklin A.I. // Langmuir. 2007. V. 32. P. 105. https://doi.org/10.1021/la0616121
- Molchanov V.S., Efremova M.A., Orekhov A.S., Arkharova N.A., Rogachev A.V., Philippova O.E. // J. Molecular Liquids. 2020. V. 315. P. 113684. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113684
- 19. Плетнева В.А., Молчанов В.С., Филиппова О.Е. // Кол. Журн. 2010. Т. 72. № 5. С. 707. https://doi.org/10.1134/s1061933x10050200
- Куряшов Д.А., Филиппова О.Е., Молчанов В.С., Башкирцева Н.Ю., Дияров И.Н. // Кол. Журн. 2010. Т. 72. № 2. С. 225. https://doi.org/10.1134/S1061933X10020134
- McCoy T.M., King J.P., Moore J.E., Kelleppan V.T., Sokolova A.V., Campo de L., Manohar M., Darwish T.A., Tabor R.F. // J. Colloid Interface Sci. 2019. V. 534. P. 518. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.09.046
- 22. Cox W.P., Merz E.H. // J. Polym. Sci. 1958. V. 28. P. 619. https://doi.org/10.1002/pol.1958.1202811812

Effect of Charge of a Small Amount of co-Surfactant on the Viscoelasticity of Zwitterionic Wormlike Micelles

E. I. Shatalina¹, V. S. Molchanov^{1, *}, A. I. Kuklin², and O. E. Philippova¹

¹Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia ²Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, 141980 Russia *e-mail: molchan@polly.phys.msu.ru

The rheological properties and structure of aqueous solutions of wormlike micelles of a zwitterionic surfactant in the presence of an ultra-small amount of added co-surfactant with a similar structure, whose charge depends on pH were investigated. It has been shown that the transition of the co-surfactant from the cationic form to the nonionic form leads to an increase in the zero-shear viscosity, relaxation time, and elastic response of solutions by an order of magnitude. The SANS method has confirmed the formation of wormlike micelles in the case of charged and uncharged forms of co-surfactants. It was shown that the presence of a small amount of charged co-surfactant leads to a decrease of the average contour length of wormlike micelles in comparison with the case of a neutral co-surfactant. Thus, pH-sensitive viscoelastic solutions have been developed based on a zwitterionic surfactant in the presence of an ultra-small amount of added co-surfactant, whose charge depends on pH.

Keywords: wormlike micelles, rheology, SANS, viscoelastic solutions.

УДК 544.723.212

СИНТЕЗ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКОГО КООРДИНАЦИОННОГО ПОЛИМЕРА UiO-66 В ВИДЕ НАНОЧАСТИЦ С МОДИФИЦИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ

© 2021 г. В. В. Бутова^{*a*, *</sub>, О. А. Бурачевская^{*a*}, П. В. Медведев^{*a*}, И. Е. Горбань^{*a*}, А. А. Кужаров^{*a*}, Д. Б. Трушина^{*b*, *c*}, М. А. Солдатов^{*a*}}

^аМеждународный исследовательский институт интеллектуальных материалов, Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, 344090 Россия ^bИнститут кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН,

Институт кристалюграфии им. я.в. туоникова ФПИЦ Кристалюграфия и фотоника ТАП, Москва, 119333 Россия

^сПервый Московский государственный медицинский университет им. И.М. Сеченова, Москва, 119991 Россия

*e-mail: vbutova@sfedu.ru

Поступила в редакцию 27.01.2021 г. После доработки 14.02.2021 г. Принята к публикации 20.02.2021 г.

Приводится методика синтеза, позволяющая получить металл-органический координационный полимер UiO-66 в виде наночастиц с модифицированной поверхностью. Отличительной особенностью разработанной методики является то, что модификация происходит непосредственно в ходе синтеза. В качестве органического полимера, покрывающего поверхность наночастиц UiO-66, выбран биосовместимый полиэтиленгликоль (ПЭГ). Исследовано влияние степени полимеризации ПЭГ на размер, морфологию и заряд поверхности наночастиц UiO-66. Наличие молекул ПЭГ подтверждено методом ИК-спектроскопии. Полученные материалы однофазны, характеризуются высокой степенью кристалличности. Размер частиц варьируется от 80 до 120 нм в зависимости от вида, использованного ПЭГ. Высокий заряд поверхности в водной среде (ζ-потенциал более 20 мВ) показывает возможность создания стабильной суспензии. Таким образом, полученные материалы перспективны как наноконтейнеры для доставки биологически активных веществ.

Ключевые слова: металлоорганические каркасы, металл-органические координационные полимеры, полиэтиленгликоль, доставка лекарств, наноконтейнеры, пористые наночастицы. **DOI:** 10.31857/S102809602109003X

введение

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) представляют собой класс пористых материалов с модульной структурой [1, 2]. Их строение можно представить, как сочетание органических и неорганических составных частей, связанных ковалентными связями. Неорганические части представляют собой кластеры металлов, координированных кислородом или азотом (реже – другими неметаллами). Органические молекулы, связывающие эти кластеры в единый каркас, называют линкерами [3]. Таким образом, размер, форма и функциональность пор МОКП определяются сочетанием органической и неорганической составных частей, что открывает широкие возможности для создания материалов с заданными свойствами. Такая гибкость структуры позволяет применять МОКП в самых разных областях: для хранения и разделения газов, селективного катализа, очистки воды и воздуха, как части химических источников тока [4, 5]. Свойства материалов необходимо подбирать под каждую задачу. Последнее время большие успехи достигнуты в применении МОКП для биомедицинских задач, в частности для адресной доставки лекарственных средств. Критически важными свойствами для данного применения являются наноразмерность, устойчивость и низкая токсичность МОКП.

Одним из видов МОКП, удовлетворяющим данным требованиям, является UiO-66. Он состоит из цирконий-кислородных кластеров, соединенных молекулами терефталевой кислоты в трехмерный кубический каркас (рис. 1). Каждый кластер сформирован шестью ионами циркония, соединенными мостиковыми OH-группами (μ_3 -OH), которые могут отщеплять водород, переходя в мостиковые кислороды (μ_3 -O). Состав кластера меняется согласно следующей схеме: $Zr_6O_4 (OH)_4^{12+} \rightarrow Zr_6O_6^{12+}$. Каждый цирконий-



Рис. 1. Модель структуры UiO-66: а – кубическая элементарная ячейка (показаны циркониево-кислородные полиэдры, шариками обозначены атомы углерода); б – модель цирконий-кислородного кластера, координированного молекулами терефталевой кислоты (показаны атомы углерода (*1*), циркония (*2*), кислорода (*3*), оба варианта мостиковых групп μ_3 -OH (*4*) и μ_3 -O (*5*)).

кислородный кластер координирован 12 молекулами линкеров. Такая высокая связанность вместе с прочными ковалентными связями Zr–O приводит к химически и термически стойкому материалу. Каркас UiO-66 содержит поры двух видов – тетраэдрические и октаэдрические – и имеет высокую удельную площадь поверхности (1125 м²/г) [6].

Для получения UiO-66 в виде наночастиц обычно применяют метод координационных модуляторов. Согласно данному методу, в реакционную смесь вводят дополнительную монокарбоновую или неорганическую кислоту [7-9]. В качестве модуляторов чаще всего используют бензойную, соляную или уксусную кислоты. Уксусную кислоту применяли для получения наночастиц UiO-66 в [10], которые затем модифицировали поливинилпирролидином, чтобы они могли объединяться в двумерные слои. Производная UiO-66 с азидным фрагментом была получена с использованием того же модулятора [11]. Поверхность частиц далее была покрыта молекулами ДНК, что увеличило стабильность коллоида в физрастворе и повысило клеточное поглощение по сравнению с немодифицированными частицами. В [12] получали наночастицы UiO-66, в качестве модуляторов одновременно выступали бензойная и соляная кислоты. Далее наночастицы использовали для постсинтетического обмена – линкеры заменяли молекулами фотосенсибилизаторов и применяли полученный материал в фотодинамической терапии.

Покрытие поверхности кристаллов МОКП биополимерами может значительно улучшить их свойства. Так, покрытие поверхности UiO-66 полиэтиленгликолем (ПЭГ) позволило добиться контролируемого высвобождения модельного флуоресцентного красителя. При рН 7.4 цепочки ПЭГ блокируют взаимодействие среды с поверхностью наночастиц, тогда как при рН 5.5 загруженные молекулы высвобождаются. Кроме того, покрытие ПЭГ привело к повышенному поглощению материала клетками [13]. В [14] сообщается о радиоактивном аналоге — UiO-66 с изотопом ⁸⁹Zr, излучающем позитроны. Поверхность наночастиц была дополнительно функционализирована ПЭГ с группой пирена и конъюгирована с пептидным лигандом для накапливания в опухолях молочной железы. Пористый каркас UiO-66 насыщали доксорубицином, служившим как терапевтическим средством, так и визуализатором флуоресценции в этом исследовании.

В настоящей работе представлена методика, позволяющая получить UiO-66 в виде наночастиц, поверхность которых модифицирована ПЭГ, причем синтез и модификация происходят одновременно.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез

Исходные реактивы ZrCl₄, терефталевая кислота (BDC), диметилформамид (ДМФА), изопропиловый спирт (CH₃CH(OH)CH₃) производства Alfa Aesar применяли без дополнительной очистки. Также использовали полиэтиленгликоли (ПЭГ) со средней молекулярной массой 200 (PEG200), 600 (PEG600) и 1500 (PEG1500) производства Sigma-Aldrich. Де-

Образец	Молярное соотношение прекурсоров						
	ZrCl ₄	BDC	Вода	PEG200	PEG600	PEG1500	ДМФА
UiO-66				_	—	—	
200	1	1	3	5	—	_	300
600		1	5	—	5	—	500
1500				_	_	5	

Таблица 1. Обозначения образцов и молярные соотношения прекурсоров, использованные для их получения

ионизированную воду получали из дистиллированной воды в системе очистки Simplicity UV.

Для получения немодифицированного образца UiO-66 был выбран разработанный ранее авторами метод, позволяющий получить МОКП в виде наночастиц [15]. Для этого использована добавка бензойной кислоты, выполняющей роль модулятора. Модифицированные образцы получали таким же методом, но с добавкой ПЭГ. Тетрахлорид циркония (0.1507 г) растворяли в ДМФА (15 мл), лобавляли 35 мкл волы, затем вносили бензойную кислоту (0.7890 г) и перемешивали с помощью магнитной мешалки до полного растворения. Далее в полученный прозрачный раствор вносили соответствующей ПЭГ (табл. 1). Последней в реакционную смесь добавляли терефталевую кислоту (0.1073 г), перемешивали до полного растворения и помещали в предварительно нагретую до 120°С печь на 24 ч. Полученные порошки отделяли центрифугированием, тщательно промывали ДМФА, изопропанолом, а затем сушили при 60°С на воздухе в течение 16 ч.

МЕТОДИКИ АНАЛИЗА

Дифрактограммы были получены на порошковом рентгеновском дифрактометре Bruker D2 PHASER с медным анодом (Cu K_{α} , $\lambda = 1.5417$ Å) в диапазоне 2 θ от 5° до 50° с шагом 2 θ = 0.01°. ИК-спектры измеряли на спектрометре Bruker Vertex 70 в геометрии ATR (Attenuated Total Reflectance) с использованием MCT-детектора и приставки Bruker Platinum ATR. Спектры измеряли в диапазоне от 5000 до 300 см⁻¹ с разрешением 1 см⁻¹ в ходе 64 сканирований. Образец сравнения – воздух. Изображения просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) были получены в микроскопе FEI Tecnai G2 Spirit TWIN с ускоряющим напряжением 80 кВ. Z-потенциал и значения рН суспензий были измерены на анализаторе *С*-потенциала частиц Stabino (титратор заряда частиц) для анализа устойчивости коллоидных частиц и суспензий. Для приготовления суспензии соответствующий порошкообразный образец (0.02 г) помещали в 10 мл деионизированной воды или физраствора, а затем гомогенизировали в течение 30 мин в ультразвуковой ванне. Размер частиц в суспензии определяли с использованием анализатора NANO-flex на основе теории динамического рассеяния света. Измерения адсорбции азота выполнены с помощью системы определения площади поверхности и измерения пористости твердых материалов ASAP 2020 (Micrometrics, США). Для расчета удельной площади поверхности использована модель Брунауэра–Эммета–Теллера.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгеновские дифрактограммы приведены на рис. 2. Как видно из приведенных данных, добавка ПЭГ в ходе синтеза не оказывает заметного влияния на фазовый состав и степень кристалличности образцов. Все профили могут быть описаны в рамках кубической симметрии, пространственная группа $Fm\overline{3}m$ (№ 225). Параметры элементарной ячейки образцов UiO-66, 200, 600 и 1500 близки и составили 20.7589(4), 20.7140(16), 20.7700(6) и 20.7659(7) Å соответственно.

Согласно ПЭМ-изображениям (рис. 3) форма частиц сохраняется независимо от введенного ПЭГ. Так, образец UiO-66 представляет собой кристаллы октаэдрической формы, что соответствует литературным данным. Образцы 200 и 600 также представлены октаэдрическим частицами, однако можно заметить, что грани кристаллов сглажены, что может свидетельствовать о формировании аморфного слоя ПЭГ на поверхности частиц. Все три образца UiO-66, 200 и 600 демонстрируют низкую степень агрегации. В отличие от них образец 1500 представлен крупными агрегатами, состоящими из октаэдрических кристаллов.

Также можно наблюдать, что введение ПЭГ в ходе синтеза приводит к изменению среднего размера частиц. Средний размер частиц в образце UiO-66, полученном без введения ПЭГ, составил 66 нм. Введение в ходе синтеза PEG200 и PEG600 несколько увеличивает средний размер частиц, однако они остаются монодисперсными (рис. 4). Средний размер частиц в образцах 200 и 600 по данным ПЭМ составил 78 и 91 нм. Увеличение размера частиц хорошо согласуется с модификацией поверхности полимерными молекулами. Молекулы с большей длиной углеродной цепи



Рис. 2. Дифрактограммы образцов UiO-66 (*1*), 200 (*2*), 600 (*3*) и 1500 (*4*). Профили смещены по оси *у* и после пунктирной линии интенсивности умножены на 10 для лучшего представления данных.

приводят к большему увеличению среднего размера частиц. В отличие от образцов UiO-66, 200 и 600 образец 1500. полученный с полимером PEG1500, демонстрирует не только больший размер частиц, но и более широкое распределение их по размерам. Средний размер частиц образца 1500 составил 117 нм. Размер частиц, определенный методом динамического рассеяния света, больше размеров, полученных ПЭМ (рис. 4в). Это связано с методикой измерения, чувствительной к образованию агрегатов и сольватных оболочек. Однако тенденция сохраняется - при увеличении молекулярной массы ПЭГ увеличивается размер частиц. Средний размер частиц в водной суспензии по данным динамического рассеяния света составил 180, 210 и 355 нм для образцов 200, 600 и 1500 соответственно. Средний размер частиц в исходном образце UiO-66 200 нм. Можно предположить, что покрытие полиэтиленгликолем уменьшает степень агрегации и толщину сольватной оболочки частиц.

Для измерения кислотности и ζ -потенциала образцов суспензию готовили в воде и в физрастворе. Кислотность суспензий для каждого образца значительно не изменялась и в воде, и в физрастворе, а на значения ζ -потенциала среда оказала заметное влияние. Суспензия UiO-66 достаточно кислая. Это объясняется строением цирконий-кислородных кластеров, образующих кристаллическую решетку МОКП. Ионы циркония в ней связаны мостиковыми μ_3 -ОН группами, определяющими кислотные свойства всего материала (р $K_a = 3.52$) [16, 17]. При модификации МОКП молекулами ПЭГ рН среды увеличивается от 3 у немодифицированного UiO-66 до 4.5–5.5 у образцов 200, 600 и 1500. Так как ПЭГ сам по себе



Рис. 3. ПЭМ-изображения образцов UiO-66 (а), 200 (б), 600 (в) и 1500 (г).

является слабой кислотой и не может значительно влиять на значение кислотности, подобные изменения pH можно объяснить модификацией поверхности кристаллов. Молекулы полимера частично блокируют доступ к кислотным группировкам μ_3 -OH исходного МОКП, что уменьшает его кислотные свойства.

Покрытие кристаллов МОКП молекулами ПЭГ подтверждает также и изменение ζ-потенциала (рис. 5). Как можно наблюдать из диаграммы, модификация поверхности приводит к снижению значения ζ-потенциала от 41 мВ у UiO-66 до 21, 26 и 27 мВ у образцов 200, 600 и 1500 в водной среде соответственно. В физрастворе тенденция та же $-\zeta$ -потенциал уменьшается от 3 мВ у UiO-66 до 2 мВ у модифицированных образцов. Высокий ζ-потенциал UiO-66 в воде связан в первую очередь с депротонированием циркониевых кластеров [16]. Ионы водорода, образующиеся при диссоциации µ₃-ОН групп и обуславливающие низкие значения pH суспензии UiO-66, образуют двойной слой на поверхности отрицательно заряженного каркаса. Соответственно, снижение заряда поверхности хорошо согласуется с уменьшением доступности групп µ₃-OH после модификации поверхности ПЭГ. Однако в целом высокие значения ζ-потенциала в водной среде являются показателем стабильности коллоидного раствора. При переходе к суспензиям в физрастворе наблюдается снижение С-потенциала при сохранении значений рН. Это связано, по-видимому, с влиянием дополнительных ионов Na⁺ и Cl⁻ в растворе, что влияет на двойной слой [18].

Были измерены ИК-спектры всех синтезированных образцов (рис. 6). В области "отпечатка пальца" спектры идентичны, так как данный диапазон обусловлен колебаниями каркаса UiO-66. Пики при 505 и 550 см⁻¹ относят к колебаниям связей циркония с карбоксильными группами линкера [6]. Небольшой пик при 613 см⁻¹ можно отнести к деформационным колебаниям бензольных колен линкеров. Пик при 740 см⁻¹ обусловлен колебаниями групп С-Н и О-Н [15]. Симметричные и асимметричные колебания карбоксильных групп дают пики при 1390 и 1585-1660 см⁻¹ соответственно [19]. Бензойная кислота, использованная в ходе синтеза МОКП, остается в структуре и дает пики при 720 и 1020 см⁻¹ [15]. Переходя к области 2500-3900 см⁻¹, можно заметить отличия в спектрах модифицированных и исходного образцов. Широкий пик при 3000-3600 см⁻¹ относят к адсорбированной в порах воде. Общий для всех спектров пик при 3675 см⁻¹ приписывают колебаниям свободных Д₃-мостиковых гидроксилов, принадлежащих кластерам циркония [19, 20]. Пики при 3065 и 2935 см⁻¹ относятся к колебаниям связей С–Н и являются общими для всех образцов [20]. Спектры образцов 200, 600 и 1500 содержат новые пики, не наблюдавшиеся для образца UiO-66 и обусловленные наличием слоя ПЭГ, покрывающего частицы. Так, пики при 3650 и 2955 см⁻¹ относятся к гидроксильным группам. связанным водородными связями, пики при 2930 и 2850 см⁻¹ обусловлены колебаниями СН₂-групп ПЭГ [21].

Для успешного применения материалов в биомедицинской области необходимо также сохранение доступности пор для гостевых молекул. Для полтвержления высокой пористости модифицированных МОКП были измерены изотермы адсорбции-десорбции азота (рис. 7а). Изотермы образцов 200, 600 и 1500 имеют сходную форму с UiO-66. Ее можно отнести к типу I согласно классификации ИЮПАК. Такая форма типична для микропористых материалов. Удельные площади поверхности образцов UiO-66, 200, 600 и 1500 составили 1355, 1295, 1285 и 880 м²/г. Таким образом, наблюдается незначительное снижение пористости образцов 200 и 600 по сравнению с немодифицированным UiO-66, в то время как для образца 1500 наблюдается снижение пористости на 35%. Кроме того, на распределении пор по размерам можно заметить небольшое уменьшение диаметра пор образца 200 по сравнению с UiO-66. Это свидетельствует о декорировании поверхности пор молекулами ПЭГ (рис. 7б).



Рис. 4. Распределение частиц по размерам, полученное по данным ПЭМ для 200 частиц в каждом образце (а, б) и методом динамического рассеяния света в водной суспензии (в) для образцов: a - UiO-66 (1), 200 (2); 6 - 600 (3), 1500 (4); B - UiO-66 (1), 200 (2), 600 (3), 1500 (4).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе настоящего исследования был разработан метод синтеза UiO-66, позволяющий получить наночастицы МОКП с модифицированной поверхностью. В качестве модифицирующих по-


Рис. 5. Диаграмма, показывающая изменение pH и ζ-потенциала суспензии синтезированных образцов UiO-66 (*1*), 1500 (*2*), 600 (*3*) и 200 (*4*) в водной среде (а) и в физрастворе (б).



Рис. 6. ИК-спектры образцов UiO-66 (1), 200 (2), 600 (3) и 1500 (4) в области: а – 400–2000; б – 2500–3900 см⁻¹.



Рис. 7. Изотермы адсорбции–десорбции азота (а) образцов UiO-66 (1), 200 (2), 600 (3) и 1500 (4); заполненные символы обозначают ветви адсорбции, пустые – десорбции. Распределение пор по размерам (б) образцов UiO-66 (1) и 200 (2), рассчитанное с помощью теории функционала плотности согласно модели цилиндрических пор.

лимеров были использованы ПЭГ со средней молекулярной массой 200, 600 и 1500. Было показано, что ввеление ланных полимеров не приволит к изменению фазового состава или степени кристалличности продукта. Однако в зависимости от степени полимеризации ПЭГ изменяется средний размер частиц, а именно увеличение молекулярной массы ПЭГ ведет к увеличению размера частиц от 80 до 120 нм. С помощью ИК-спектроскопии было полтверждено наличие молекул ПЭГ в образцах 200, 600 и 1500. Было показано, что модификация поверхности молекулами ПЭГ уменьшает доступность µ₃-ОН-групп циркониевых кластеров каркаса UiO-66. Это приводит к уменьшению концентрации ионов водорода в водных суспензиях и уменьшению ζ-потенциала. Однако его значение все еще остается высоким. что позволяет ожидать формирование стабильного коллоидного раствора.

Таким образом, разработанная методика может быть использована для получения биокомпозитов или контейнеров для лекарственных средств на основе модифицированных пористых наночастиц UiO-66.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-73-10069).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Butova V.V., Soldatov M.A., Guda A.A., Lomachenko K.A., Lamberti C. // Russ. Chem. Rev. 2016. V. 85. № 3. P. 280.

https://doi.org/10.1070/RCR4554

- Yaghi O.M., O'Keeffe M., Ockwig N.W., Chae H.K., Eddaoudi M., Kim J. // Nature. 2003. V. 423. № 6941. P. 705. https://doi.org/10.1038/nature01650
- 3. Tranchemontagne D.J., Mendoza-Cortes J.L., O'Keeffe M., Yaghi O.M. // Chem. Soc. Rev. 2009. V. 38. № 5.

P. 1257. https://doi.org/10.1039/B817735J

- Bai S., Liu X., Zhu K., Wu S., Zhou H. // Nature Energy. 2016. V. 1. № 7. P. 16094. https://doi.org/10.1038/nenergy.2016.94
- Li W., Hu S., Luo X., Li Z., Sun X., Li M., Liu F., Yu Y. // Adv. Mater. 2017. V. 29. № 16. P. 1605820. https://doi.org/10.1002/adma.201605820
- Butova V.V., Vetlitsyna-Novikova K.S., Pankin I.A., Charykov K.M., Trigub A.L., Soldatov A.V. // Microporous Mesoporous Mater. 2020. V. 296. P. 109998. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.109998
- Atzori C., Shearer G.C., Maschio L., Civalleri B., Bonino F., Lamberti C., Svelle S., Lillerud K.P., Bordiga S. // J. Phys. Chem. C. 2017. V. 121. № 17. P. 9312. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b00483
- 8. Butova V.V., Budnyk A.P., Guda A.A., Lomachenko K.A., Bugaev A.L., Soldatov A.V., Chavan S.M., Øien-ØDe-

gaard S., Olsbye U., Lillerud K.P., Atzori C., Bordiga S., Lamberti C. // Crystal Growth Design. 2017. V. 17. № 10. P. 5422. https://doi.org/10.1021/acs.cgd.7b00892

- Schaate A., Roy P., Godt A., Lippke J., Waltz F., Wiebcke M., Behrens P. // Chem. Eur. J. 2011. V. 17. № 24. P. 6643. https://doi.org/10.1002/chem.201003211
- Lu, G., Cui C., Zhang W., Liu Y., Huo F. // Chem. Asian J. 2013. V. 8. № 1. P. 69. https://doi.org/10.1002/asia.201200754
- 11. *Morris W., Briley W.E., Auyeung E., Cabezas M.D., Mirkin C.A.* // J. Am. Chemi. Soc. 2014. V. 136. № 20. P. 7261. https://doi.org/10.1021/ja503215w
- Wang W., Wang L., Li Z., Xie Z. // Chem. Commun. 2016. V. 52. № 31. P. 5402. https://doi.org/10.1039/c6cc01048b
- Abánades Lázaro I., Haddad S., Sacca S., Orellana-Tavra C., Fairen-Jimenez D., Forgan R.S. // Chem. 2017. V. 2. № 4. P. 561. https://doi.org/10.1016/j.chempr.2017.02.005
- 14. Chen D., Yang D., Dougherty C.A., Lu W., Wu H., He X., Cai T., Van Dort M.E., Ross B.D., Hong H. // ACS Nano. 2017. V. 11. № 4. P. 4315. https://doi.org/10.1021/acsnano.7b01530
- Butova V.V., Burachevskaya O.A., Ozhogin I.V., Borodkin G.S., Starikov A.G., Bordiga S., Damin A., Lillerud K.P., Soldatov A.V. // Microporous Mesoporous Mater. 2020. V. 305. P. 110324. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110324
- Ibrahim A.H., El-Mehalmey W.A., Haikal R.R., Safy M.E.A., Amin M., Shatla H.R., Karakalos S.G., Alkordi M.H. // Inorg. Chem. 2019. V. 58. № 22. P. 15078. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b01611
- Klet R.C., Liu Y., Wang T.C., Hupp J.T., Farha O.K. // J. Mater. Chem. A. 2016. V. 4. № 4. P. 1479. https://doi.org/10.1039/c5ta07687k
- Lowry G.V., Hill R.J., Harper S., Rawle A.F., Hendren C.O., Klaessig F., Nobbmann U., Sayre P., Rumble J. // Environ. Sci.: Nano. 2016. V. 3. № 5. P. 935. https://doi.org/10.1039/c6en00136j
- Butova V.V., Budnyk A.P., Charykov K.M., Vetlitsyna-Novikova K.S., Bugaev A.L., Guda A.A., Damin A., Chavan S.M., Sigurd Oien-Odegaard, Lillerud K.P., Soldatov A.V., Lamberti C. // Inorg. Chem. 2019. V. 58. № 2. P. 1607. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b03087
- Chakarova K., Strauss I., Mihaylov M., Drenchev N., Hadjiivanov K. // Microporous Mesoporous Mater. 2019. V. 281. P. 110. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.03.006
- Xu R., Wang Z., Wang M., Qiao Z., Wang J. // J. Membrane Sci. 2019. V. 573. P. 455. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.12.027

Synthesis of the Metal-Organic Framework UiO-66 in the form of Nanoparticles with a Modified Surface

V. V. Butova^{1, *}, O. A. Burachevskaya¹, P. V. Medvedev¹, I. E. Gorban¹, A. A. Kuzharov¹, D. B. Trushina^{2, 3}, and M. A. Soldatov¹

¹The Smart Materials Research Institute, Southern Federal University, Rostov-on-Don, 344090 Russia ²Shubnikov Institute of Crystallography FSRC "Crystallography and Photonics" RAS, Moscow, 119333 Russia ³Sechenov First Moscow State Medical University, Moscow, 119991 Russia *e-mail: vbutova@sfedu.ru

We report on a synthesis procedure for obtaining a metal-organic framework UiO-66 in the form of nanoparticles with a modified surface. A distinctive feature of the developed technique is that the modification occurs directly during the synthesis. Biocompatible polyethylene glycol (PEG) has been selected as an organic polymer covering the surface of UiO-66 nanoparticles. The effect of the degree of PEG polymerization on the size, morphology, and surface charge of UiO-66 nanoparticles has been studied. The presence of PEG molecules was confirmed by IR spectroscopy. The materials obtained are single-phase and characterized by a high degree of crystallinity. The particle size varies from 80 to 120 nm, depending on the type of PEG used. A high surface charge in an aqueous medium (ζ -potential over 20 mV) indicates the possibility of forming a stable suspension. Thus, the obtained materials are promising as nanocontainers for the delivery of biologically active substances.

Keywords: metal-organic frameworks, metal-organic coordination polymers, polyethylene glycol, drug delivery, nano-containers, porous nanoparticles. ПОВЕРХНОСТЬ. РЕНТГЕНОВСКИЕ, СИНХРОТРОННЫЕ И НЕЙТРОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ, 2021, № 9, с. 40–48

УДК 538.915

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТОЯНИЯ ПРИПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ ПОЛИРОВАННЫХ КРЕМНИЕВЫХ ПОДЛОЖЕК МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ РЕФЛЕКТОМЕТРИИ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ МЕТОДОВ ИХ ОЧИСТКИ

© 2021 г. Ю. А. Волковский^{*a*, *b*, *, А. Ю. Серегин^{*a*, *b*}, М. С. Фоломешкин^{*a*, *b*}, П. А. Просеков^{*a*, *b*}, М. Д. Павлюк^{*a*}, Ю. В. Писаревский^{*a*, *b*}, А. Е. Благов^{*a*, *b*}, М. В. Ковальчук^{*a*, *b*, *c*}}

^аИнститут кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, Москва, 119333 Россия

^bНациональный исследовательский центр "Курчатовский институт", Москва, 123182 Россия ^cСанкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, 199034 Россия *e-mail: irlandez08@yandex.ru

> Поступила в редакцию 22.01.2021 г. После доработки 25.03.2021 г. Принята к публикации 28.03.2021 г.

Исследовано состояние приповерхностного слоя полированных кремниевых подложек и влияние на него процедур очистки поверхности – промывки в ультразвуковой ванне, травления и вакуумного отжига. Методом рентгеновской рефлектометрии определены среднеквадратичная шероховатость, толщина и плотность приповерхностного нарушенного слоя. Показано, что подложки имеют приповерхностный нарушенный слой толщиной 1.5 нм, наиболее ярко проявляющийся после отжига при 350°С. На основе процедур травления и последующего вакуумного отжига предложен подлож к очистке поверхности от загрязнений, нарушенного слоя и получению подложек со среднеквадратичной шероховатостью $\sigma_{z} = 0.42$ нм. Этот подход может быть применен, в частности, при нанесении тонких органических пленок.

Ключевые слова: рентгеновская рефлектометрия, шероховатость, кремниевая подложка, поверхность, отжиг, нарушенный слой.

DOI: 10.31857/S102809602109020X

введение

Кремниевые пластины широко используются в качестве основы для формирования органических, гибридных пленок. Такую популярность они обрели вследствие хорошо развитых технологий получения гладкой поверхности с ультрамалой шероховатостью и активных исследований морфологии поверхности. В индустрии микроэлектроники, где кремниевые подложки применяются в производстве в качестве одного из основных материалов, хорошо изучены рост и структура оксида кремния на поверхности пластин [1, 2] и влияние подготовки поверхности с использованием процедур полировки и травления на ее шероховатость [3]. Поверхность таких подложек изучают различными методами: атомно-силовой микроскопии, эллипсометрии, малоуглового рентгеновского рассеяния [4], рентгеновской рефлектометрии [5-7].

В последние годы активно развиваются технологии создания и диагностики органических и гибридных планарных систем, в частности с помощью ленгмюровской технологии переноса слоев на твердые подложки [8–13]. Специфика таких систем предъявляет дополнительные требования к химической чистоте и нейтральности поверхности подложек по отношению к изучаемым объектам (слоям), для чего широко применяются ультразвуковые ванны и очистители [14]. Характерные толщины слоев в единицы нанометров делает необходимым использование подложек с соответствующей гладкостью поверхности.

Существует ряд методов химической очистки кремниевых подложек от органических и неорганических примесей и получения поверхности с шероховатостью не выше 1.0–1.5 нм [15]. Однако применение таких методов очистки может приводить к формированию приповерхностных нарушенных слоев. Малая или сопоставимая по сравнению с подложкой рассеивающая способность органических пленок требует учета влияния нарушенного приповерхностного слоя, затрудняющего интерпретацию результатов рентгеновского эксперимента.

В настоящей работе проведено рефлектометрическое исследование влияния ряда процедур очистки поверхности (промывки в ультразвуковой ванне, травления и вакуумного отжига) и их сочетаний на структуру приповерхностного слоя полированных кремниевых подложек.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Материалы и подготовка исследуемых образцов

Подложки представляли собой монокристаллические кремниевые пластины БПКЖ 90.01.000 ТУ толщиной 380 ± 20 мкм с односторонней химикомеханической полировкой [16]. Срез поверхности отклонялся от кристаллографического направления [100] на 4° ± 0.5° в направлении [110]. Размер пластин составлял 20 × 15 мм. Исследовали подложки после проведения вакуумного отжига без предварительной очистки, вакуумного отжига после промывки в ультразвуковой ванне, вакуумного отжига после проведения.

Вакуумный отжиг образцов проводили в термовакуумной ячейке (Anton Paar, DHS-1100) с прозрачным для рентгеновского излучения куполом, установленной на рентгеновском дифрактометре. Нагрев осуществляли в вакууме 10^{-3} мбар со скоростью 3.6 град/мин. После того как образец нагревался до заданной температуры, поверхность исследовали методом рентгеновской рефлектометрии. Перед началом измерений образец выдерживали при заданной температуре в течение 5 мин. После достижения конечной температуры отжига образцы охлаждались (в вакууме) со скоростью 12 град/мин до комнатной температуры, после чего так же проводились рентгеновские исследования.

Очистку в ультразвуковой ванне осуществляли в растворе этанола особо чистого при температуре 50°С на протяжении 1 ч. Затем подложки промывали сверхчистой водой (сопротивление 18 МОм · см), полученной с помощью системы Simplicity 185 (Millipore). Воду с поверхности подложки сгоняла струя сжатого воздуха.

Травление проводили с использованием полирующего травителя в виде водного раствора 46% плавиковой кислоты с добавлением соли NiSO₄ · 7H₂O в соотношении 6.52 : 1 при температуре 25°C. Скорость травления составляла \approx 1 нм/с. После травления подложки так же промывали сверхчистой водой, а воду сгоняли струей сжатого воздуха.

Метод рентгеновской рефлектометрии

Эксперименты по рентгеновской рефлектометрии проводили на дифрактометре SmartLab (Rigaku), оснащенном рентгеновским источником мощностью 9 кВт с вращающимся молибденовым анодом. Использовали спектральную линию Мо $K_{\alpha 1}$ ($\lambda = 0.70932$ Å), интенсивность пучка регистрировали с помощью сцинтилляционного детектора. Для формирования квазипараллельного пучка применяли многослойное зеркало Гебеля (CBO, Rigaku). Угловое разрешение в плоскости дифракции, обеспечиваемое системой падающей и приемных щелей, составляло 0.012°. Перед детектором дополнительно был установлен K_{β} -фильтр, чтобы исключить вклад спектральной линии $K_{\rm B}$ рентгеновского излучения в угловое распределение интенсивности. В поперечном направлении падающий пучок засвечивал практически весь образец. Рефлектометрическую кривую регистрировали в диапазоне значений вектора рассеяния $q \ 0 - 10 \ \text{нм}^{-1}$.

Анализ данных рентгеновской рефлектометрии

Для анализа экспериментальных данных применяли следующий подход. Исследуемый образец представлял собой слоистую систему с характерным ступенчатым профилем распределения электронной плотности по нормали к поверхности (по глубине). Каждый слой такой системы отличался толщиной и поляризуемостью, определяемой атомарным составом. Для учета не идеальности границ раздела (шероховатости, переходного слоя) границу раздела между слоями задавали в виде сглаженной функции ошибок.

Сглаженный профиль электронной плотности, построенный с учетом переходных слоев, разбивали на элементарные ламели (подслои). Толщину ламелей подбирали так, чтобы в пределах их толщины изменением электронной плотности можно было пренебречь. Для сформированного набора ламелей методом рекуррентных соотношений Парратта [17] проводили теоретический расчет рефлектометрической кривой для данной модели. Путем минимизации функции χ^2 , характеризующей расхождения между экспериментальными данными и теоретическими значениями, нелинейным методом наименьших квадратов (метод Левенберга-Марквардта [18]) были получены профили распределений электронной плотности по глубине приповерхностной области исследуемых образцов.

Температура, °С	<i>d</i> , нм	ρ_e	б _{<i>z</i>} , нм	χ^2
25	1.1	0.89	0.29	1.5
50	1.1	0.90	0.27	1.6
100	0.7	0.85	0.22	1.8
150	0.8	0.88	0.22	1.8
После отжига	1.0	0.90	0.28	1.4

Таблица 1. Параметры модели приповерхностного слоя при ступенчатом вакуумном отжиге до 150°С

Примечание: d – толщина приповерхностного слоя, ρ_e – электронная плотность приповерхностного слоя относительно подложки, σ_z – шероховатость приповерхностного слоя.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ступенчатый вакуумный отжиг без предварительной очистки

Нагрев образца осуществляли постадийно – с шагом 25°С до 50°С и с шагом 50°С до 150°С. После каждой стадии нагрева перед началом измерений образец выдерживали при заданной температуре в течение 5 мин. Время регистрации рефлектометрической кривой при фиксированной температуре составляло 30 мин.

Для обработки экспериментальных данных использовали бислойную модель (подложка/приповерхностный слой), так как простейшая модель – подложка – не позволяла описать экспериментальную зависимость. В табл. 1 представлены результаты обработки рефлектометрической кривой: указана расчетная толщина d, приведены электронная плотность ρ_e относительно подложки, шероховатость σ_z и значение χ^2 . До отжига шероховатость приповерхностного слоя исходной подложки составляла 0.29 нм. При увеличении температуры нагрева происходило уменьшение шероховатости и увеличение электронной плотности приповерхностной области. Наиболее значительно шероховатость $\Delta \sigma_z = 0.05$ нм и электронная плотность изменялись в диапазоне температур от 50 до 100°С (рис. 1а, 1б), что может быть связано с испарением воды и легких органических соединений. Последующий нагрев до 150°С слабо повлиял на шероховатость поверхностного слоя.

После охлаждения подложек до комнатной температуры и последующего напуска воздуха в термовакуумную ячейку (рис. 16, 1г) наблюдается возрастание шероховатости приповерхностного слоя на $\Delta \sigma_z = 0.06$ нм – до 0.28 нм – и увеличение электронной плотности до 0.90, что, возможно, связано с окислением приповерхностного слоя и загрязнением вследствие напуска воздуха (атмо-сферы) в ячейку. Изменение шероховатости приповерхностного слоя до нагрева и после составило

0.01 нм. Вакуумный отжиг при 150°С слабо влияет на поверхность кремниевой подложки (табл. 1).

Ступенчатый вакуумный отжиг при 350°С после очистки в ультразвуковой ванне

Для очистки подложки от осевшей пыли и легких органических загрязнений ее отмывали в ультразвуковой ванне в этаноле и потом промывали дистиллятом. После промывки образец подвергался ступенчатому нагреву до температуры 350°С с переменным шагом: от 25 до 50°С с шагом 25°С, от 50 до 150°С с шагом 50°С, от 150 до 300°С с шагом 75°С и от 300 до 350°С с шагом 50°С. После каждой стадии нагрева перед началом измерений образец выдерживали в течение 5 мин. Время регистрации рефлектометрической кривой при фиксированной температуре составляло 30 мин. В табл. 2 представлены результаты обработки углового распределения интенсивности с применением бислойной модели (подложка/приповерхностный слой). Следует отметить, что после очистки образца в ультразвуковой ванне шероховатость слоя увеличилась на 0.05 нм и уменьшилась электронная плотность приповерхностной области по сравнению с образцом без очистки (рис. 2a, 2б), что обусловлено вымыванием легкорастворимых органических фракций с поверхности подложки.

Характер уменьшения шероховатости приповерхностного слоя при нагреве до 150°С (табл. 2) аналогичен тому, что наблюдался при вакуумном отжиге без предварительной очистки (табл. 1). При нагреве от 150 до 300°С шероховатость изменяется незначительно. В диапазоне 300–350°С плотность приповерхностного слоя увеличивается, что вместе с уменьшением шероховатости приводит к проявлению на профиле распределения электронной плотности границы раздела слой– подложка в виде ступени (рис. 2в, 2г). Можно предположить, что данный эффект обусловлен испарением летучих загрязнений из приповерхностного нарушенного слоя образца. Толщина такого слоя составляет 1.5 нм.



Рис. 1. Результаты исследований при ступенчатом вакуумном отжиге до 150°С: а, в – кривые рентгеновской рефлектометрии; б, г – соответствующие им профили электронной плотности по глубине образца при нагреве до 50 (*I*), 100 (*2*), 150°С (*I*), после отжига (*II*). Для наглядности кривые рентгеновской рефлектометрии нормированы на q_z^4 . Точки – эксперимент, линии – расчет.

После охлаждения образца и последующего напуска воздуха в термовакуумную ячейку шероховатость незначительно увеличилась на 0.02 нм, также наблюдалось увеличение толщины проявленного приповерхностного слоя. Следует отметить различие в изменении шероховатости образцов на воздухе после отжига. Если для образца без предварительной очистки после вакуумного отжига до 150°C увеличение шероховатости составило 0.06 нм, то для образца после очистки в ультразвуковой ванне и отжига до 350°C – 0.02 нм. Это говорит о том, что на очищенную в ультразвуковой ванне поверхность подложки при отжиге до 350°С и заполнении воздухом термовакуумной ячейки оседает меньше пыли и органических загрязнений из атмосферы, чем на поверхность без предварительной очистки и с меньшей температурой нагрева.

Изменение шероховатости приповерхностного слоя до и после отжига составило 0.04 нм. Можно предположить, что после отжига с поверхности образца выпарилась не только вода, но и были удалены тяжелые загрязнения, которые "замывали картину" вблизи границы приповерхностного слоя на профиле электронной плотности, маскируя этот слой.

Одностадийный вакуумный отжиг при 350°C после промывки в ультразвуковой ванне

Поскольку время измерения одной кривой рефлектометрии составляет 30 мин, то представляло интерес провести эксперимент, минуя регистра-

Температура, °С	<i>d</i> , нм	ρ _e	σ _{<i>z</i>} , нм	χ^2
25	0.7	0.75	0.34	0.9
50	1.1	0.84	0.33	1.0
100	1.1	0.90	0.29	1.2
150	1.1	0.87	0.29	1.4
225	1.1	0.83	0.29	1.4
300	1.4	0.90	0.29	1.5
350	1.5	0.92	0.28	1.5
После отжига	1.8	0.95	0.30	1.1

Таблица 2. Параметры модели приповерхностного слоя при ступенчатом вакуумном отжиге до 350°C с предварительной очисткой в ультразвуковой ванне

Примечание: d – толщина приповерхностного слоя, ρ_e – электронная плотность приповерхностного слоя относительно подложки, σ_z – шероховатость приповерхностного слоя.

Таблица 3. Параметры модели приповерхностного слоя при одностадийном вакуумном отжиге до 350°С с предварительной очисткой в ультразвуковой ванне

Температура, °С	<i>d</i> , нм	ρ _e	σ_z , hm	χ^2
25	1.6	0.80	0.35	1.2
350	1.5	0.94	0.27	1.4
После отжига	1.5	0.91	0.29	1.0

Примечание: d – толщина приповерхностного слоя, ρ_e – электронная плотность приповерхностного слоя относительно подложки, σ_z – шероховатость приповерхностного слоя.

цию кривой при промежуточных температурах. Проводилась очистка образца в ультразвуковой ванне, далее осуществлялся непрерывный нагрев до 350°С без промежуточных стадий. Время нагрева составляло 1.5 ч, выдерживание при 350°С перед регистрацией рефлектометрической кривой — 5 мин. При обработке экспериментальных данных (табл. 3) также была применена бислойная модель (подложка/приповерхностный слой).

Данные рентгеновской рефлектометрии показывают аналогичный характер изменения шероховатости и плотности приповерхностного слоя образца при многостадийном и одностадийном отжиге до 350°С. На профиле электронной плотности проявляется "ступенька", отражающая приповерхностный слой толщиной 1.5 нм. После охлаждения образца шероховатость увеличилась на 0.02 нм, как в случае ступенчатого отжига (табл. 2). В дальнейших исследованиях образцы подвергались одностадийному отжигу.

Одностадийный вакуумный отжиг после очистки в ультразвуковой ванне и травления

С целью удаления приповерхностного нарушенного слоя и испарения летучих загрязнений осуществляли травление поверхности, промывку дистиллятом и последующий отжиг при 350°С. Характерная толщина выявленного при отжиге нарушенного приповерхностного слоя составляет около 1.5 нм (табл. 2, 3). Исходя из толщины нарушенного слоя и концентрации раствора травителя (скорость травления ≈ 1 нм/с) были подобраны времена травления – 2, 4, 6 и 12 с.

После травления регистрировали рефектометрическую кривую при комнатной температуре. Наличие осцилляций на кривых (рис. 3а, 3б) свидетельствует о формировании на поверхности подложек слоя толщиной около 1 нм, который может быть обусловлен остатками как нарушенного приповерхностного слоя, так и травителя после промывки поверхности подложки дистиллятом. Поэтому при обработке данных образцов после травления, но до отжига использовали модель подложка/двухкомпонентный слой. В табл. 4 представлены параметры модели слоя на поверхности подложек после травления с разным временем выдерживания по данным рентгеновской рефлектометрии, полученным при комнатной температуре. Поскольку такой слой имеет сложную структуру, при увеличении времени травления от 2 до 4 с сначала уменьшается его толщина за счет компонента, соответствующего остаткам нарушенного слоя подложки, что сопровождается уменьшением шероховатости. При дальнейшем увеличении времени травления от 4 до 12 с на-



Рис. 2. Результаты исследований при вакуумном отжиге до 350°С после промывки в ультразвуковой ванне: а, в – кривые рентгеновской рефлектометрии; б, г – соответствующие им профили электронной плотности по глубине образца без промывки (*I*), с промывкой (*2*) при комнатной температуре в вакуумной камере, при нагреве до 300 (*I*), 350°С (*II*), после охлаждения (*III*). Для наглядности кривые рентгеновской рефлектометрии нормированы на q_z^4 . Точки – эксперимент, линии – расчет.

блюдается увеличение толщины слоя за счет присутствия остатков травителя.

В дальнейшем образцы были подвергнуты отжигу при 350°С (время нагрева 1.5 ч, выдержива-

Таблица 4. Параметры при 25°С модели слоя на поверхности подложки после травления

Время травления, с	<i>d</i> , нм	ρ _e	σ _{<i>z</i>} , нм	χ^2
2	1.2	0.57	0.60	1.3
4	0.7	0.77	0.42	1.4
6	0.9	0.50	0.31	1.2
12	1.1	0.73	0.38	2.2

Примечание: d – толщина слоя, ρ_e – электронная плотность слоя относительно подложки, σ_z – шероховатость приповерхностного слоя.

ние при температуре 350°С в течение 5 мин) и последующему охлаждению до комнатной температуры (25°C) с напуском воздуха в термовакуумную ячейку. Экспериментальные рефлектометрические кривые (рис. 3в, 3г) хорошо описываются упрощенной моделью - подложкой без дополнительных подслоев, что говорит о том, что нарушенный слой был удален путем травления, а слой из остатков травителя испарился после отжига. В табл. 5 приведены значения среднеквадратичной шероховатости подложек после травления, отжига при 350°С и последующего охлаждения. После отжига шероховатость поверхности образцов, протравленных в течение 2 и 4 с, уменьшается, что можно объяснить испарением остатков водного раствора травителя. У образцов со време-



Рис. 3. Результаты исследований при травлении и последующем вакуумном отжиге до 350° С: а, в – кривые рентгеновской рефлектометрии; б, г – соответствующие им профили электронной плотности по глубине образцов после травления в течение 2 (*I*, *I*), 4 (*2*, *II*), 6 (*3*, *III*) и 12 с (*4*, *IV*), полученные при комнатной температуре (*I*–*4*) и после нагрева и охлаждения до комнатной температуры (*I*–*IV*). Для наглядности кривые рентгеновской рефлектометрии нормированы на q_{z}^{4} . Точки – эксперимент, линии – расчет.

нем травления 6 и 12 с шероховатость увеличивается, что, возможно, связано с удалением слоя толщиной больше 1.5 нм и образованием пустот вследствие неоднородности травления поверхности кремния.

Таблица 5. Среднеквадратичная шероховатость подложек (σ_z) после травления, отжига при 350°С и последующего охлаждения

Время травления, с	σ _{<i>z</i>} , нм	χ^2
2	0.54	2.7
4	0.42	1.8
6	0.45	2.9
12	0.56	4.1

Данные рентгеновской рефлектометрии показывают, что оптимальным временем травления изученных образцов является 4 с — наблюдается наименьшая шероховатость подложки и наиболее резкая граница раздела (рис. 3а, 3б, табл. 5). В результате после травления и отжига удается получить очищенную от примесных и органических загрязнений подложку с шероховатостью 0.42 нм и удалить приповерхностный слой, наблюдаемый в образцах кремниевых пластин до травления (рис. 3в, 3г, табл. 5). Стоит отметить, что электронная плотность подложек после травления в течение 2 и 12 с и отжиге при 350°С заметно меньше, чем при длительности травления 4 и 6 с. И профиль электронной плотности имеет более "размытые" границы раздела в первом случае по сравнению со вторым.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено исследование влияния вакуумного отжига, очистки в ультразвуковой ванне и травления поверхности кремниевых подложек на структуру приповерхностного слоя методом рентгеновской рефлектометрии. Показано, что предварительная очистка в ультразвуковой ванне без последующего отжига удаляет легкорастворимые в этаноле органические загрязнения, но увеличивает шероховатость приповерхностного слоя подложки на 0.05 нм. Отжиг при температуре 150°С выпаривает водную составляющую приповерхностного слоя и позволяет получить поверхность подложки с шероховатостью 0.28 нм. Отжиг при температуре 350°С дополнительно очищает поверхность от более тяжелых (преимущественно органических) загрязнений и позволяет выявить приповерхностный нарушенный слой толщиной 1.5 нм с шероховатостью 0.3 нм.

Применение обработки поверхности кремниевых пластин в виде травления со скоростью 1 нм/с в течение 4 с и последующего отжига при 350°С позволяет получить очищенную подложку без приповерхностного слоя с шероховатостью 0.42 нм.

Кремниевые подложки с модифицированной вышеуказанным образом поверхностью могут быть использованы при нанесении и изучении органических и гибридных планарных наносистем (в том числе слабо рассеивающих рентгеновское излучение), что позволит повысить точность определения параметров их слоистой структуры и исследовать влияние поверхности подложки на формирование тонких пленок.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках Государственного задания ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН с использованием оборудования ЦКП (проект RFMEFI62119X0035) в части подготовки образцов и реализации экспериментов, а также при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-29-12043 мк) в части развития вычислительных методов анализа рентгеновских данных.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Morita M., Ohmi T., Hasegawa E., Kawakami M., Ohwada M. // J. Appl. Phys. 1990. V. 68. P. 1272.
- 2. *Bauza D.* // Handbook of Surfaces and Interfaces of Materials, Imprint: Academic Press, 2001. P. 115.

- 3. *Wallace W.E., Wu W.L., Carpio R.A.* // Thin Solid Films 1996. V. 280. P. 37.
- Teichert C., MacKay J.F., Savage D.E., Lagally M.G., Brohl M., Wagner P. // Appl. Phys. Lett. 1995. V. 66. P. 2346. https://doi.org/10.1063/1.113978
- Sinha S.K. // Current Opinion Solid State Mater. Sci. 1996. V. 1. Iss. 5. P. 645. https://doi.org/10.1016/S1359-0286(96)80046-5
- Благов А.Е., Васильев А.Л., Голубева А.С., Иванов И.А., Кондратьев О.А., Писаревский Ю.В., Пресняков М.Ю., Просеков П.А., Серегин А.Ю. // Кристаллография. 2014. Т. 59. № 3. С. 356. https://doi.org/10.7868/S0023476114030059
- Благов А.Е., Галиев Г.Б., Имамов Р.М., Климов Е.А., Кондратьев О.А., Писаревский Ю.В., Просеков П.А., Пушкарев С.С., Серегин А.Ю., Ковальчук М.В. // Кристаллография. 2017. Т. 62. № 3. С. 355. https://doi.org/10.7868/S002347611703002X
- Ковальчук М.В., Бойкова А.С., Дьякова Ю.А., Марченкова М.А., Ополченцев А.М., Писаревский Ю.В., Просеков П.А., Серегин А.Ю. // Кристаллография. 2017. Т. 62. № 4. С. 650. https://doi.org/10.7868/S0023476117040129
- Благов А.Е., Дьякова Ю.А., Ковальчук М.В., Кон В.Г., Марченкова М.А., Писаревский Ю.В., Просеков П.А. // Кристаллография. 2016. Т. 61. № 3. С. 366. https://doi.org/10.7868/S0023476116030048
- Alekseev A., Ihalainen P., Ivanov A., Domnin I., Rosqvist E., Lemmetyinen H., Vuorimaa-Laukkanen E., Peltonen J., Vyaz'min S. // Thin Solid Films. 2018. V. 645. P. 108. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2017.10.018
- Бойкова А.С., Дьякова Ю.А., Ильина К.Б., Марченкова М.А., Серегин А.Ю., Просеков П.А., Волковский Ю.А., Писаревский Ю.В., Ковальчук М.В. // Кристаллография. 2018. Т. 63. № 5. С. 703.
- Фоломешкин М.С., Бойкова А.С., Волковский Ю.А., Марченкова М.А., Просеков П.А., Серегин А.Ю. // Кристаллография. 2020. Т. 65. № 6. С. 851.
- Kovalchuk M.V., Boikova A.S., Dyakova Yu.A., Ilina K.B., Konarev P.V., Marchenkova M.A., Pisarevskiy Yu.V., Prosekov P.A., Rogachev A.V., Seregin A.Yu. // Thin Solid Films. 2019. V. 677. P. 13.
- Hou Y., Jaffrezic-Renault N., Martelet C., Tlili C., Zhang A., Pernollet J.-C., Briand L., Gomila G., Errachid A., Samitier J., Salvagnac L., Torbiéro B., Temple-Boyer P. // Langmuir. 2005. V. 21. Iss. 9. P. 4058. https://doi.org/10.1021/la0471801
- Kern W. // J. Electrochem. Soc. 1990. V. 137. Iss. 6. P. 1887.
- 16. http://www.telstv.ru/?page=ru_silicon_wafers.
- 17. Parratt L.G. // Phys. Rev. 1954. V. 95. Iss. 2. P. 359.
- Marquardt D.W. // J. Soc. Industr. Appl. Math. 1963. V. 11. Iss. 2. P. 431.

X-Ray Reflectometry Study of the State of the Surface Layer of Polished Silicon Substrates Depending on the Methods of Their Cleaning

Yu. A. Volkovsky^{1, 2, *}, A. Yu. Seregin^{1, 2}, M. S. Folomeshkin^{1, 2}, P. A. Prosekov^{1, 2}, M. D. Pavlyuk¹, Yu. V. Pisarevsky^{1, 2}, A. E. Blagov^{1, 2}, and M. V. Kovalchuk^{1, 2, 3}

¹Institute of Crvstallography FSRC "Crvstallography and Photonics" RAS, Moscow, 119333 Russia

²National Research Center "Kurchatov Institute", Moscow, 123182 Russia

³Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, 199034 Russia *e-mail: irlandez08@vandex.ru

The state of the surface layer of polished silicon substrates and the effect of surface cleaning procedures, such as washing in an ultrasonic bath, etching, and vacuum annealing, was studied. The X-ray reflectivity technique was used to determine the root-mean-square roughness, thickness, and density of the damaged nearsurface layer. It was shown that the substrates had a surface damaged layer 1.5 nm thick, which was most pronounced after annealing at 350°C. Based on the etching procedures and subsequent vacuum annealing, an approach is proposed for cleaning the surface from contaminants, a damaged layer and obtaining substrates with a root-mean-square roughness $\sigma_z = 0.42$ nm. This approach can be used, in particular, for the deposition of thin organic films.

Keywords: X-ray reflectivity, roughness, silicon substrate, surface, annealing, damaged layer.

УДК 51-37:535-34

ПОИСК АНАЛИТИЧЕСКИХ ЗАВИСИМОСТЕЙ МЕЖДУ ДЕСКРИПТОРАМИ СПЕКТРОВ РЕНТГЕНОВСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ И ЛОКАЛЬНОЙ АТОМНОЙ СТРУКТУРОЙ ВЕЩЕСТВА НА ОСНОВЕ МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ

© 2021 г. С. А. Гуда^{*a*, *b*}, А. С. Алгасов^{*b*}, А. А. Гуда^{*a*, *}, А. Мартини^{*a*}, А. Н. Кравцова^{*a*}, А. Л. Бугаев^{*a*}, Л. В. Гуда^{*a*}, А. В. Солдатов^{*a*}

^а Международный исследовательский институт интеллектуальных материалов, Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, 344090 Россия ^bИнститут математики, механики и компьютерных наук им. И.И. Воровича, Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, 344090 Россия *e-mail: guda@sfedu.ru Поступила в редакцию 19.01.2021 г. После доработки 18.02.2021 г. Принята к публикации 25.02.2021 г.

Разработана новая методика количественного анализа ближней области спектров рентгеновского поглощения, основанная на выделении дескрипторов спектра и машинном обучении. Использование дескрипторов (положение края, интенсивности и кривизна минимумов и максимумов, тангенс угла наклона края поглощения) позволяет решить проблему систематических отличий между теоретическими расчетами и экспериментальными данными, уменьшить размерность задачи и тем самым улучшить точность работы алгоритмов машинного обучения. Были получены аналитические зависимости между дескрипторами спектра и параметрами локальной атомной структуры вещества, которые расширяют область применимости эмпирического правила Натоли и анализа химического сдвига спектров на произвольные классы химических соединений.

Ключевые слова: дескрипторы спектра, машинное обучение, правило Натоли, спектроскопия рентгеновского поглощения.

DOI: 10.31857/S1028096021090053

ВВЕДЕНИЕ

Спектроскопия рентгеновского поглощения является эффективным методом исследования локальной атомной и электронной структуры вокруг поглощающего атома [1, 2]. Область энергии падающих фотонов в диапазоне 200 эВ за краем поглощения содержит информацию о дескрипторах структуры – расстояниях в первой координационной сфере, углах связи, типе ближайших соседей, степени окисления. Дескрипторы структуры влияют на дескрипторы спектра – положение края поглощения, высоту белой линии, положение минимумов и максимумов, расщепление пиков. Специалист в области спектроскопии может легко отличить спектр поглощения оксидов 3d-и 4*d*-металлов по их форме, а также увидеть характерные особенности плотноупакованных решеток металлов. На этапе становления теоретических моделей расчета спектров поглощения было открыто полуэмпирическое правило Натоли [3]. связывающее положения максимумов в спектре поглощения с межатомными расстояниями. Правило химического сдвига, наоборот, связывает степень окисления атома металла со сдвигом края поглощения [4].

В последние несколько лет активное развитие получили алгоритмы машинного обучения для количественного спектрального анализа. Так, авторы [5] использовали модель случайного леса, натренированную на всех точках спектра, для классификации симметрии локального окружения атомов 3*d*-металла. Сверточная нейронная сеть была применена для оценки координационных чисел в первой координационной сфере атомов меди кластеров оксидов меди [6] и для предсказания первых трех координационных чисел платины платиновых наночастиц с целью определения их формы и размера [7]. Глубокая нейронная сеть может предсказывать функции радиального распределения атомов по спектру рентгеновского поглощения и, наоборот, спектр по заданным дескрипторам структуры [8]. Для оптимизации работы алгоритмов машинного обучения уменьша-



Рис. 1. Кластер $Fe(SiO_4)_N$ для N = 4 и варьируемые структурные параметры, используемые для расчета обучающей выборки.

ется размерность подаваемых на вход данных. Например, по 3N атомным координатам для Nатомов может быть построена кулоновская матрица, а также рассчитаны обобщенные функции радиального или углового распределения, учитывающие массы атомов [9, 10]. С помошью анализа основных компонент и величины нормы структурные параметры могут быть отсортированы по их влиянию на форму спектров поглощения XANES [11]. Сотни значений коэффициента поглощения, измеренные с малым шагом по энергии, в одном спектре можно сократить до нескольких дескрипторов. Такой подход часто применяется для анализа предкраевой области спектров. Рассчитывают центр масс предкрая и его площадь после вычитания фона, которые исследовали в [12] для анализа степени окисления и координационных чисел. Авторы [13] продемонстрировали, что проекции на главные компоненты обучающей выборки теоретических спектров могут быть использованы для классификации четырех-, пяти- и шестикоординированного окружения атома 3*d*-металла, а также типа функциональных групп для легких атомов [14]. Недавно в [15] было продемонстрировано построение дескрипторов на основе аппроксимации участков спектра с помощью полиномов разного порядка.

Целью настоящей работы было расширение методики вычисления дескрипторов спектров для тренировки алгоритмов машинного обучения и последующего получения аналитических зависимостей между дескрипторами спектра и структурными параметрами.

МЕТОДЫ

Спектры рентгеновского поглощения рассчитывали в рамках метода конечных разностей и полного потенциала [16], реализованного в программном обеспечении FDMNES [17]. Волновую функцию фотоэлектрона вычисляли на трехмерной сетке точек в сфере радиусом 6 Å вокруг поглощающего атома. Расстояние между точками сетки составляло 0.25 Å. Для учета конечного времени жизни фотоэлектрона теоретические спектры были обработаны с помощью операции свертки для уширения линий. Зависимость ширины ядра лоренциана для свертки аппроксимировали с помощью функции арктангенса.

На рис. 1 показан пример четырехкоординированного кластера для расчета спектра рентгеновского поглощения за К-краем железа (центральный атом). Моделирование проводили для структур силикатов $Fe(SiO_4)_N$ с координационными числами (КЧ) N = 2-6. Для каждого КЧ варьировали межатомные расстояния d_1 , d_2 в пределах 1.8–2.2 Å и углы связи О–Fe–O α , β в интервале 70°-110°. В пространстве структурных параметров точки для расчета спектров выбирали методом улучшенного латинского гиперкуба (IHS) в количестве 700 штук. Таким образом, для всех КЧ были рассчитаны 3500 спектров рентгеновского поглощения, которые использовали для тренировки алгоритма машинного обучения на основе радиальных базисных функций с линейным ядром. Таким образом, в терминах области машинного обучения, набор рассчитанных спектров составлял обучающую выборку.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рассчитанные спектры для КЧ = 4 показаны на рис. 2. Изменение межатомных расстояний приводит как к сдвигу края поглощения, так и к изменению положений минимумов и максимумов в спектре. Как правило, теоретический спектр XANES содержит около 100 энергетических точек. Распространенным подходом к повышению эффективности алгоритмов машинного обучения является уменьшение размерности такого объекта путем извлечения только информативных особенностей, т.е. соответствующих спектральных дескрипторов [15]. На рис. 3 показан набор дескрипторов, рассчитанный для каждого отдельного спектра: положение края поглощения. положение и интенсивность основного максимума, положение и интенсивность главного минимума, кривизна минимумов и максимумов. Для оценки положения края поглощения использована аппроксимация всего спектра функцией arctg, параметры арктангенсоиды тоже использованы в качестве дескрипторов - положение центра арктангенсоиды и тангенса угла наклона в



Рис. 2. Теоретические спектры XANES, рассчитанные в рамках метода конечных разностей за K-краем Fe для кластера Fe(SiO₄)₄.

центре. Для устойчивого вычисления дескрипторов была проведена дополнительная "размазка" спектров поглощения на величину 5 эВ перед расчетом кривизны и подгонки арктангенсоидой.

В начале 80-х годов прошлого столетия Натоли сформулировал эмпирическое правило [3], которое устанавливает зависимость между положениями пиков в спектре XANES и межатомными расстояниями для структур с аналогичной симметрией. Данное правило применимо, например, к металлам, кристаллические решетки которых относятся к одной и той же пространственной группе (например, ОЦК Nb и Mo) или к структурам, которые претерпевают объемное расширение, например, палладий при поглощении водорода [1, 18, 19]. В [20] показан другой пример эмпирического анализа спектров рентгеновского поглощения. Авторы вывели аналитическую зависимость между положениями максимумов в спектрах поглощения за L₃-краем уранильных комплексов и расстояниями между ураном и атомами кислорода в первой координационной сфере. Рассмотренные примеры основаны на ограниченном количестве дескрипторов спектра и не могут быть распространены на большее количество структурных параметров. Остается открытым вопрос и об области применимости методики для других комплексов металлов. В настоящей работе описана методология получения аналитических связей между любым набором спектральных дескрипторов и структурных параметров с использованием алгоритма машинного обучения. В общем случае аналитическая зависимость между известными параметрами x1...xn и целевой переменной у определяется с помощью линейной регрессии:



Рис. 3. Набор используемых дескрипторов для анализа XANES FeK-края кластера Fe $(SiO_4)_4$. Точками отмечены участки спектра, в которых производится вычисление дескрипторов.

$$y = a_1 x_1 + a_2 x_2 + \dots + a_n x_n. \tag{1}$$

Более сложные зависимости основаны на многочленах более высокого порядка с перекрестным произведением параметров $x_1...x_n$. Нас интересуют простые аналитические решения с хорошим качеством аппроксимации. Целевым критерием в данном случае выступает отсутствие больших коэффициентов а; и минимально возможное количество ненулевых коэффициентов. Для задачи целочисленных отношений такая оптимизация достигается применением специальных алгоритмов ортогонализации (например, [21] или [22]). В случае с рациональными коэффициентами используем свойства алгоритма эластичной сети [23] в сочетании с полуэмпирическими рассуждениями. Для построения аналитических зависимостей ограничимся полиномом второй степени с параметрами x₁...x_n и их попарными произведениями:

$$y = \sum_{i=1}^{n} a_i x_i + \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{n} a_{ij} x_i x_j.$$
 (2)

На первом шаге была проведена нормировка значений всех дескрипторов, с тем чтобы среднее значение по выборке было равно нулю, а стандартные отклонения значений для всех наборов дескрипторов были одинаковыми. Только при таком условии можно сравнивать между собой величины с разной размерностью, например, положение краев поглощения и кривизну минимумов и максимумов. Для аппроксимации был использован метод эластичной сети, который включает алгоритм LASSO [24] и гребневую регрессию. В случае группы сильно коррелированных переменных алгоритм LASSO имеет тенденцию выбирать одну переменную из группы и игнорировать

N⁰	Дескриптор	Качество аппроксимации									
	Дескрипторы структуры										
1	КЧ (N)	0.59Edge _E - 0.56 Max _{curv}	0.85								
2		0.58Edge _E - 0.43 Max _{curv} + 0.22 Max _{int}	0.88								
3	Среднее расстояние	$-0.77(\operatorname{Min}_{E} - \operatorname{Max}_{E}) - 0.40\operatorname{Max}_{\operatorname{curv}}$	0.88								
4	Fe–O, (Dist)	$-0.29 \mathrm{Max}_E + 0.54 \mathrm{Edge}_E - 0.94 \mathrm{Min}_E$	0.93								
5	Стандартное отклонение	+0.99Edge _E - 0.19 Edge _{slope} - 1.12 Max _{curv} - 0.42 Max _E +	0.66								
3	Dist от среднего (Dev)	$+ 0.38 Max_{int} - 0.94 Max - Min_{slope} + 0.37 Min_{curv} + 1.49 Min_{int}$									
		Дескрипторы спектра									
1	Edge _{slope}	$-0.26N + 0.36N^2 + 0.80$ Dist -0.36	0.84								
2	Max _{curv}	-0.51Dist $-0.69N$	0.78								
3		-0.82N - 0.55Dist + 0.35Dev	0.88								
4	Min _E	0.34N - 0.90Dist	0.89								
5	Min _{int}	-0.96N + 0.63Dev	0.84								

Таблица 1. Аналитические отношения между дескрипторами спектров и структурными параметрами соединений некристаллических силикатов железа (за оценку качества аппроксимации выбран параметр *R*² score)

Примечание. Обозначение "Dist" используется для среднего расстояния Fe–O в первой координационной оболочке. "Dev" используется для стандартного отклонения расстояний Fe–O от среднего, параметр, который измеряет беспорядок в первой координационной сфере. Edge_E – положение края поглощения, Edge_{slope} – тангенс угла наклона края поглощения, Max_{curv} – кривизна спектра в точке основного максимума, Min_E – энергия основного минимума, Min_{int} – интенсивность спектра в точке минимума. Перед построением аналитических зависимостей дескрипторы обучающей выборки были нормированы по нулевому среднему и единичному стандартному отклонению.

другие, т.е. осуществляется рациональный выбор особенностей. Если линейная формула, возвращаемая эластичной сетью, слишком сложна, можно попытаться упростить ее за счет точности модели. Для этого сортируем коэффициенты (*w_i*, w_{ii}), возвращаемые алгоритмом эластичной сети, по их абсолютным значениям и пытаемся построить линейную модель на основе подмножеств функций с наибольшими абсолютными коэффициентами. Анализ проводился для подмножеств каждого размера: 1, 2, 3, ..., и для всех них оценивалась величина качества аппроксимации. В табл. 1 представлены выбранные аналитические соотношения между дескрипторами спектров и структурными параметрами некристаллических соединений силикатов железа.

Аналитические соотношения между дескрипторами могут быть получены для любого количества спектральных характеристик и структурных параметров. Хотя в целом алгоритмы машинного обучения работают как черный ящик, в таблице дана наглядная интерпретация лучших комбинаций дескрипторов. Так, качество предсказания до 93% может быть достигнуто для межатомных расстояний, если учитывать энергетические положения края, первого максимума и минимума. Важно отметить, что, в отличие от эмпирического правила Натоли, оценка точности, приводимая в настоящей работе, распространяется на все структуры с KY = 2-6 и большими вариациями структурным параметров.

Интенсивность основного максимума изменяется вместе с сокращением длины связей Fe–O, поэтому данный дескриптор может помочь различить сдвиги, связанные со степенью окисления или изменениями объема. Формулы для KЧ зависят от кривизны главного максимума, что согласуется с общим поведением EXAFS-колебаний, амплитуда которых пропорциональна KЧ. Как показывают зависимости в таблице, для надежной оценки KЧ следует использовать и положение края поглощения.

Также было смоделировано изменение степени окисления атома железа путем применения энергетического сдвига к каждому спектру выборки. Для классификации спектров по зарядовому состоянию первоочередное значение играет положение края поглощения. Однако использование только одного этого дескриптора обеспечивает точность предсказания хуже 60%. Химический сдвиг всего спектра может быть неверно истолкован из-за сдвига края при изменении расстояний. Этот эффект частично компенсируется при учете дескриптора интенсивности главного максимума (Мах_{int}), который в совокупности с положением края поглощения приводит к правильной классификации в 75% случаев. Дальнейшее повышение точности предсказания возможно при применении ограничений на диапазон возможных расстояний в структурах Fe²⁺ и Fe³⁺.

Вторая часть таблицы (дескрипторы спектра) отражает обратную зависимость особенностей спектра XANES, если рассматривать геометрические параметры. Так, тангенс угла наклона края поглощения зависит от средних расстояний и координационного числа. Кривизна белой линии коррелирует с беспорядком в первой координационной сфере железа (Dev). Больший разброс расстояний приводит к уширению главного максимума. Положение первого минимума (Min_F) – довольно важная характеристика в спектре, хотя его реже анализируют по сравнению с положениями максимумов. Эта особенность почти на 90% обусловлена КЧ и расстоянием Fe-O. Его интенсивность определяется КЧ и разбросом длин связей в первой координационной сфере.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе рассмотрен новый подход количественного анализа спектров рентгеновского поглошения с помошью алгоритмов машинного обучения. Для функции $\mu(E)$ выделены ключевые особенности, а именно энергетическое положение края, минимумов, максимумов, интенсивность главного максимума и минимума, кривизна функции в экстремумах, угол наклона края поглощения. С помощью алгоритма радиальных базисных функций были выбраны такие комбинации дескрипторов, которые обеспечивают наилучшую точность предсказания структурных параметров вокруг поглощающего атома. Обычно алгоритм машинного обучения работает для исследователей как "черный ящик". Показана работа универсального метода для построения аналитических соотношений между дескрипторами спектра и структурными параметрами, такими как координационные числа, межатомные расстояния, степень окисления и стандартные отклонения межатомных расстояний.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации молодых российских ученых (грант № МК-2730.2019.2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

 Bugaev A.L., Guda A.A., Lomachenko K.A., Srabionyan V.V., Bugaev L.A., Soldatov A.V., C. Lamberti, Dmitriev V.P., van Bokhoven J.A. // J. Phys. Chem. C. 2014. V. 118. P. 10416. https://doi.org/10.1021/jp500734p

- 2. *Van Bokhoven J.A., Lamberti C.* X-ray Absorption and X-Ray Emission Spectroscopy: Theory and Applications. John Wiley & Sons, 2016.
- 3. *Natoli C.R.* Distance Dependence of Continuum and Bound State of Excitonic Resonances in X-Ray Absorption Near Edge Structure (XANES), in EXAFS and Near Edge Structure III / Ed. Hodgson K.O., Hedman B., Penner-Hahn J.E. Berlin: Springer, 1984. Springer Proc. Phys. V. 2. P. 38–42.
- García J., Subías G., Blasco J. XAS Studies on Mixed Valence Oxides, in X-Ray Absorption and X-Ray Emission Spectroscopy: Theory and Applications / Ed. van Bokhoven J.A., Lamberti C. Chichester: John Wiley & Sons, 2016. P. 459–484.
- Zheng C., Chen C., Chen Y., Ong S.P. // Patterns. 2020. V. 1. 100013. https://doi.org/10.1016/j.patter.2020.100013
- Liu Y., Marcella N., Timoshenko J., Halder A., Yang B., Kolipaka L., Pellin M.J., Seifert S., Vajda S., Liu P., Frenkel A.I. // J. Chem. Phys. 2019. V. 151. 164201. https://doi.org/10.1063/1.5126597
- Timoshenko J., Lu D.Y., Lin Y.W., Frenkel A.I. // J. Phys. Chem. Lett. 2017. V. 8. P. 5091. https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.7b02364
- 8. *Rankine C.D., Madkhali M.M.M., Penfold T.J.* // The J. Physical Chemistry A. 2020. V. 124. P. 4263. https://doi.org/10.1021/acs.jpca.0c03723
- Martini A., Guda S.A., Guda A.A., Smolentsev G., Algasov A., Usoltsev O., Soldatov M.A., Bugaev A., Rusalev Y., Lamberti C., Soldatov A.V. // Comput. Phys. Commun. 2019. V. 250. P. 107064. https://doi.org/10.1016/j.cpc.2019.107064
- Schmidt J., Marques M.R.G., Botti S., Marques M.A.L. // npj Comput. Mater. 2019. V. 5. P. 83. https://doi.org/10.1038/s41524-019-0221-0
- Trejo O., Dadlani A.L., De La Paz F., Acharya S., Kravec R., Nordlund D., Sarangi R., Prinz F.B., Torgersen J., Dasgupta N.P. // Chem. Mater. 2019. V. 31. P. 8937. https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b03025
- Wilke M., Farges F., Petit P.E., Brown G.E., Martin F. // Am. Mineral. 2001. V. 86. P. 714. https://doi.org/10.2138/am-2001-5-612
- Carbone M.R., Yoo S., Topsakal M., Lu D.Y. // Phys. Rev. Mater. 2019. V. 3. P. 033604. https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.3.033604
- 14. Carbone M.R., Topsakal M., Lu D.Y., Yoo S. // Phys. Rev. Lett. 2020. V. 124. P. 156401. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.124.156401
- Torrisi S.B., Carbone M.R., Rohr B.A., Montoya J.H., Ha Y., Yano J., Suram S.K., Hung L. // npj Comput. Mater. 2020. V. 6. P. 109. https://doi.org/10.1038/s41524-020-00376-6
- Joly Y. // Phys. Rev. B. 2001. V. 63. P. 125120. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.63.125120
- Guda S.A., Guda A.A., Soldatov M.A., Lomachenko K.A., Bugaev A.L., Lamberti C., Gawelda W., Bressler C., Smolentsev G., Soldatov A.V., Joly Y. // J. Chem. Theory Comput. 2015. V. 11. P. 4512. https://doi.org/10.1021/acs.jctc.5b00327
- 18. Bugaev A.L., Srabionyan V.V., Soldatov A.V., Bugaev L.A., van Bokhoven J.A. // J. Phys.: Conf. Ser. 2013. V. 430.

P. 012028.

https://doi.org/10.1088/1742-6596/430/1/012028

 Bugaev A.L., Guda A.A., Lomachenko K.A., Lazzarini A., Srabionyan V.V., Vitillo J.G., Piovano A., Groppo E., Bugaev L.A., Soldatov A.V., Dmitriev V.P., Pellegrini R., van Bokhoven J.A., Lamberi C. // J. Phys.: Conf. Ser. 2016. V. 712. P. 012032.

https://doi.org/10.1088/1742-6596/712/1/012032

- Zhang L.J., Zhou J., Zhang J.Y., Su J., Zhang S., Chen N., Jia Y.P., Li J., Wang Y., Wang J.Q. // J. Synchr. Rad. 2016. V. 23. P. 758. https://doi.org/10.1107/S1600577516001910
- 21. Bailey D.H. // Comput. Sci. Eng. 2000. V. 2. P. 24. https://doi.org/10.1109/5992.814653
- 22. Bailey D.H., Borwein J., Calkin N., Luke R., Girgensohn R., Moll V. Experimental Mathematics in Action. CRC Press, 2007.
- Zou H., Hastie T. // J. Royal Stat. Soc. B. 2005. V. 67. P. 301. https://doi.org/10.1111/J.1467-9868.2005.00503.X
- 24. *Tibshirani R.* // J. Royal Stat. Soc. B. 1996. V. 58. P. 267. https://doi.org/10.1111/j.2517-6161.1996.tb02080.x

Search for Analytical Relationships between Descriptors of X-Ray Absorption Spectra and Local Atomic Structure Evaluated with Machine Learning Algorithms

S. A. Guda^{1, 2}, A. S. Algasov^{1, 2}, A. A. Guda^{1, *}, A. Martini¹, A. N. Kravtsova¹, A. L. Bugaev¹, L. V. Guda¹, and A. V. Soldatov¹

¹The Smart Materials Research Institute, Southern Federal University, Rostov-on-Don, 344090 Russia ²Institute of Mathematics, Mechanics and Computer Science, Southern Federal University, Rostov-on-Don, 344090 Russia *e-mail: guda@sfedu.ru

A new method has been developed for quantitative analysis of the near region of X-ray absorption spectra, based on the evaluation of the descriptors of the spectrum and machine learning algorithms. The use of descriptors (position of the edge, intensity and curvature of the minima and maxima, tangent of the slope of the absorption edge) allows solving the problem of systematic differences between theoretical calculations and experimental data, reducing the dimension of the problem and thereby improving the accuracy of machine learning algorithms. Analytical relationships were obtained between the spectrum descriptors and the parameters of the local atomic structure, which extend the range of applicability of the Natoli empirical rule and the chemical shift rule to arbitrary classes of chemical compounds.

Keywords: descriptors of spectrum, machine learning, Natoli rule, X-ray absorption spectroscopy.

УДК 66.081.63

ТЕРМИЧЕСКИЕ И РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ В АКТИВНОМ СЛОЕ УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИОННЫХ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНОВЫХ МЕМБРАН

© 2021 г. С. И. Лазарев^{*a*, *}, Ю. М. Головин^{*a*}, Д. А. Родионов^{*a*, **}, О. А. Абоносимов^{*a*}, А. Ю. Селиванов^{*a*}

^аТамбовский государственный технический университет, Тамбов, 392000 Россия *e-mail: sergey.lazarev.1962@mail.ru **e-mail: dimok-407@mail.ru Поступила в редакцию 12.01.2021 г. После доработки 22.02.2021 г.

Принята к публикации 25.02.2021 г.

Представлен аналитический обзор по исследованию структурных изменений в мембранах. Методом термогравиметрии исследованы ультрафильтрационные пленки политетрафторэтиленовых мембран в температурном интервале от 30 до 500°С. Проведен анализ термических данных, который указывает на то, что в диапазоне температур от $100-215^{\circ}$ C происходит первая стадия деструкции, где величина потерянной массы для воздушносухого образца составляет 33%, а для водонасыщенного образца потеря массы составляет 10%, что в три раза меньше, чем у первого образца. Для рабочего образца наблюдается медленный процесс изменения массы в широком интервале температур от 100 до 410°C, что при общей потере массы составляет порядка около 9%. Вторая стадия деструкции происходит в интервале температур от 410 до 500°C с потерей массы для воздушносухого образца на 61% и для водонасыщенного образца на 85%, а рабочий образец при этом теряет 86% массы. Данные по рентгеноструктурному анализу позволяют сделать вывод, что воздействие воды и трансмембранного давления приводит к существенному изменению морфологии молекул полимера на надмолекулярном уровне. Если для воздушносухого образца политетрафторэтиленовой ультрафильтрационной мембраны наблюдается диффузный характер рефлекса с максимумом при 20 = 12°, то для водонасыщенного образца проявляется интенсивный пик дифракции при $2\theta = 17^{\circ}$ на фоне аморфного гало. Для рабочего образца рефлекс отличается компактной структурой с резким несимметричным пиком при $2\theta = 13.8^{\circ}$. Взаимодополняющими методами термогравиметрии, дифференциально-сканирующей калориметрии, рентгеноструктурным анализом и гравиметрии установлено, что конформационные изменения молекул в матрице политетрафторэтиленовой мембраны происходят в результате отрыва боковых мономеров или олигомеров и их сублимации из объема пленки под влиянием трансмембранного давления и взаимодействия молекул воды.

Ключевые слова: термогравиметрия, дифференциально-сканирующая калориметрия, рентгеноструктурный анализ, политетрафторэтиленовая мембрана, деструкция, активный слой, олигомеры, мономеры, гравиметрия.

DOI: 10.31857/S1028096021090089

введение

При разделении технологических растворов и сточных вод баромембранными и электромембранными методами наиболее важным является исследование системы "мембранная пленка раствор" (особенно их структурных характеристик) при изменяющейся температуре раствора и ряда других параметров процесса. В работе [1] методами рентгеновского рассеяния и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) установлено, что с повышением температуры отжига в пленках жесткоэластических образцов полипропилена увеличивается толщина ламелей, что сопровождается ростом температуры и энтальпии плавления. Показано, что при повышении температуры отжига возрастает пористость и проницаемость пористых пленок в результате увеличения числа и размеров сквозных каналов. В своих исследованиях авторы работы [2] представили данные о структуре катодных каталитических слоев воздушно-водородных топливных элементов и разработали модель тепломассопереноса и

массопереноса в этих слоях. Авторами работы [3] проведена оценка состояния воды и предельных алифатических спиртов в катионообменных мембранных материалах различной химической природы. На основании результатов термогравиметрического анализа предложен расчет кинетических параметров процессов дегидратации и десольватации материалов, на основе которого сформулирован вывод о влиянии матрицы мембранного материала на состояние воды и спиртов в полимерах. В работе [4] с помощью методов дифракции рентгеновских лучей и инфракрасной спектроскопии исследовались морфология поверхности и антиадгезионные свойства мембран при бактериальном обрастании. При исследовании морфологии было подтверждено, что после прививки серебра поверхность мембран стала более гидрофобной, при этом однородность поверхности увеличилась. В источнике [5] отмечается, что процесс образования полимерной пленки происходит на первых двух стадиях. На третьей ступени при T = 453 К протекает процесс высокотемпературной дегидроциклизации, где проходит процесс отщепления воды с образованием имидных связей, а также удаление остатков растворителя из продукта. Авторами работы [6] на основе пространственно-энергетических представлений разработана методология оценки энергии активации диффузионных процессов в биологических пленках. Исследованию кристалличности наноматериалов посвящена работа [7], где авторы методами рентгенографии, просвечивающей и растровой электронной микроскопии изучали образование нанокристаллов при деформации в аморфных сплавах на основе алюминия, железа, кобальта. Образованию нанокристаллов способствует наличие большого количества пересекающихся полос сдвига, а также повышение температуры материала в области полосы сдвига при интенсивной пластической деформации. Авторами работы [8] представлены результаты зольгель-синтеза с участием тетраэтоксисилана и гетероароматических производных сульфокислот (2-фенил-5-бензимидазолсульфокислота и 3-пиридинсульфокислота) в присутствии ортофосфорной кислоты и поливинилбутираля, которые привели к получению пленок, обладающих хорошей протонной проводимостью, удельной электропроводностью при 353 К, ионообменной емкостью и энергией активации протонного переноса более 20 кДж/моль. В работе [9] отмечается, что золь-гель-синтезом с участием сополимеров 4-винилпиридина с 2-гидроксиэтилметакрилатом и тетраэтоксисилана получены гибридные пленки, состоящие из полимерной матрицы, в которой равномерно распределены частицы гид-

ратированного диоксида кремния. Гибридные пленки характеризуются протонной проводимостью, ионообменной емкостью, и термостойкостью. Авторами работы [10] методом термогравиметрии установлено, что сорбция тирозина и применение мембран в электродиализе вызывают уменьшение деструкции материалов, из которых изготовлены мебраны, что влияет на массоперенос аминокислоты. В статье [11] отмечается, что применение методов ИК-, РФЭ-спектроскопии, термогравиметрии и сканирующей растровой электронной микроскопии позволяет получить удовлетворительные экспериментальные данные по исследованию структуры исследуемых образцов модифицированных трековых мембран на основе полиэтилентерефталата (ПЭТФ ТМ) с диаметром пор 450 ± 12 нм. Исследования кристалличности мембран с использованием методов рентгенодифракции, электронной микроскопии и термического анализа были приведены в статье [12]. Результаты исследований выявили, что полупроницаемые мембраны обладают более равномерным распределением пор по размерам, имеют высокую степень кристалличности и лучшую стойкость к температуре по сравнению с монолитными пленками из целлюлозного материала. В работе [13] показано влияние воздействия плазмы и стерилизации на уменьшение пропускной способности трековых мембран ТМ, связанной с увеличением степени кристалличности и образованием артефактов подобных материалов. В работе [14] авторами выполнен большой обзор, рассмотрены последние научные достижения в области исследования структурных и транспортных характеристик, а также моделирования процессов в перфторированных сульфокислотных мембранах (PFSA). В обзоре рассмотрены проблемы, вытекающие из корреляции различных физических (например, механических) и транспортных факторов, а также свойств с морфологией и структурой мембраны.

На основе проведенного аналитического обзора литературы [1–14], можно отметить, что исследование композиционных пленок с применением методов термогравиметрии, дифференциальносканирующей калориметрии и рентгенодифрактометрии позволяет контролировать процесс изменения структуры в поверхностных слоях, оценить влияния трансмембранного давления и воды.

Целью работы является проведение термических и рентгеноструктурных исследований деструктивных изменений в активном слое ультрафильтрационных политетрафторэтиленовых мембран при их различном физическом состоянии.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

N⁰	Показатель	Ультрафильтрационные политетрафторэтиленовые пленки
1	Внешний вид	Полимерные полупрозрачные или белого цвета пленки на основе политетрафторэтилена материал трубки: стекло-угле- или органопластик
2	Толщина подложки пленки, мкм	3-5% от толщины мембраны
3 4	Голщина активного слоя пленки, мкм Приблизительная молекулярная масса задерживае- мых веществ, кДа	180–210 20–70

Таблица 1. Качественные показатели исследуемых пленок

1. Провести термогравиметрические исследования термодеструкции ультрафильтрационных политетрафторэтиленовых мембран. Выполнить сравнительный анализ термогравиметрических кривых для воздушносухих, водонасыщенных и рабочих образцов ультрафильтрационной политетрафторэтиленовой мембраны.

2. Выполнить исследования методом ДСК по деструкции активного слоя ультрафильтрационных политетрафторэтиленовых мембран. Провести сравнительный анализ ДСК-кривых для воздушносухих, водонасыщенных и рабочих образцов ультрафильтрационных политетрафторэтиленовых мембран с позиций деструктивных изменений.

3. Методом рентгеноструктурного анализа проанализировать влияния воды и трансмембранного давления на изменение морфологии ультрафильтрационной политетрафторэтиленовой мембраны. Гравиметрическим способом провести исследования по определению степени набухания воздушносухих образцов политетрафторэтиленовой ультрафильтрационной мембраны.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

На основе проведенного аналитического обзора для исследования была выбрана промышленно выпускаемая политетрафторэтиленовая ультрафильтрационная мембрана, тип элемента БТУ 05/2 (производитель ЗАО НТЦ "Владипор", г. Владимир) [15, 16]. В экспериментальных исследованиях использовались образцы политетрафторэтиленовой ультрафильтрационной мембран — исходной (воздушносухой), водонасыщенной, полученной в результате набухания гравиметрическим методом и рабочей. Качественные показатели исследуемых пленок представлены в табл. 1.

Экспериментальные исследованияметодом термогравиметрии (ТГ) проводили на термоанализаторе STA 449 F3 Jupiter ("Netzsch Geratebau

GmbH", Германия), работающем в динамическом режиме при постоянной скорости нагрева 10 град/мин в воздушной атмосфере.

Для ДСК-исследований нагрев осуществляли в интервале температур от 30 до 500°С, скорость нагрева составляла 5 град/мин, среда — воздух, нагревание проводили в тиглях из Al₂O₃.

При рентгеноструктурных исследованиях получали дифрактограммы при различных углах между источником излучения и детектором (примерно от 5 до 50 град), затем объединяли полученные дифрактограммы в одну. Протокол экспериментальных данных ТГ, ДСК и рентгеноструктурных исследованиях импортировался в программное обеспечение Origin 7.5 для дальнейшего анализа и определения параметров процесса деструкции [16–19].

Так как в рабочем положении мембрана имеет водонасыщенное состояние, методика проведения исследований по определению водонасыщения образца мембраны (степени набухания) гравиметрическим способом состояла в следующем: проводили взвешивание мембран на аналитических весах Sartorius Ce—124с с классом точности I и ценой деления 0.0001 г; образцы известной массы помещали в бюксы, наполненные дистиллированной водой на три часа; с поверхности мембран убирали влагу влагопоглощающей салфеткой и определяли их массы.

Рабочие образцы ультрафильтрационной политетрафторэтиленовой мембраны при воздействии трансмембранного давления получали на трубчатой ультрафильтрационной установке. Схема установки и методика проведения исследований подробно описана в работе [20].

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты термического анализа политетрафторэтиленовой ультрафильтрационной мембраны получены при измерениях на воздухе, где



Рис. 1. Термогравиметрические кривые: кривая *1* – воздушносухой образец, кривая *2* – водонасыщенный образец, кривая *3* – рабочий образец.

процесс термодеструкции образца происходит в две стадии: в областях температуры 100-250°С и 450-500°С (рис. 1) Термограмма (ТГ-кривая) для образца политетрафторэтиленовой мембраны (рис. 1) имеет начальный участок, на котором изменение массы для всех образцов практически не меняется. Начальный участок характеризует температурный интервал, в котором отсутствует деструкция материалов при нагревании. На ТГкривой четко видно начало ($T_{\pi} = 100^{\circ}$ C) деструкции, т.е. наблюдается отклонение прямой от горизонтального участка (рис. 1). В диапазоне температур от 100 до 215°С происходит первая стадия деструкции, где величина общей потерянной массы составляет 33% для воздушного образца (кривая 1), а для водонасыщенного образца (кривая 2) - 10%, что в три раза меньше, чем для первого образца. Полученные результаты хорошо согласуются с данными, приведенными в работе [19]. Далее ТГ-кривая выходит на горизонтальный уровень вплоть до 410°С. На кривой ТГ для рабочего образца (кривая 3) наблюдается медленный процесс изменения массы в широком интервале температур от 100 до 410°С, при этом общая потеря массы составляет порядка 9%.

Вторая стадия деструкции происходит в интервале температур от 410 до 500°С, где воздушносухой образец теряет 61% массы, водонасыщенный образец — 85%, а рабочий образец — 86% массы. Известно, что проявления тепловых особенностей полимеров (плавления, начала потери молекулярной массы) при нагревании зависят от молекулярной массы макромолекул [20]. Поэтому в низкомолекулярных фазах полимера процессы начинаются при меньших температурах. Следовательно, первая стадия (интервал температур от 100 до 215°С), скорее всего, относится к изменениям в низкомолекулярной фракции, а при дальнейшем нагреве (в интервале температур от 410 до 500°С) идет разложение высокомолекулярных фаз политетрафторэтилена, т.е. происходит процесс пиролиза матрицы политетрафторэтиленовой мембраны, сопровождающийся образованием большого количества различных молекулярных фторуглеродных фрагментов, представляющих собой морфологические формы фторуглеродного полимера. Обратим внимание, что экспериментальные результаты термического анализа фторполимерного продукта, полученные при измерениях в атмосфере воздуха, согласуются с работой [21], в которой авторы отмечают стадийность термической деструкции. Однако наблюдаемый на ТГ-кривой факт уменьшения массы водонасыщенного образца политетрафторэтиленовой мембраны (рис. 1, кривая 2) требует особого внимания при интерпретации подобного эффекта.

С этой целью была проведена работа по исследованию степени набухания образца мембраны гравиметрическим способом. Образец помещали в дистиллированную воду, где вода воздействовала на структуру полимера в течение трехчасового набухания. После трехчасового набухания было установлена, что масса образца уменьшалась на 15-18% (табл. 2). По мнению авторов, это произошло в результате частичного вымывания в процессе взаимодействия воды с полимером низкомолекулярных или мономерных фрагментов полимера, а также примесных по отношению к материалу мембраны - политетрафторэтиленовых соединений, таких как глицерин [22], которые образовались в процессе изготовления мембраны. Это вызвано отрывом примесных молекул, а также, вероятно, боковых олигомеров или мономеров полимерных молекул [21], от поверхности мембраны.

С физической точки зрения, молекулы воды, проникая вследствие наличия водорастворимых примесных молекул в поровое пространство мембраны, производят расклинивающее действие за

Таблица 2.	Изменение	массы	образцов	мембран
------------	-----------	-------	----------	---------

№ образца	1	2	3	4	5
Масса воздушносухого образца (m ₀), г	0.1680	0.2686	0.3754	0.4620	0.6433
Масса набухшего образца ($m_{\rm H}$), г	0.1371	0.2202	0.3133	0.3940	0.5358

счет гидрофобных свойств макромолекул ПТФЭ. Поэтому на ТГ-кривых наблюдаются существенные потери массы в образцах, находившихся в воде и в рабочем состоянии.

На ДСК- кривых (рис. 2) для воздушносухих и водонасыщенных образцов (кривые 1 и 2) в температурном интервале от 100 до 215°С наблюдается сложный эндотермический пик. Возможно, что этот эндотермический эффект связан с плавлением низкомолекулярной фазы, как утверждают авторы [21]. Однако отметим, что плавление кристаллитов не должно сопровождаться уменьшением массы. Детальный анализ с привлечением метода деконволюции кривой эндотермического пика показывает, что в данном температурном интервале маскируются два эффекта. Первый эффект: при низких температурах (140°С) плавится кристаллическая фаза, а второй эффект, при котором испаряются из полимерного материала олигомеры и мономеры, относящиеся к аморфной низкомолекулярной фазе, наблюдается при температуре 172°С. Из табл. 3 видно, что площади пиков при температуре ≈140°С для воздушносухого и водонасыщенного образцов практически одинаковы и равны 1.4-1.45, соответственно, а площадь пика при температуре 172°С равна 7.62. Для воздушносухого образца площадь пика уменьшается до 0.95 по сравнению с водонасыщенным образцом, т.е. площадь второго пика симбатна уменьшению массы образца на ТГ-кривой. Для рабочего образца (рис. 2, кривая 3) на ДСК-кривой четко фиксируется единичный пик при температуре 142.8°С и площадью 0.78. Следовательно, особенность наблюдаемого эндотермического эффекта в температурном интервале от 100 до 215°С связана не только с плавлением мелкокристаллических фрагментов, но и с деградацией молекул низкомолекулярной фазы. Заметим, что, отрыв от макромолекул боковых низкомолекулярных фрагментов и их сублимация повышают упорядоченность макромолекул за счет их кинетической подвижности. На ДСК-кривых водонасыщенного и рабочего образцов (рис. 2, кривые 2 и 3 соответственно) эта упорядоченность прояв-



Рис. 2. ДСК-кривые политетрафторэтиленовой ультрафильтрационной мембраны (обозначения для рисунка и врезки): кривая 1 – воздушносухой образец, кривая 2 – водонасыщенный образец, кривая 3 – рабочий образец.

ляется продолжительным эндотермическим эффектом от ≈220 до ≈300°С, т.е. низкомолекулярные фрагменты, олигомеры и мономеры формируют на надмолекулярном уровне аморфную фазу для активного слоя из политетрафторэтиленовой ультрафильтрационной мембраны.

Второй этап потери массы на ТГ-кривых во всех образцах происходит с выделением тепла. Регистрируемые на ДСК-кривых интенсивные экзотермические пики в интервале температур, от 410 до 500°С свидетельствуют о термоокислительной деструкции ПТФЭ-пленки с образованием большого количества различных молекулярных фторуглеродных фрагментов согласно работам [23].

На рис. 3 представлены данные по рентгеноструктурным исследованиям политетрафторэтиленовой мембраны для воздушносухого, водонасыщенного и рабочего состояния. Полученные результаты позволяют сделать вывод, что воздействие воды и трансмембранного давления приводит к существенному изменению морфологии полимера на надмолекулярном уровне. Если для

Таблица 3. Параметры деконволюции эндотермического пика на кривых ДСК образцов политетрафторэтиленовых мембран в интервале температур от 100 до 200°С при $R^2 = 0.996$

Параметры		Тип образца								
Параметры	Сухой	Водонасыщенный	Отработанный							
T_1 , °C	140	142	142.8							
S_1	1.4	1.45	0.78							
<i>T</i> ₂ , °C	172.6	176	-							
S_2	7.5	0.98	_							



Рис. 3. Рентгенограммы политетрафторэтиленовой ультрафильтрационной мембраны: а – рентгенограмма для всех образцов мембран, б – деконволюция воздушносухого образца мембраны, в – деконволюция водонасыщенного образца, г – деконволюция рабочего образца мембраны.

воздушносухого образца политетрафторэтиленовой ультрафильтрационной мембраны наблюдается диффузный характер рефлекса с максимумом при $2\theta = 12^{\circ}$, то для водонасыщенного образца проявляется интенсивный пик дифракции при $2\theta = 17^{\circ}$ на фоне аморфного гало. Для водонасыщенного образца (рис. 3в) рефлекс отличается компактной структурой с резким несимметричным пиком при $2\theta = 13.8^{\circ}$. Известно, что для ПТФЭ должен наблюдаться интенсивный пик, соответствующий брэгговскому углу $2\theta = 18.1^{\circ}$ от кристаллографической плоскости (100), однако в нашем случае этот рефлекс смещается в область малых углов. На наш взгляд проявляемое увеличение межплоскостного расстояния в направлении оси (а) отражает воздействия потока воды на материал мембраны при ультрафильтрации. Рассчитанные микроскопические параметры деконволюции рентгеновских рефлексов от пленки ПТФЭ (табл. 4) указывают, что кристалличность увеличивается в водонасыщенном и рабочем образцах (рис. 3в, 3г), а аморфная фаза в объеме образцов неоднородна. Слабые по интенсивности и диффузные рефлексы при 2 θ = 32° и 38.1° проявляются во

Таблица 4. Микроскопические параметроны деконволюции рентгеновских рефлексов от образцов политетрафторэтиленовых мембран при $R^2 = 0.997$

		Тип образца													
Параметры	Сухой образец					Bo	донась	ыщеннь	ій обра	зец		Отработанный			
						(помещенный в воде)				в эксп	в экспериментальной установке				
2θ	9.0	10.0	12.0	16.0	24.3	9.0	10.5	15.2	16.8	20.5	11.8	13.7	14.5	18.5	21.5
Пикβ, град	0.68	1.8	4.0	7.6	8.0	0.8	3.6	4.9	1.2	6.4	1.1	1.8	4.5	4.1	9.5
Площадь <i>S</i> пика	222.1	635.1	2429.9	5865.2	3477.1	233.8	2257.6	4882.0	1624.1	2749.3	897.3	2492.5	2971.2	639.2	4155.0
Степень кристал-					16					30			1		
личности, %															

всех образцах, что свидетельствует о неизменности на молекулярном уровне структуры пленки ПТФЭ. Таким образом, методы ТГА, ДСК и рентгеноструктурный анализ позволили установить, что уровень структурных изменений в активном слое пленки ПТФЭ-мембраны возрастает с удалением боковых низкомолекулярных фрагментов из объема пленки. Надмолекулярная структура аморфной фазы пленки неоднородна и состоит из аморфных участков макромолекул с различной плотностью.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методы исследования термогравиметрии, дифференциально-сканирующей калориметрии и рентгеноструктурного анализа позволили установить, что уровень деструктивных изменений в активном слое пленки политетрафторэтиленовой мембраны возрастает с удалением боковых низкомолекулярных фрагментов из объема пленки. Надмолекулярная структура аморфной фазы политетрафторэтиленовой пленки мембраны неоднородна и состоит из аморфных участков макромолекул с различной плотностью. Установлено, что масса образцов при набухании снижается на 15–18% за счет удаления олигомеров, мономеров из объема мембраны, что согласуется с физическими методами исследования.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-38-90036.

Исследование выполнены с использованием оборудования научно-образовательного центра "Безотходные и малоотходные технологии" и центра коллективного пользования "Получение и применение полифункциональных наноматериалов "Тамбовского государственного технического университета".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Ельяшевич Г.К., Курындин И.С., Лаврентьев В.К., Попова Е.Н., Викозек V. // Физика твердого тела. 2018. Т. 60. Вып. 10. С. 1975. https://doi.org/10.21883/FTT.2018.10.46526.097
- 2. Кожевин В.М., Томасов А.А., Гуревич С.А., Забродский А.Г. // Электрохимия. 2016. Т. 52. № 4. С. 438. https://doi.org/10.7868/S042485701604006X
- Котов В.В., Нетесова Г.А., Перегончая О.В., Кузнецова И.В. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т. 10. Вып. 2. С. 208.
- 4. *Amouamouha M, Badalians Gholikandi G.* // Membranes (Basel). 2017. T. 12. № 7(4). P. 64. https://doi.org/10.3390/membranes7040064

- 5. Семилетова Е.С., Зяблов А.Н., Селеменев В.Ф., Дьяконова О.В., Соколова С.А. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2012. Т. 12. № 5. С. 734.
- 6. Кораблев Г.А., Заиков Г.Е. // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2013. № 1(4). С. 72.
- 7. *Абросимова Г.Е., Аронин А.С.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2018. № 5. С. 91. https://doi.org/10.7868/S0207352818050116
- Лебедева О.В., Чеснокова А.Н., Бадлуева Т.В., Силкина Е.И., Ржечицкий А.Э., Пожидаев Ю.Н. // Мембраны и мембранные технологии. 2015. Т. 5. № 5 С. 87. https://doi.org/10.1134/S2218117215010046
- Лебедева О.В., Сипкина Е.И., Пожидаев Ю.Н. // Мембраны и мембранные технологии. 2016. Т. 6. № 2. С. 138. https://doi.org/10.1134/S2218117216020097
- Майгурова Н.И., Рёсснер Ф., Елисеева Т.В., Селеменев В.Ф. // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2016 Т. 59. Вып. 4. С. 73. https://doi.org/10.6060/tcct.20165904.5336
- Корольков И.В., Машенцева А.А., Гювен О., Здоровец М.В. // Мембраны и мембранные технологии. 2017. Т. 7. № 6. С. 414. https://doi.org/10.1134/S2218117217060062
- 6. Wu S., Qin X., Li M. // J. Industrial Textiles. 2014. V. 44. № 1. P. 85–98.
- 13. Филиппова Е.О., Корепанов В.И., Пичугин В.Ф. // Журн. технической физики. 2020. Т. 90. № 4. С. 66. https://doi.org/10.21883/JTF.2020.04.49093.325-19
- Kusoglu A., Weber A.Z. // Chemical Reviews. 2017. V. 117(3). P. 987. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00159
- Владипор: сайт ЗАО НТЦ Владипор. [Электронный ресурс]. URL: http://www.vladipor.ru/ (дата обращения: 29.04.2020).
- Мулдер М. Введение в мембранные технологии. М.: Мир, 1999. С. 513.
- Логвиненко В.А. Термический анализ координационных соединений и клатратов. Новосибирск: Наука, 1982. 128 с.
- Бузник В.М., Курявый В.Г. // Российский химический журн. 2008. Т. 52. № 3 С. 131.
- Pompe G., Lappan U., Hausler L. // Thermochem. Acta. 2002. V. 391. P. 257.
- 20. Родионов Д.А., Лазарев С.И., Эккерт Е.В., Полянский К.К. // Сыроделие и маслоделие. 2020. № 1. С. 40. https://doi.org/10.31515/2073-4018-2020-1-40-41
- Бузник В.М., Иенатьева Л.Н., Ким И.П., Кирюхин Д.П., Курявый В.Г. // Перспективные материалы. 2009. № 5. С. 69.
- Бильдюкевич А.В., Ермолинская Т.М., Фенько Л.А. // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2007. № 11. С. 1979.
- Мадорский С.Л., Вальковский Д.Г., Выгодский Я.С., Круковский С.П. // Термическое разложение органических полимеров. М.: Мир, 1967. С. 328.

ПОВЕРХНОСТЬ. РЕНТГЕНОВСКИЕ, СИНХРОТРОННЫЕ И НЕЙТРОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ № 9 2021

Thermal and X-Ray Structural Studies of Structural Changes in the Active Layer of Ultrafiltration Polytetrafluoroethylene Membranes

S. I. Lazarev^{1,*}, Yu. M. Golovin¹, D. A. Rodionov^{1,**}, O. A. Abonosimov¹, and A. Yu. Selivanov¹

¹Tambov State Technical University, Tambov, 392000 Russia *e-mail: sergey.lazarev.1962@mail.ru **e-mail: dimok-407@mail.ru

An analytical review on the study of structural changes in membranes is presented. Ultrafiltration films of polytetrafluoroethylene membranes in the temperature range from 30 to 500°C were investigated by thermogravimetry. An analysis of thermal data was carried out, which indicates that in the temperature range from 100 to 215°C, the first stage of destruction occurs, where the value of the lost mass for the air-dry sample is 33%, and for the water-saturated sample, the mass loss is 10%, which 3 times less than the first sample. For the working sample, a slow process of mass change is observed in a wide temperature range from 100 to 410°C. which with a total weight loss is about 9%. The second stage of destruction occurs in the temperature range from 410 to 500°C with a loss of mass for an air-dry sample by 61 and 85% for a water-saturated sample, and the working sample loses 86% of its mass. The data on X-ray crystallography (X-ray crystallography) allow us to conclude that the effect of water and transmembrane pressure leads to a significant change in the morphology of polymer molecules at the supramolecular level. If for an air-dry sample of a polytetrafluoroethylene ultrafiltration membrane, a diffuse nature of the reflection with a maximum at $2\theta = 12^{\circ}$ is observed, then for a water-saturated sample an intense diffraction peak appears at $2\theta = 17^{\circ}$ against the background of an amorphous halo. For the working sample, the reflex has a compact structure with a sharp asymmetric peak at $2\theta = 13.8^{\circ}$. Complementary methods of TG (thermogravimetry), DSC (differential scanning calorimetry), X-ray diffraction analysis (XRD), and gravimetry have established that conformational changes in molecules in the polytetrafluoroethylene membrane matrix occur as a result of the detachment of side monomers or oligomers and their sublimation from the film volume under the influence of transmembrane pressure and the interaction of water molecules.

Keywords: thermogravimetry, differential scanning calorimetry, X-ray structural analysis, polytetrafluoroethylene membrane, destruction, active layer, oligomers, monomers, gravimetry. УДК 535.34

ОСОБЕННОСТИ ОПТИЧЕСКОЙ ДЕГРАДАЦИИ ПРИ РАЗДЕЛЬНОМ И ОДНОВРЕМЕННОМ ОБЛУЧЕНИИ КВАНТАМИ СОЛНЕЧНОГО СПЕКТРА И ЭЛЕКТРОНАМИ МОДИФИЦИРОВАННОГО НАНОЧАСТИЦАМИ ПОРОШКА BaSO₄

© 2021 г. М. М. Михайлов^{а, *}, А. Н. Лапин^а, С. А. Юрьев^а

^аТомский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, Томск, 634050 Россия

**e-mail: membrana2010@mail.ru* Поступила в редакцию 20.12.2020 г. После доработки 24.02.2021 г. Принята к публикации 28.02.2021 г.

Выполнен сравнительный анализ изменений измеренных in situ спектров диффузного отражения и интегрального коэффициента поглощения после раздельного и одновременного облучения в вакууме электронами с энергией 30 кэВ и квантами солнечного спектра порошка сульфата бария, модифицированного наночастицами диоксида кремния. Установлены два кинетических участка на кривых деградации оптических свойств. На первом участке одновременное облучение аддитивно по отношению к раздельному. На втором участке изменения в результате одновременного облучения меньше по сравнению с суммой изменений при раздельном облучении.

Ключевые слова: сульфат бария, наночастицы, оптические свойства, облучение, кванты солнечного спектра, ускоренные электроны, аддитивность

DOI: 10.31857/S1028096021090107

введение

Порошки сульфата бария широко используются в различных областях промышленности при производстве лакокрасочных материалов, пластмасс, бумаги, стекла, цемента, керамики, оптических приборов, а также при рентгеновских исследованиях, в аналитической химии, металлургии и при бурении нефтяных скважин [1–3]. Благодаря высокой отражательной способности в области солнечного спектра (от 200 до 2500 нм) порошки $BaSO_4$ могут быть использованы в качестве пигмента для терморегулирующих покрытий космических аппаратов [4].

Требования к срокам активного существования космических аппаратов с каждым годом усиливаются, и проблема повышения фото- и радиационной стойкости материалов для космической техники актуальна. В предыдущих исследованиях [5, 6] установлено, что модифицирование сульфата бария наночастицами SiO₂ позволяет значительно увеличить радиационную стойкость практически без ухудшения отражательной способности.

В условиях реальных орбит на материалы внешних поверхностей космических аппаратов в глубоком вакууме действуют одновременно излучения нескольких видов: электроны, протоны, кванты солнечного спектра. При наземных испытаниях материалов, как правило, облучение проводят раздельно одним из видов излучений, реже одновременно. Выполненные ранее исследования показали [7, 8], что в изменении свойств и рабочих характеристик не наблюдается аддитивность: сумма изменений при раздельном облучении не равна изменениям при одновременном облучении материалов.

Целью настоящей работы было изучение изменений спектров диффузного отражения (ρ_{λ}) в ультрафиолетовой (УФ), видимой, ближней инфракрасной (ИК) областях, измеренных in situ в вакууме, и интегрального коэффициента поглощения солнечного излучения (a_s) модифицированного наночастицами SiO₂ порошка BaSO₄ (nBaSO₄) при раздельном и одновременном облучении ускоренными электронами и квантами солнечного спектра.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В исследованиях использовали порошок BaSO₄ (Extra Pure Reagent, Nacalai Tesque inc., Япония). В качестве модифицирующей добавки был взят нанопорошок диоксида кремния (чистота 99.8%, средний размер 10–12 нм, удельная поверхность 180–220 м²/г, производитель ООО "Плазмо-

Режим облучения		Волновое число, см ⁻¹										
	476	610	642	810	985	1086	1132	1196	1400	2060	2356	3146
До облучения	0.036	0.862	0.544	0.003	0.107	1.025	1.090	0.998	0.024	0.002	0.007	0.031
e-	0.049	0.823	0.504	0.016	0.138	1.041	1.090	0.996	0.006	0.014	0.005	0.001
KCC	0.037	0.720	0.518	0.021	0.144	1.016	1.090	1.001	0.005	0.018	0.033	0.005
e^{-} + KCC	0.034	0.680	0.487	0.021	0.146	1.012	1.090	1.014	0.006	0.025	0.018	0.009

Таблица 1. Интенсивности пиков (отн. ед.) в ИК-спектрах порошка $nBaSO_4$ при раздельном и одновременном облучении электронами (e^-) и квантами солнечного спектра (КСС)

терм", Россия). Концентрация наночастиц выбрана на основании ранее выполненных исследований [9] и составляла 3 масс. %.

Нанопорошок SiO₂ растворяли в дистиллированной воде при наложении ультразвуковых волн, в полученный раствор добавляли порошок BaSO₄ и перемешивали в течение 3 ч в магнитной мешалке. Смесь сушили при температуре 150°С, перетирали в агатовой ступке и прогревали в атмосфере 2 ч при температуре 800°С. После охлаждения порошки прессовали в подложки диаметром 24 мм, высотой 2 мм под давлением 1 МПа и выдерживали в течение 2 мин.

Структуру порошков исследовали с помощью рентгеновского дифрактометра XRD-6100 (Shimadzu, Япония). Спектры диффузного отражения в ИК-диапазоне (400–4000 см⁻¹) регистрировали с использованием ИК-фурье-спектрометра Shimadzu IRTracer-100 с приставкой диффузного отражения DRS-8000A.

Облучение образцов в вакууме и регистрацию спектров ρ_{λ} *in situ* осуществляли в установке "Спектр", имитирующей условия космического пространства: высокий вакуум, температуру, электромагнитное излучение Солнца, потоки электронов с энергией 5-150 кэВ и протонов с энергией 0.5-140 кэВ [10]. Облучение осуществляли при Р= $= 5 \times 10^{-6}$ Торр, T = 303 К ускоренными электронами с энергией 30 кэВ и светом ксеноновой дуговой лампы, имитирующим спектр излучения Солнца, с интенсивностью 3 э. с. о. (э. с. о. – эквивалент солнечного облучения, 1 э. с. о. = $= 0.139 \, \text{Дж/см}^2 \cdot \text{с}$). Спектры ρ_{λ} регистрировали в диапазоне 200-2200 нм до облучения и после каждого периода облучения. Интегральный коэффициент поглощения солнечного излучения рассчитывали согласно международным стандартам [11, 12].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследовали структуру порошков *n*BaSO₄ до облучения и после раздельного и одновременного облучения электронами и квантами солнечного спектра. На рис. 1 в качестве примера представле-

ны дифрактограммы такого порошка до и после совместного облучения электронами (e^-) и квантами солнечного спектра в течение 15 ч. Все пики соответствуют ромбической кристаллической фазе сульфата бария. Пики модифицирующей добавки SiO₂ отсутствуют, поскольку она обладает аморфной структурой. После раздельного облучения электронами и квантами солнечного спектра получены аналогичные дифрактограммы. Анализ всех дифрактограмм показал, что как после раздельного, так и после одновременного облучения этого порошка дополнительные фазы не образуются, существенные структурные изменения не происходит.

Исследования ИК-спектров показали, что в порошках *n*BaSO₄ регистрируется ряд полос поглощения в диапазоне от 476 до 3146 см⁻¹ (рис. 2). Полосы в лиапазоне 610-1400 с⁻¹ опрелеляются различными типами колебаний радикалов SO⁴⁻ [13-22]: внеплоскостной изгибной вибрацией (610 и 642 см⁻¹); симметричными растягивающими колебаниями (985 см⁻¹); симметричными и асимметричными растяжениями и изгибами (1086, 1132, 1196 см⁻¹). В ИК-спектрах также присутствуют пики, характерные для соединений диоксида кремния: колебания мостикового кислорода Si-O-Si при 476, 810 и 1110 см⁻¹, валентные симметричные колебания Si-Si при 615 см⁻¹, скручивающие колебания SiO₂ при 805 см⁻¹. Полоса при 2060 см⁻¹ соответствует серосодержащему кислороду, полоса при 3146 см⁻¹ – ОН-группам. Двойная полоса малой интенсивности при 2325-2360 см⁻¹ относится к колебаниям диоксида углерода (как примеси из атмосферы). В зависимости от вида облучения интенсивность этих полос уменьшается или увеличивается (табл. 1).

Эти результаты показывают, что в исходном состоянии осуществляются вибрация, растяжения и изгибы SO_4^- -радикалов. После облучения уменьшается вибрация, увеличиваются растяжения и не изменяется интенсивность изгибных ко-

лебаний SO_4^- радикалов. Наибольшие изменения происходят после одновременного облучения, наименьшие — после облучения электронами.



Рис. 1. Дифрактограммы порошка *n*BaSO₄ до (1) и после одновременного облучения электронами и квантами солнечного спектра (2).

Интенсивность полосы серосодержащего кислорода увеличивается в 7, 9 и 12.5 раз после облучения электронами, квантами солнечного спектра и одновременного облучения.

На поверхности порошка *n*BaSO₄ сорбированы ОН-группы, концентрация которых при облучении уменьшается. Значительное уменьшение происходит после действия электронов. При одновременном действии квантов солнечного спектра и электронов изменение концентрации ОНгрупп такое же, как и после действия электронов, а наименьшие изменения происходят после одновременного облучения.

Спектры ρ_{λ} и разностные спектры $\Delta \rho_{\lambda}$ (определяемые разностью спектров ρ_{λ} до и после облучения и представляющие спектры поглощения, наведенного действием излучений) порошка nBa-SO₄ до и после облучения электронами показаны на рис. 3. Коэффициент отражения необлученного порошка в области от 400 до 1400 нм составляет порядка 95%, а интегральный коэффициент поглощения a_s порошка nBaSO₄ – 0.048. В спектрах ρ_{λ} порошка *n*BaSO₄ (рис. 3а) с увеличением флуенса электронов коэффициент отражения существенно уменьшается (до 61%) в области от 200 до 1000 нм. В области спектра от 1000 до 2200 нм при облучении е- изменения незначительные, в пределах 2–3%. Из разностных спектров $\Delta \rho_{\lambda}$ (рис. 3б) видно, что с ростом флуенса электронов коэффициент отражения максимально изменяется в широкой полосе поглощения 200-400 нм. На длинноволновом фронте этой полосы просматривается полоса поглощения с максимумом при 600 нм, которая при увеличении флуенса становится менее выраженной. Форма и сложный характер полос поглошения в области спектра от 200 до 900 нм позволяют предполагать, что в порошках *n*BaSO₄ образуются собственные дефекты нескольких типов, поглощающие в УФ- и видимой областях.



Рис. 2. ИК-спектр порошка *n*BaSO₄ до облучения.



Рис. 3. Спектры диффузного отражения $ρ_{\lambda}$ (a) и $\Delta \rho_{\lambda}$ (b) до (*1*) и после облучения порошка *n*BaSO₄ флуенсом электронов: 0.5 (*2*); 1.5 (*3*); 3 (*4*); 5 (*5*); 7 (*6*), 9 × × 10¹⁶ см⁻² (*7*).

Рассчитанные по спектрам $\Delta \rho_{\lambda}$ изменения интегрального коэффициента поглощения (Δa_s) порошка *n*BaSO₄ в зависимости от флуенса электронов небольшие (табл. 2) по сравнению с модифицированным этими же наночастицами другими, наиболее используемыми в терморегулирующих покрытиях класса "солнечный отражатель" пигментами [23]. При облучени порошка *n*BaSO₄ квантами солнечного спектра коэффициент отражения уменьшается в области спектра от 200 до 1700 нм (рис. 4а). Из спектров $\Delta \rho_{\lambda}$ (рис. 46) следует, что максимальные значения $\Delta \rho$ около 58%, т.е. близко к значению при облучении электронами

Таблица 2. Зависимость изменений коэффициента поглощения порошка *n*BaSO₄ от флуенса электронов

Φ , 10 ¹⁶ cm ⁻²	0.5	1.5	3	5	7	9
Δa_s	0.018	0.027	0.038	0.049	0.059	0.072



Puc. 4. Спектры диффузного отражения $ρ_{\lambda}$ (a) и $\Delta ρ_{\lambda}$ (b) до (*I*) и после облучения порошка *n*BaSO₄ квантами солнечного спектра в течение: 3 (*2*); 6 (*3*); 9 (*4*); 12 (*5*); 15 ч (*6*).

(рис. 36). Но полоса поглощения при облучени квантами солнечного спектра значительно расширяется в ближнюю ИК-область вплоть до 1800 нм. Изменения коэффициента поглощения Δa_s порошка *n*BaSO₄ в зависимости от времени облучения квантами солнечного спектра, рассчитанные по спектрам $\Delta \rho_{\lambda}$ (рис. 46), значительно больше, чем при облучении электронами (табл. 3). Для максимального времени облучения 15 ч значение Δa_s составляет 0.236.

При одновременном облучении электронами и квантами солнечного спектра наибольшее изменение коэффициента отражения регистрируется в УФ-области спектра (рис. 5а). Полоса поглощения в УФ-области спектров $\Delta \rho_{\lambda}$ (рис. 5б) расширяется в длинноволновую область до 1300 нм. Максимальное значение 67% $\Delta \rho$ достигает при длине волны 200 нм. Дополнительно проявляется полоса при 280 нм. В области спектра свыше 1300 нм изменения коэффициентов отражения незначительные – не превышают 7%.

Изменения спектров ρ_{λ} после раздельного и одновременного облучения электронами и квантами солнечного спектра порошка $nBaSO_4$ (рис. 3–5) показали, что образуются дефекты, полосы поглощения которых расположены в области от $\lambda \sim$ λ_{σ} до 1000—1200 нм. Поскольку дополнительные соединения при модифицировании и облучении модифицированного порошка не образуются, такими дефектами могут быть собственные точечные дефекты BaSO₄, возникшие под действием излучений.

Действие электронов с энергией 30 кэВ или квантов с длиной волны $\lambda \sim \lambda_g$ приводит только к ионизационным процессам с образованием электронно-дырочных пар. Для сульфата бария этот процесс можно записать в виде реакции:

$$BaSO_4 + hv(e^*) \to e^- + p^+ (Ba^{2+} + SO_4^{2-}),$$
 (1)

где e^* и e^- , p^+ — ускоренный и образовавшийся электроны, дырка.

Образовавшиеся дефекты катионной (Ba²⁺) и анионной (SO_4^{2-}) подрешеток также подвержены действию излучений, в результате которого возникают новые дефекты. При разложении SO₄²⁻ будут образовываться ионы SO₃⁻, SO₂⁻ и O⁻-центры, по-лосы поглощения которых расположены при 280 $(SO_4^-), 455-470 (SO_2^-), 600 (SO_3^-)$ и 625-720 нм (O⁻) [24-26]. Полосы поглощения дефектов катионной подрешетки к настоящему времени не идентифицированы, но по аналогии с их полосами в таких соединениях, как, например, ZnO и TiO₂ [27, 28], можно предполагать, что они будут расположены в области более коротких длин волн по сравнению с полосами дефектов анионной подрешетки, т.е. в области λ ~ 280 нм.

Для сравнения полученные значения Δa_s порошка *n*BaSO₄ в зависимости от времени облучения квантами солнечного спектра и одновременного облучения (электронами и квантами солнечного спектра) и флуенса электронов при одновременном и раздельном облучении сведены в табл. 4. Там же приведены значения коэффициента аддитивности (K_{адд}), рассчитанные по отношению суммы значений Δa_s при раздельном облучении $(\Sigma \Delta a_s)$ к значению Δa_s при одновременном облучении ($\Delta a_{\text{soлн}}$):

$$K_{\rm add} = \sum \Delta a_s / \Delta a_{\rm sodh}.$$
 (2)

Данные табл. 4 показывают, что вклад в деградацию оптических свойств порошка *n*BaSO₄ при облучении квантами солнечного спектра существенно больше по сравнению с действием электронов. Из трех видов облучения наибольшие из-

Таблица 3. Зависимость изменений коэффициента поглощения порошка nBaSO4 от времени облучения квантами солнечного спектра

<i>t</i> , ч	3	6	9	12	15
Δa_s	0.085	0.135	0.184	0.212	0.236

менения коэффициента поглощения порошка *n*BaSO₄ происходят при одновременном облучении электронами и квантами солнечного спектра, а наименьшие – при облучении электронами. При одинаковом времени одновременное облучение приводит к меньшим изменениям коэффициента поглощения *a*, по сравнению с суммой изменений при раздельном облучении электронами и квантами солнечного спектра.



Рис. 5. Спектры диффузного отражения ρ_{λ} (a) и $\Delta \rho_{\lambda}$ (б) до (1) и после одновременного облучения порошка nBaSO₄ электронами и квантами солнечного спектра: 3×10^{16} см⁻² + 3 ч (2); 6×10^{16} см⁻² + 6 ч (3); 8.13 × 10^{16} см⁻² + 8 ч (4); 10×10^{16} см⁻² + 10 ч (5); $12 \times$ $\times 10^{16} \text{ cm}^{-2} + 12 \text{ y} (6).$

67

МИХАЙЛОВ и др.

Таблица 4. Зависимость изменений коэффициента поглощения и коэффициента аддитивности порошка nBaSO₄ от времени раздельного и одновременного облучения электронами (e^-) и квантами солнечного спектра (КСС) и флуенса электронов

КСС, ч		3	6	8	10	12
$\Phi_{e^-}, 10^{16} \mathrm{сm}^{-2}$		3	6	8	10	12
Δa_s	<i>e</i> ⁻	0.038	0.053	0.064	0.076	0.087
	KCC	0.085	0.135	0.167	0.193	0.212
	e^- + KCC	0.124	0.189	0.219	0.250	0.276
	$\Sigma \Delta a_s$	0.123	0.188	0.231	0.269	0.299
Кадд		0.992	0.994	1.055	1.076	1.083

Из табл. 4 следует, что при малом времени облучения значения Δa_s при одновременном облучении электронами и квантами солнечного спектра равны сумме значений при их раздельном действии. Коэффициент аддитивности практически равен единице. С ростом времени облучения эти величины отличаются, и чем больше время облучения, тем больше отличие. Коэффициент аддитивности при времени облучения 12 ч возрастает до 1.083. Для определения значений $K_{адд}$ при большем времени облучения проводили расчеты с использованием модели деградации оптических свойств в виде степенной функции:

$$\Delta a_s = \alpha (1 - \exp(-\beta/t)), \qquad (3)$$

где α , β – коэффициенты, *t* – время облучения.

На рис. 6 представлены результаты расчетов Δa_s для времени облучения до 50 ч, выполненных



 Δa_s , полученные при раздельном действии электронов и квантов солнечного спектра, а также их сумма. Полученные данные показывают, что с увеличением времени раздельного и одновременного облучения электронами и квантами солнечного спектра отличие значений при одновременном облучении от суммы значений Δa_s при раздельном облучении увеличивается. При максимально расчетном времени облучения 50 ч эти значения составляют 0.327 и 0.407 соответственно, что дает величину $K_{\rm адд}$, равную 1.245.

с использованием экспериментальных данных.

Там же приведены экспериментальные значения

Выполненные расчеты позволяют заключить, что кинетика изменения коэффициента аддитивности при одновременном и раздельном облучении электронами с энергией 30 кэВ и квантами солнечного спектра порошка nBaSO₄ зависит от времени облучения. Кривая $\Delta a_s(t)$ состоит из двух участков. На первом участке при малом времени облучения наблюдается аддитивность в изменении оптических свойств, на втором – изменения при одновременном облучении меньше суммы изменений при раздельном облучении. При времени облучения 50 ч коэффициент аддитивности составляет 1.245. Эти данные показывают, что если определять фото- и радиационную стойкость такого модифицированного наночастицами порошка по результатам раздельного облучения электронами и квантами солнечного спектра, то получим данные, в 1.245 раз большие по сравнению с изменениями, происходящими при одновременном облучении.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рис. 6. Зависимость полученых с помощью расчетов на основе экспериментальных значений изменений коэффициента поглощения a_s порошка $nBaSO_4$ при облучении: электронами (1); квантами солнечного спектра (2); одновременном электронами и квантами солнечного спектра (3); сумма значений Δa_s при раздельном действии электронов и квантов солнечного спектра (4).

Исследованы в вакууме *in situ* изменения состава, структуры, спектров диффузного отражения и интегрального коэффициента поглощения a_s модифицированного наночастицами SiO₂ порошка BaSO₄ после раздельного и одновременного облучения электронами (E = 30 кэB, $\varphi = 1 \times$ $\times 10^{12}$ см⁻² · с⁻¹) и квантами солнечного спектра с интенсивностью, в три раза превышающей интенсивность излучения Солнца. Установлено, что модифицирование порошка и его последующее облучение не приводит к образованию дополнительных соединений. В ИК-спектрах регистриру-

ются полосы различных колебаний SO₄²⁻, SO₃⁻,

 SO_2^- , O^- , интенсивность которых изменяется поразному в зависимости от типа колебаний. Интенсивность полос серосодержащего кислорода увеличивается, полосы OH-групп — уменьшается.

Экспериментально и с помощью расчетов установлены два участка на кривых изменения спектров диффузного отражения и интегрального коэффициента поглощения *a_s*. На первом участке со временем облучения до 6 ч значения Δa_s при одновременном облучении равны сумме значений, полученных при раздельном облучении. На втором участке сумма значений больше значений при одновременном облучении, с увеличением времени облучения их разность увеличивается. Для времени облучения 50 ч коэффициент аддитивности, определяемый отношением этих величин, составляет 1.245: оценка деградации оптических свойств этого порошка по результатам раздельного облучения приводит к ее завышению в 1.245 раз. Такое отличие в случае использования порошка, например, в терморегулирующих покрытиях космических аппаратов, может привести к ошибкам в определении размеров, веса и стоимости радиаторов терморегулирования космических аппаратов, на которые они будет нанесены.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Госзадание № FEWM-2020-0038).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Cao R., Qin Z., Yu X. et al.* // Int. J. Light Electron Optics. 2016. V. 127. № 3. P. 1126.
- 2. Annalakshmi O, Jose M.T., Madhusoodanan U. // Rad. Prot. Dosimetry. 2012. V. 150. № 2. P. 127.
- Bahl S., Lochab S.P., Pandey A., Kumar V., Aleynikov V.E., Molokanov A.G., Kumar P. // J. Luminescence. 2014. V. 149. P. 176.
- 4. Патент RU № 2524384. Терморегулирующее покрытие / ОАО "Композит". Страполова В.Н., Киселева Л.В., Токарь С.В., Юртов Е.В., Мурадова А.Г. // Б.И. 2014. № 21.
- Mikhailov M.M., Yuryev S.A., Sokolovskiy A.N., Lovitskiy A.A. // Dyes and Pigments. 2019. V. 163. P. 340.
- Mikhailov M.M., Yuryev S.A., Lovitskiy A.A. // Opt. Mater. 2018. V. 85. P. 226.
- Хасаншин Р.Х., Новиков Л.С. // Физика и химия обработки материалов. 2015. № 5. С. 14.

- 8. *Mikhailov M.M., Yuryev S.A., Lapin A.N., Karanskiy V.V. //* Symmetry. 2020. V. 12. P. 1021.
- Mikhailov M.M., Yuryev S.A., Lapin A.N. // Key Engin. Mater. 2019. V. 806. P. 106.
- Kositsyn L.G., Mikhailov M.M., Kuznetsov N.Ya., Dvoretskii M.I. // Instrum. Experim. Tech. 1985. V. 28. № 4. P. 929.
- 11. ASTM E490-00a. Standard Solar Constant and Zero Air Mass Solar Spectral Irradiance Tables. West Conshohocken: ASTM International, 2019.
- 12. ASTM E903-96. Standard Test Method for Solar Absorptance, Reflectance, and Transmittance of Materials Using Integrating Spheres. West Conshohocken: ASTM International, 2012.
- Vicum L., Mazzotti M., Bałdyga J. // Chem. Engin. Technol. 2003. V. 26. № 3. P. 325.
- Sifontes Á.B., Cañizales E., Toro-Mendoza J. et al. // J. Nanomater. 2015. Spec. Iss. P. 510376.
- Zhang M., Zhang B., Li X., Yinb Z., Guo X. // Appl. Surf. Sci. 2011. V. 258. P. 24.
- Prameena B., Anbalagan G., Sangeetha V., Gunasekaran S., Ramkumaar G.R. // Int. J. ChemTech Res. 2013. V. 5. № 1. P 220.
- 17. *Manam J., Das S.* // Ind. J. Pure Appl. Phys. 2009. V. 47. № 6. P. 435.
- Борило Л.П. Синтез и физико-химические закономерности формирования золь-гель методом тонкопленочных и дисперсных наноматериалов оксидных систем элементов III–V групп: Дис. ... д-ра хим. наук: 02.00.04. Томск: ТГУ, 2003. 286 с.
- 19. Lange P. // J. Appl. Phys. 1989. V. 66. № 1. P. 201.
- Ильвес В.Г., Зуев М.Г., Соковнин С.Ю., Мурзакаев А.М. // Физика твердого тела. 2015. Т. 57. № 12. С. 2439.
- Аверин И.А., Карманов А.А., Мошников В.А., Пронин И.А., Игошина С.Е., Сигаев А.П., Теруков Е.И. // Физика твердого тела. 2015. Т. 57. № 12. С. 16.
- Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. 536 с.
- Нещименко В.В. Исследование структуры, свойств и радиационной стойкости оксидных порошков, модифицированных наночастицами: Дис. ... д-ра физ.-мат. наук: 01.04.07. Томск: ТУСУР, 2017. 273 с.
- 24. Бахытхан А.Б., Ким Л.М., Кукетаев Т.А. Изв. вузов. Физика. 2004. № 3. С. 87.
- 25. *Окабе Х.* Фотохимия малых молекул. М.: Мир, 1981. 504 с.
- 26. *Ким Л.М., Оразбаев А.Х., Ташимова А.К.* // Вестн. КарГУ. 1992. № 3. С. 56.
- 27. Lv J., Li C., Chai Z. // J. Luminescence. 2019. V. 208. P. 225.
- Mikhailov M.M., Yuryev S.A., Remnev G.E., Sazonov R.V., Vlasov V.A., Kholodnaya G.E. // J. Thermal Anal. Calorim. 2017. V. 130. Iss. 2. P. 671.

Features of Optical Degradation under Separate and Simultaneous Irradiation of a Nanoparticle-Modified BaSO₄ Powder with Solar Quanta and Electrons

M. M. Mikhailov^{1, *}, A. N. Lapin¹, and S. A. Yuryev¹

¹Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics, Tomsk, 634050 Russia *e-mail: membrana2010@mail.ru

A comparative analysis of the changes in the in situ measured diffuse reflectance spectra and the integral absorption coefficient after separate and simultaneous irradiation in vacuum with electrons with an energy of 30 keV and quanta of the solar spectrum of barium sulfate powder modified with silicon dioxide nanoparticles is performed. Two kinetic regions on the curves of optical properties degradation have been established. In the first section, the simultaneous irradiation is additive in relation to the separate one. In the second section, the changes due to simultaneous irradiation are less than the sum of changes in the case of separate irradiation.

Keywords: barium sulfate, nanoparticles, optical properties, irradiation, quanta of the solar spectrum, accelerated electrons, additivity.

УЛК 539.216.2

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА CrAISiC ПЛЕНОК, ОСАЖДЕННЫХ ВАКУУМНО-ПЛАЗМЕННЫМ СПОСОБОМ В РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ

© 2021 г. А. П. Рубштейн^{а,} *, А. Б. Владимиров^а, С. А. Плотников^а, Е. Г. Волкова^а

^аИнститут физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург, 620108 Россия

*e-mail: rubshtein@imp.uran.ru Поступила в редакцию 12.01.2021 г. После доработки 25.02.2021 г. Принята к публикации 28.02.2021 г.

Исследованы пленки CrAlSiC, осажденные в различных условиях генерации углеродной плазмы. Процесс нанесения CrAlSiC(I) происходил при одновременной работе плазменных источников катодно-дугового разряда с Cr-Al-Si-катодом и импульсного катодно-дугового разряда с графитовым катодом. Процесс CrAlSiC(II) – одновременной работе источника катодно-дугового разряда с Cr-Al-Si-катодом и газоразрядного устройства для генерации несамостоятельного разряда в аргонацетиленовой смеси. Структура пленок исследована с помощью электронной микроскопии и рамановской спектроскопии. Твердость и модуль упругости определены методом индентирования, коэффициент трения – при возвратно-поступательном движении стального шарика в условиях сухого трения. Установлено, что способ генерирования углеродной плазмы в процессе осаждения пленок (распыление графита или деструкция ацетилена) оказывает существенное влияние на структуру и свойства CrAlSiC. Пленка CrAlSiC(I) состоит из аморфной фазы с включениями нанозерен карбида кремния размером 10–30 нм. На поверхности имеются выступы размером 2–4 мкм. Такая структура обеспечивает высокую твердость и низкий коэффициент трения. В пленке CrAlSiC(II) кристаллические образования в аморфной матрице не обнаружены. На поверхности имеются пузыревидные образования размером до 15 мкм. По твердости и стойкости при фрикционном воздействии эта пленка уступает CrAlSiC(I), которая может быть рекомендована для практического использования.

Ключевые слова: многокомпонентные пленки, катодно-дуговое распыление, деструкция углеводорода, электронная микроскопия, индентирование, сухое трение.

DOI: 10.31857/S1028096021090156

ВВЕДЕНИЕ

Твердые пленки являются технологически перспективным материалом для увеличения ресурса работы различных изделий, подверженных износу. Интенсивно развиваются технологии осаждения покрытий, свойства которых определяются структурными элементами наноразмерного масштаба [1-4]. Разрушение материала, структура которого включает зерна микронного размера, происходит вследствие распространения трещин, возникающих в местах концентрации дислокаций у различных дефектов [5]. В наноструктурированных материалах с размерами зерна менее ста нанометров реализуется другой механизм разрушения. Особенность таких материалов состоит в наличии большого количества межзеренных границ с количеством атомов, сравнимым с их количеством в зернах. Границы тормозят движение и генерацию дислокаций, препятствуя зарождению, ветвлению и распространению трещин, что позволяет создавать уникальные свойства наноматериалов [6, 7]. К таким материалам относятся нанокомпозитные пленочные структуры, включающие аморфную матрицу и кристаллические включения карбидов, нитридов, карбонитридов переходных металлов. Исследуется физическая природа образования таких структур, влияние матрицы, легирующих элементов и размеров кристаллитов на их физико-механические и трибологические свойства [4, 8].

В настоящей работе исследованы пленки CrAlSiC(I) и CrAlSiC(II), осажденные в технологических условиях, отличающихся способом получения углеродной плазмы: импульсно-дуговое распыление графитового катода или плазмохимическая деструкция ацетилена. Источником Cr, Al и Si в обоих процессах служила Cr-Al-Siмишень, распыляемая дуговым способом. Основная цель работы состояла в изучении структуры пленок и ее влиянии на механические свойства.

Пленка	<i>h</i> , нм	C_{Cr}/C_{Al}	С _С , ат. %	С _{Si} , ат. %	С _О , ат. %	С _{Аг} , ат. %
CrAlSiC(I)	4000	0.6	14.6	5.9	4.2	—
CrAlSiC(II)	3800	0.4	17.6	7.8	9.0	6.6

Таблица 1. Толщина и состав пленок

ЭКСПЕРИМЕНТ

Осажление CrAlSiC пленок на кремниевые пластины проводили в установке УВНИПА-1-001 (АО "Кварц", г. Калининград, Россия). Пластины очищали в смеси дистиллированной воды и этанола в ультразвуковой ванне с последующим ионным травлением в вакууме. Для нанесения пленок первого типа CrAlSiC(I) одновременно использовали источник плазмы катодно-дугового разряда с катодом состава Cr_{0.35}Al_{0.55}Si_{0.08} и источник плазмы импульсного катодно-дугового разряда с графитовым катодом. Частота импульсов дуги составляла 15 Гц, напряжение разряда — 300 В, давление — 3×10^{-3} Па. Для нанесения пленок второго типа CrAlSiC(II) одновременно использовали источник плазмы катодно-дугового разряда с катодом состава Cr_{0.35}Al_{0.55}Si_{0.08} и газоразрядное устройство для генерации несамостоятельного разряда в аргон-ацетиленовой смеси $(30\% \text{ Ar}, 70\% \text{ C}_2\text{H}_2, P = 0.2 \text{ Па},$ напряжение несамостоятельного разряда 300 В, ток разряда 3А).

Растровая электронная микроскопия (РЭМ, QUANTA 200, "FEI", Нидерланды), просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ, JEM-200CX, "JEOL Ltd", Япония) и рамановская спектроскопия использованы для изучения структуры пленок.

Механические характеристики определяли методом индентирования на приборе NanoTest 600 ("Micro Materials Ltd", Великобритания) с использованием алмазной пирамиды Берковича (индентор) при нагрузках от 1 до 256 мН. Твердость определяли по максимуму на зависимости f = H(d), где H – твердость, d – глубина внедрения индентора.

Трибологические свойства пленок изучали на высокоскоростном приборе для испытания на трение и износ MFT-R4000 (Lanzhou Huahui Inst. Techn. Co., Китай). Испытания проводили при 25°С и относительной влажности 33% в условиях сухого скольжения. В качестве контртела использовали шарик из стали GCr15 (стандарт GB, 179–207 HB, Ø 6 мм), скорость скольжения – 20 мм/с, нагрузка – 3 H.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Толщина *h* и состав пленок приведены в табл. 1. Соотношение атомов хрома и алюминия (Cr/Al = = 0.4) в CrAlSiC(II) ниже, чем в распыляемом катоде (Cr/Al = 0.4), что может быть связано с разными коэффициентами распыления хрома и алюминия или экранированием в плазме ионов хрома ионами углерода. Увеличение содержания Al, как правило, сопровождается низкой кристаллизацией и увеличением доли аморфной составляющей [9, 10]. Наличие аргона в CrAlSiC(II) свидетельствует об образовании замкнутых пор.

На рис. 1 представлены электронномикроскопические изображения пленок с соответствующими картинами дифракции электронов. В CrAlSiC(I) на фоне аморфной матрицы видны случайно расположенные нанозерна размером 10–30 нм (рис. 1а). Узкие и широкие диффузные кольца на картине микродифракции подтверждают наличие в пленке аморфной компоненты с нанокристаллическими включениями. Присутствие зерен SiC в CrAlSiC(I) было установлено ранее методом рентгеновской дифракции [11]. Точная идентификация фаз по электронограммам затруднена, но можно предположить присутствие в пленке также $Cr_xAl(Si)_{1-x}C$ и метастабильных CrC фаз. CrAlSiC(II) также состоит из аморфной компоненты с нанозернами размером менее 10 нм (рис. 1б). Размытые диффузные линии на картине микролифракции характерны для аморфного состояния. Однако линии более узкие, что может свидетельствовать о начале кристаллизации.

Наличие широкой полосы в диапазоне 1000-1800 см⁻¹ на рамановских спектрах обоих пленок указывает на формирование в них непрерывного кластера углерода (рис. 2). Полосы в диапазоне (700-800) см⁻¹ связаны с образованием металлуглеродных связей Ме-С. Отличительной чертой спектра CrAlSiC(II) является отсутствие выраженного перехода между двумя (1000-1800) см⁻¹ и (700-800) см⁻¹ полосами спектра. Размытый переход, скорее всего, связан с началом образования зерен в пленке, что было обнаружено при изучении структуры пленки методом электронной микроскопии. Для качественной оценки количества *sp*³- и *sp*²-связанного углерода было рассчитано соотношение интегральных интенсивностей D и G пиков I_D/I_G . Отношение I_D/I_G . уменьшается с увеличением содержания *sp*³-связей. Более высокое значение I_D/I_G . = 2.07 для CrAlSiC(I) по сравнению с CrAlSiC(II) (I_D/I_G . = 0.89) означает графитизацию углеродной матрицы в результате роста нанозерен.

Результаты определения твердости ($H_{\rm IT}$) и модуля упругости ($E_{\rm IT}$), приведены в табл. 2. Твердость CrAlSiC(I) в 1.5 раза превышает твердость


Рис. 1. РЭМ-изображения пленок и соответствующие картины дифракции электронов (левый верхний угол). а – CrAlSiC(I), б – CrAlSiC(II).

СгАІSіС(II), несмотря на высокое содержание sp^2 связанного углерода. Известно, что твердость и модуль упругости углеродных пленок зависят от количества sp^3 -связей. Большое содержание sp^3 обеспечивает, как правило, высокую твердость. Однако, некоторые теоретические и экспериментальные исследования показали, что высокая степень беспорядка связей sp^2 может повышать твердость углеродных пленок [12, 13]. Кроме того, присутствие зерен SiC в CrAISiC(I) размером 10–30 нм также оказывает влияние на твердость пленки.

Твердость — основная характеристика износостойких материалов. Однако, многочисленные исследования показали, что параметры, сочетающие твердость и модуль упругости, например, H/E и H^3/E^2 , являются не менее важными показателями износостойкости. Для сравнительной оценки стойкости материала к упругой деформа-



Рис. 2. Рамановские спектры пленок: a - CrAlSiC(I), 6 - CrAlSiC(I).

ции разрушения используется отношение $H_{\rm IT}/E_{\rm IT}$, называемое индексом пластичности, а для оценки сопротивления пластической деформации применяется параметр $H_{\rm IT}^3/E_{\rm IT}^2$. В качестве показателя прочности поверхностного слоя, связанного с упругим восстановлением, используется параметр $W_{\rm e} = h_{\rm max} - h_{\rm p}/h_{\rm max}$, где $h_{\rm max}$ и $h_{\rm p}$, соответственно, максимальная глубина внедрения индентора и глубина после упругого восстановления при индентировании [14–16]. Как видно из табл. 2, эти показатели для пленок, осажденных в разных условиях, имеют близкие значения.

Тем не менее, трибологические тесты показали существенное отличие коэффициента трения fпленок в условиях сухого трения (рис. 3). Для CrAlSiC(I) при возрастании времени испытания

Таблица 2.	N	еханические характеристики	пленок
------------	---	----------------------------	--------

Пленка	$H_{\rm IT}$, ГПА	$E_{\rm IT}$, ГПа	H/E,	H^3/E^2 , ГПа	W _e	$f_{ m cp}$	f_{\max}
CrAlSiC(I)	15.8 ± 0.6	232 ± 12	0.07	0.07	0.23	0.04	0.05
CrAlSiC(II)	10.6 ± 0.2	138 ± 2	0.08	0.06	0.24	0.13	0.29

ПОВЕРХНОСТЬ. РЕНТГЕНОВСКИЕ, СИНХРОТРОННЫЕ И НЕЙТРОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ № 9 2021



Рис. 3. Зависимости коэффициента трения от времени возвратно- поступательного движения индентора: а – CrAlSiC(I), б – CrAlSiC(II). На вставках показаны РЭМ – изображения исходной поверхности пленок.

(или количества циклов возвратно-поступательного движения) наблюдается небольшое измене-ние коэффициента трения ($f_{cp} = 0.04, f_{max} = 0.05$). Кривая зависимости коэффициента трения от времени скольжения индентора для CrAlSiC(II) после 6 мин испытания приобретает синусоидальный характер, коэффициент трения колеблется в широких пределах ($f_{cp} = 0.13$, $f_{max} = 0.29$). Синусоидальный характер зависимости f(t) появляется при разрушении пленки. Изучение морфологии поверхности с применением РЭМ показало, что поверхность пленок неоднородна. Выступы с отчетливыми гранями размером 2-4 мкм присущи CrAlSiC(I), пузыревидные выступы размером 5-15 мкм - CrAlSiC(II). Ранее было показано, что выступы на поверхности CrAlSiC(I) при фрикционном воздействии выкрашиваются, оказывают полирующий эффект, снижая коэффициент трения. Нарушение целостности CrAlSiC(II) при царапании алмазным индентором происходит в результате отслоения фрагментов пленки в местах образования пузыревидных дефектов [17].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен сравнительный анализ пленок CrAlSiC, полученных в разных условиях генерирования углеродной плазмы: распыление графита или деструкция углеводорода. Изучена структура, определены механические характеристики, измерены коэффициенты трения. Пленка CrAlSiC(I), полученная при одновременной работе дугового ис-

точника с Cr-Al-Si-катодом и импульсно-дугового с графитовым катодом, состоит из аморфной фазы с включениями нанозерен карбила кремния размером 10-30 нм. На поверхности формируются выступы размером 2-4 мкм. Такая структура обеспечивает высокую твердость и низкий коэффициент трения. Пленка CrAlSiC(II), полученная при одновременной работе дугового источника с Cr-Al-Si-катодом и газоразрядного устройства с аргон-ацетиленовой смесью, по твердости и стойкости уступает CrAlSiC(I). Несмотря на близкие значения показателей $H_{\rm IT}/E_{\rm IT},~H_{\rm IT}^3/E_{\rm IT}^2$ и W_e, при тестировании в одинаковых условиях фрикционного воздействия пленки ведут себя по-разному. Коэффициент трения CrAlSiC(I) меняется незначительно, в то время как для CrAlSiC(II) характерны резкие колебания коэффициента трения, свидетельствующие о нарушении целостности пленки. Макродефекты, образующиеся в процессе осаждения пленок на их поверхности, наряду с твердостью, оказывают влияние на их стойкость.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках государственного задания МИНОБРНАУКИ России (тема "Функция" № АААА-А19-119012990095-0, тема "Структура" № АААА-А18-118020190116-6). Электронно-микроскопические исследования выполнены в ОЭМ ЦКП ИФМ УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Kumar N., Natarajan G., Pandian R., Bahuguna A., Srivastava S.K., Ravindran T.R., Rajagopalan S., Dash S., Tyagi A.K., Dumpala R., Ramachandra Rao M.S. // Surf. Coat. Technol. 2014. V. 258. P. 557. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.08.038
- Vladimirov A.B., Plotnikov S.A., Trakhtenberg I.Sh., Rubshtein A.P., Volkova E.G. // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2015. V. 51. P. 230. https://doi.org/7868/S0044185615020199
- Trakhtenberg I.Sh., Gavrilov N.V., Emlin D.R., Plotnikov S.A., Vladimirov A.B., Volkova E.G., Rubshtein A.P. // Phys. Metals Metallogr. 2014. V. 115. P. 723. https://doi.org/10.1134/S0031918X14070102
- 4. Rubshtein A.P., Vladimirov A.B., Korkh Yu.V. Ponosov Y.S., Plotnikov S.A. // Surf. Coat. Technol. 2017. V. 309. P. 680. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.11.020
- 5. *Финкель В.М.* Физические основы торможения разрушения. М.: Металлургия, 1977. 359 с.
- 6. *Gleiter H.* // Acta Mater. 2000. V.48. P. 1. https://doi.org/10.1016/S1359-6454(99)00285-2
- Верещака А.С., Верещака А.А. // Упрочняющие технологии и покрытия. 2005. № 9. С. 9.
- Rubshtein A.P., Gao K., Vladimirov A.B., Plotnikov S.A., Zhang B., Zhang J. // Surf. Coat. Technol. 2019. V. 377. P. 124912. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.124912

- Fu T.C., Li G.W. // Appl. Surf. Sci. 2006. V. 253. P. 1260. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.01.069
- Rubshtein A.P., Vladimirov A.B., Plotnikov S.A. // Sol. Stat. Phenom. 2018. V. 279. P. 160. https://doi.org/10.4028/www.scietific.net/SSP.279.153
- Rubshtein A.P., Vladimirov A.B., Plotnikov S.A // J. Physics: Conference Series. 2019. V. 1281. P. 12065. https://doi.org/10.1088/1742-6596/1281/1/012065
- Jiang J.L., Wang Q., Huang H., Wang Y.B., Zhang X., Hao J.Y. // Surf. Coat. Technol. 2014. V. 240. P. 419. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.12.067
- Rybachuk M., Bell J.M. // Thin Solid Films. 2007. V. 515. P. 7855 https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.04.040
- Тополянский П.А., Ермаков С.А., Соснин Н.А., Тополянский А.П. // Металлообработка. 2013. № 4(76). С. 28.
- Leyland A., Matthews A. // Wear. 2000. V. 246. P. 1. https://doi.org/10.1016/S0043-1648(00)00488-9
- 16. Штанский Д.В., Кулинич С.А., Левашов Е.А., Moore J.J. Физика твердого тела. 2003. Т. 45(6). С. 1122.
- Рубштейн А.П., Завалишин В.А., Владимиров А.Б., Плотников С.А. С. // Вакуумная техника и технологии – 2020. Труды 27-й Всероссийской научно-технической конференции с международным участием / Под ред. Д.К. Кострина и С.А. Марцынюкова. Санкт-Петербург: Изд-во СПбГЭТУ "ЛЭТИ". С. 123. https://vtt.etu.ru/assets/files/sbornik_vtt-2020.pdf.

Structure and Properties of CrAlSiC Films Deposited by Vacuum–Plasma Technique under Various Conditions

A. P. Rubshtein^{1, *}, A. B. Vladimirov¹, S. A. Plotnikov¹, and E. G. Volkova¹

¹Miheev Institute of Metal Physics of Ural Branch of Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, 620108 Russia

*e-mail: rubshtein@imp.uran.ru

CrAISiC films deposited under various conditions of carbon plasma generation (PVD or PACVD) have been investigated. A plasma source of a cathode-arc discharge with a Cr-Al-Si cathode and a source of a pulsed cathode-arc discharge with a graphite cathode were used for the deposition of the CrAISiC(I) film. A plasma source of a cathode-arc discharge with a Cr-Al-Si cathode and a gas-discharge device for generating a non-self-sustaining discharge in an argon-acetylene mixture were applied for deposition of CrAISiC(II) film. Sources worked together in both processes. The film structure was investigated using electron microscopy and Raman spectroscopy. The hardness and elasticity modulus were determined by the nanoindentation, the friction coefficient was tested with the reciprocating motion of the steel ball without lubrication. It was found that the condition of generating carbon plasma (graphite sputtering or destruction of acetylene) has a significant effect on the structure and properties of CrAISiC. CrAISiC(I) consists of an amorphous phase with inclusions of silicon carbide nanograins 10–30 nm in size. On the surface there are protrusions with a size of 2–4 microns. These features provide high hardness and low friction coefficient. No crystalline formations were found in the amorphous matrix of CrAISiC(I) on the surface there are bubble-like formations up to 15 microns in size. This coating is inferior to CrAISiC(I) in terms of hardness and resistance to friction. Under friction the film is destroyed by chipping fragments. CrAISiC(I) can be recommended for practical application.

Keywords: multicomponent films, cathode-arc sputtering, hydrocarbon destruction, electron microscopy, indentation, dry friction.

УДК 537.622.6,539.216.2

МАГНИТНАЯ СТРУКТУРА ПЛАНАРНЫХ НАНОГЕТЕРОСТРУКТУР Dy/Co ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

© 2021 г. М. В. Макарова^{*a*, *b*, *, Е. А. Кравцов^{*a*, *b*}, А. О. Павлова^{*a*}, В. В. Устинов^{*b*}, Ю. Хайдуков^{*c*, *d*}}

^аИнститут физики металлов УрО РАН, Екатеринбург, 620137 Россия ^bУральский федеральный университет, Екатеринбург, 620002 Россия ^cИнститут физики твердого тела общества Макса Планка, Штутгарт, 70569 Германия ^dНаучно-исследовательский институт ядерной физики им. Скобельцина, Mocковского государственного университета, Москва, 119234 Россия *e-mail: makarova@imp.uran.ru Поступила в редакцию 24.12.2020 г. После доработки 22.02.2021 г. Принята к публикации 22.02.2021 г.

Магнитная структура композиционно-модулированных пленок Dy/Co исследовалась взаимодополняющими магнитометрическими методами, магнитной силовой микроскопии и рефлектометрии поляризованных нейтронов при комнатной температуре. Установлено, что перпендикулярная магнитная анизотропия в сверхрешетках обусловлена перпендикулярной ориентацией магнитных моментов в переходных областях Dy/Co вблизи межслойных границ, в то время как магнитные моменты слоев Co лежат в плоскости образца.

Ключевые слова: металлические магнитные сверхрешетки, редкоземельные металлы, перпендикулярная магнитная анизотропия, рефлектометрия поляризованных нейтронов, магнитная силовая микроскопия.

DOI: 10.31857/S1028096021080094

введение

Многослойные магнитные наноструктуры – искусственные магнетики, которые находят применение во многих областях современной микрои наноэлектроники, например, в системах хранения и записи информации [1-4]. В последнее время растет интерес к многослойным магнитным наноструктурам, образованным чередующимися слоями переходных 3*d*-металлов и тяжелых редкоземельных металлов [5-7]. Одна из причин, по которой многослойные структуры редкоземельный металл/переходный металл (РЗМ/ПМ) привлекают к себе внимание исследователей, состоит в том, что данные объекты могут обладать перпендикулярной магнитной анизотропией (ПМА). Наиболее характерные представители данного класса веществ: Gd/Fe, Tb/Co, Ho/Co и Dv/Co. Электронная оболочка тяжелых РЗМ (Dy, Tb) имеет сильно анизотропный характер. Это обусловливает существенное различие в уровне локальной магнитной анизотропии редкоземельных компонентов, что определяет особенности магнитной структуры, эффективной магнитной анизотропии, магнитного гистерезиса, доменной структуры и возможных сфер применения аморфных пленок. Для аморфных РЗМ/ПМ-соединений, содержащих тяжелые редкоземельные элементы, характерен, как правило, коллинеарный ферримагнетизм [1]. Причем (в отличие от кристаллических ферримагнетиков) аморфным сплавам присуще непрерывное изменение величин подрешеточных намагниченностей в зависимости от состава. Многослойные РЗМ/ПМ менее изучены, на данный момент имеется только несколько работ 90-х годов по исследованию многослойных структур Dy/Co [2, 3]. Одним из главных факторов, влияющих на формирование магнитных свойств подобных систем, является структурное состояние слоев, в особенности их границ и интерфейсов. Недавно мы показали, что перпендикулярная магнитная анизотропия наблюдается в структурах Dy(x HM) / Co(y HM), где x = 12, 20 нм, y = 12.30 нм при температуре 80-90 К [4, 5]. Но для практического использования важно, чтобы ПМА наблюдалась при комнатной температуре.

В цели данной работы входило подробное исследование магнитных свойств сверхрешеток Со/Dy, определение влияния толщины слоя Со



Рис. 1. Магнитный рельеф поверхностей образцов: а – Dy(1.2 нм)/Co(1.2 нм) и б – Dy(1.2 нм)/Co(3.0 нм). Зависимости намагниченности от внешнего магнитного поля, приложенного вдоль нормали к поверхности образца при температуре 300 К: в – Dy(1.2 нм)/Co(1.2 нм) и г – Dy(1.2 нм)/Co(3.0 нм).

на магнитную анизотропию и профили намагниченности при комнатной температуре.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данной статье представлены исследования, проведенные на двух сверхрешетках: [Dy(1.2 нм)/ Co(1.2 нм]₄₀ и [Dy(1.2 нм)/Co(3.0 нм]₄₀. Образцы были изготовлены методом высоковакуумного магнетронного распыления на монокристаллических подложках (001)Si. Рост проводился при комнатной температуре. Сначала на подложку наносили буферный слой Nb толщиной 7.0 нм, необходимый для "сглаживания" шероховатости подложки и предотвращения образования силицидов. На буферный слой напыляли сверхрешетку, начиная со слоя Dy. После завершения роста (для защиты от окисления) на структуру наносили слой Al толщиной 10.0 нм.

Магнитные измерения проводили на вибрационном магнитометре Lake Shore 7407 во внешнем магнитном поле до 17 кЭ, которое прикладывалось как перпендикулярно, так и в плоскости образца. Доменную структуру изучали с помощью сканирующего зондового микроскопа Solver Next в режиме магнитной силовой микроскопии (MCM). Сканирование производили зондами MFM10 с СоСг-покрытием и радиусом 40 нм по двухпроходной полуконтактной методике. Определялось изменение фазы колебаний зонда под действием магнитных сил поверхности образца, что и реги-



Рис. 2. Рефлектометрические кривые (символы) и результаты их обработки (сплошные линии), измеренные в магнитном поле 1.5 kOe при температуре T == 300 K для сверхрешетки Dy(1.2 нм)/Co(1.2 нм) (а), для сверхрешетки Dy(1.2 нм)/Co(3.0 нм) (б).

стрировалось в качестве МСМ-изображения. Измерения рефлектометрии поляризованных нейтронов проводили в стандартной геометрии θ —2 θ на рефлектометре NREX на исследовательском реакторе FRM II. Измерения с полным поляризационным анализом проведены на длине волны 4.26 ± 0.06 Å, эффективность поляризатора была 99.99%, анализатора — 98%.

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Раннее нами установлено, что сверхрешетки Со/Dy представляют собой композиционно-модулированный сплав, в котором, с одной стороны, выдерживается строгая периодичность в толщинах и композиции слоев, а с другой стороны, интердиффузия Со и Dy на межслойных границах приводит к периодическому изменению с глубиной концентрации Со и Dy [4, 5]. Исследования, проведенные с помощью рентгеновской дифракции в геометрии скользящего падения [5], показали, что в образце Dy(1.2 нм)/Со (1.2 нм) присутствует интерметаллид DyCo₃. Второй образец Dy(1.2 нм)/Со (3.0 нм) представляет собой аморфный сплав Dy–Со и сплошной слой Со.

Картины магнитного рельефа, полученные с помошью сканирующего зондового микроскопа. показаны на рис. 1. Сканирование проводилось в направлении нормали к поверхности образца. На картине с равным содержанием Dy и Co присутствует ярко выраженный контраст (рис. 1а), который можно назвать лабиринтной магнитной структурой. Данные мелкомасштабные колебания нормальной составляющей намагниченности являются микроразмерными доменами. В образце Dy(1.2 нм)/Со(1.2 нм) средний размер магнитных неоднородностей не превышает 4 мкм. Вид кривой намагничивания для образца указывает на наличие сильной одноосной магнитной анизотропии перпенликулярно плоскости пленки. ПМА при комнатной температуре объясняется наличием интерметаллида DyCo₃ [5], температура Кюри которого равна 450 К. Увеличение толшины слоев Со приводит к увеличению поля насыщения и уменьшению размера доменной структуры (рис. 1б), наблюдается полосовая доменная структура на слое кобальта субмикронного размера. Так как Dy при T = 300 K парамагнитен, то ожидалось, что петля гистерезиса будет прямоугольной, однако это не выполняется. Данный результат можно интерпретировать следующим образом: магнитная анизотропия не является одноосной, как в образце Dy(1.2 нм)/Co(1.2 нм), поскольку присутствует как сплав Dy-Co, так и сплошной слой Со. При проведении эксперимента методом рефлектометрии поляризованных нейтронов измерялись четыре коэффициента отражения нейтронов в зависимости от переданного импульса: две зависимости без переворота спина (R^{++} и R^{--}) и две с переворотом спина (R^{+-} и R^{-+}). Измерения проводились при T = 300 K в магнитном поле H = 1500 Э (рис. 2а, 2б). Сигнала спинфлип рассеяния не наблюдалось для обоих образцов.

Результаты нейтронных экспериментов хорошо согласуются с магнитометрическими результатами, описанными выше. Следует подчеркнуть, что намагниченность в слоях неоднородна из-за разного содержания атомов Со. В Dy(1.2 нм)/ Со(1.2 нм) подрешетки Dy и Со ориентированы антиферромагнитно относительно друг друга и перпендикулярно плоскости образца. Магнитные моменты первого и второго слоя равны $0.2 \pm \pm 0.1 \mu_{\rm B}/$ атом. В Dy(1.2 нм)/Со(3.0 нм) магнитные моменты Dy и Со упорядочены антипараллельно друг другу и перпендикулярно плоскости пленки в слое сплава Dy–Co и равны $2.2 \pm 0.1 \ \mu_{\rm B}$ /атом. Магнитные моменты слоя Co ориентированы вдоль плоскости образца $m = 1.7 \pm 0.1 \ \mu_{\rm B}$ /атом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены комплексные экспериментальные исследования сверхрешеток Dy(x нм)/Co(y нм), где x = 12.20 нм, y = 12.30 нм, синтезированных методом магнетронного распыления. Приведены результаты комбинированных магнитометрических и нейтронографических исследований сверхрешеток Dy/Co, выполненные при комнатной температуре. В сверхрешетках наблюдается перпендикулярное упорядочение магнитных моментов Dy и Co в слоях Dy/Co. Установлено, что перпендикулярная магнитная анизотропия в сверхрешетках обусловлена магнитными свойствами переходных слоев Dy/Co, в то время как магнитные моменты слоев Co ориентированы в плоскости образца.

БЛАГОДАРНОСТИ

Синтез образцов, магнитометрические и рентгеноструктурные измерения выполнены в Центре коллективного пользования ИФМ УрО РАН. Эксперименты по рефлектометрии поляризованных нейтронов выполнены на инструменте NREX, действующем на стационарном реакторе FRM-II в Heinz Maier-Leibnitz Center (Гархинг, Германия), который используется Институтом Макса Планка по физике твердого тела (Штутгарт, Германия).

Исследование выполнено в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема "Спин" № АААА-А18-118020290104-2) и при частичной поддержке РФФИ (проект № 20-42-660024).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

79

- 1. *Majkrzak C.F., Kwo J., Yjng M., Yafet Y., Gibbs D., Chen C.L., Bohr J.* // Adv. Phys. 1991. V. 40. № 2. P. 99. https://doi.org/10.1080/00018739100101482
- Heinrich B., Bland J.A.C. (Eds.) Ultrathin Magnetic Structures V. I–IV. Berlin: Springer, 2005. https://doi.org/9783540219569
- Scheunert G., Heinonen O., Hardeman R., Lapicki A., Gubbins M., Bowman R.M. // Appl. Phys. Rev. 2016. V. 3. P. 011301. https://doi.org/10.1063/1.4941311
- Mangin S., Gottwald M., Lambert C.-H., Steil D. // Nature Materials. 2014. V. 13. P. 286. https://doi.org/10.1038/NMAT3864
- Chen K, Lott D., Radu F. // Scientific Reports. 2015. P. 18377. https://doi.org/10.1038/srep18377
- Haskel D., Srajer G., Lang J.C., Pollmann J., Nelson C.S., Jiang J.S., Bader S.D. // Phys. Rev. Lett. 2001. V. 87. P. 207201. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.96.239901
- 7. Андреенко А.С., Никитин С.А. // УФН. 1997. Т. 167. С. 605.2.
- https://doi.org/10.3367/UFNr.0167.199706b.0605
- Shan Z.S., Sellmyer D.J. // Phys. Rev. B. 1990. V. 42. № 16. P. 10433. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.42.10433
- Shan Z.S., Sellmyer D.J., Jaswal S.S., Wang Y.J., Shen J.X. // Phys. Rev. Letters. 1989. V. 63. № 4. P.443. https://doi.org/10.1103/physrevlett.6.449
- Subbotin I.A., Pashaev E.M., Vasiliev A.L., Chesnokov Yu.M., Prutskov G.V., Kravtsov E.A., Makarova M.V., Proglyado V.V., Ustinov V.V. // Physica B. 2019. V. 573. P. 28.

https://doi.org/10.1016/j.physb.2019.06.044

 Макарова М.В., Кравцов Е.А., Проглядо В.В., Хайдуков Ю.Н., Устинов В.В. // ФТТ. 2020. Т. 62. № 9. С. 1499. https://doi.org/10.21883/FTT.2020.09.49776.15H

Magnetic Structure Planar Nanogeterostructures Dy/Co at Room Temperature

M. V. Makarova^{1, 2, *}, E. A. Kravtsov^{1, 2}, A. O. Pavlova¹, V. V. Ustinov¹, Yu. Khaydukov^{3, 4}

¹Institute of Metal Physics, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, 620137 Russia ²Ural Federal University, Ekaterinburg, 620002 Russia

³Max Planck Institute for Solid State Physics, Stuttgart, 70569 Germany

⁴Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics, Moscow State University, Moscow, 119234 Russia

*e-mail: makarova@imp.uran.ru

The magnetic structure of composition-modulated films Dy/Co was investigated by complementary methods VSM-magnetometry, MFM and polarized neutron reflectometry at room temperature. The perpendicular magnetic anisotropy in superlattices is shown to be due to the perpendicular orientation of the magnetic moments in the DyCo transition regions near the interlayers, while the magnetic moments of the Co layers is orientation in the sample plane. УДК 537.6/.8;53.098;537.622;54-165.2;54-161

ВЛИЯНИЕ МАГНИТОИМПУЛЬСНОЙ ОБРАБОТКИ НА ЭМИССИОННЫЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ АМОРФНЫХ СПЛАВОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В ЭЛЕКТРОТЕХНИКЕ

© 2021 г. М. Н. Шипко^{а, *}, А. Л. Сибирев^b, М. А. Степович^c, А. И. Тихонов^a, Е. С. Савченко^d

^аИвановский государственный энергетический университет им. В.И. Ленина, Иваново, 153003 Россия ^bИвановский государственный химико-технологический университет, Иваново, 153000 Россия ^cКалужский государственный университет им. К.Э. Циолковского, Калуга, 248023 Россия ^dНациональный исследовательский технологический университет "МИСиС", Москва, 119991 Россия *e-mail: michael-1946@mail.ru

Поступила в редакцию 29.12.2020 г. После доработки 25.02.2021 г. Принята к публикации 28.02.2021 г.

Изучено влияние обработки слабыми импульсами магнитного поля на эмиссионные и магнитные свойства поверхностного слоя аморфных сплавов Fe(SiBNb), используемых в электротехнических устройствах. Для выявления участков локального возмущения электрического поля на микронеровностях поверхности использован метод газоразрядной визуализации. Изменения в характеристиках сплавов объяснено наличием микропримесей, которые инициируют переупорядочение атомов под влиянием магнитных импульсов, интенсифицирующих перенос зарядов между металлоидами и магнитоактивными атомами. Изучение энергетического спектра эмитируемых электронов позволило сделать вывод о превалировании квантоворазмерных эффектов в процессах электронной эмиссии.

Ключевые слова: аморфные сплавы, слабые импульсы магнитного поля, переупорядочение атомов, электронная эмиссия, квантоворазмерные эффекты

DOI: 10.31857/S1028096021090193

введение

Возрастающий интерес к аморфным магнитным материалам связан с перспективами их широкого применения в высокоточных измерительных трансформаторах, электронных счетчиках электрической энергии, электрических машинах нового поколения. В зависимости от состава и параметров их технологии удается получать составы с высокой магнитной индукцией, коэффициентом прямоугольности петли магнитного гистерезиса, удельным электрическим сопротивлением при относительно низких значениях магнитострикции [1, 2]. Ввиду того, что чаще всего эти сплавы изготавливаются по тонкопленочной технологии или в результате сверхбыстрого охлаждения, их электромагнитные свойства во многом лимитируются состоянием поверхности, особенностями поверхностной миграции атомов [3]. Это обусловлено тем, что поверхность таких материалов представляет сложную систему атомов с различной пространственной организацией и их ближним порядком, которые легко изменяются в результате внешних электромагнитных воздействий или воздействий полей измерительных приборов [4]. Это обеспечивает выход такой системы атомов из состояния равновесия, появления локальных участков поверхности с измененной степенью позиционного порядка в расположении атомов. Такие участки представляют собой неоднородности в распределении электрических полей, характеризуются высокими значениями их градиентов, которые обеспечивают изменение энергетического состояния зарядов и, как следствие, изменение микроскопических свойств сплавов. Для изучения особенностей состояний таких неоднородностей на молекулярном уровне используют различные методы, один из которых основывается на автоэлектронной эмиссии поверхности материалов [5-7]. В настоящее время автоэлектронная эмиссия является не только специфическим типом эмиссии, используемых в новых поколениях электронных устройств, но и процессом, открывающим большие возможности для диагностики состояния поверхности конденсированных сред [8]. Это обусловлено тем, что вероятность возникновения электронных лавин, эмитируемых поверхностью материала, наиболее высокая для участков локального возмущения электрического поля на ее микронеровностях. Для

выявления таких участков весьма перспективным является их визуализация газоразрядным методом, который реализуется в приборе "Камера газоразрядной визуализации" [7]. Камера обеспечивает визуализацию процесса полевой эмиссии электронов из поверхности аморфного сплава и обеспечивает получение ее газоразрядного изображения, определяемого ближним порядком атомов, локальной электропроводностью и диэлектрической проницаемостью, эмиссионными свойствами аморфного сплава. Это изображение формируется в результате ионизации воздуха электронами, эмитируемыми поверхностью сплава и набирающими в электрическом поле прибора энергию, достаточную для такой ионизации. В результате vказанных процессов на поверхности полупрозрачного электрода формируется поверхностный лавинно-стримерный разряд, фотографии разрядных треков которого отображают особенности состояния поверхности сплава, связанные с локальными неоднородностями. Вследствие их воздействия на параметры разряда (интенсивность, длительность, частоту и пространственное распределение разрядных треков) имеется возможность выявить характер неоднородностей и специфику их влияния на электромагнитные свойства аморфного сплава. В то же время параметры материалов во многом могут зависеть от их предварительной обработки, например, магнитными полями. Ранее объектами для таких исследований в основном служили твердые тела, при этом использовались стандартные методы исследований, например [9–14]. В последние годы начались исследования влияния слабых импульсных магнитных полей на ориентационные явления в жидких объектах с использованием метода газоразрядной визуализации (ГРВ) [15–19]. Однако сведения об использовании метода ГРВ для диагностики состояния поверхности аморфных сплавов после электромагнитных воздействий в литературе отсутствуют.

Целью настоящей работы является изучение влияния импульсов слабого магнитного поля на параметры автоэлектронной эмиссии и магнитные свойства аморфных сплавов Fe(SiBNb), используемых в электротехнических устройствах.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектами для исследования служили аморфные сплавы состава Fe_{73.5}(SiBNb)_{26.5}, легированные никелем. Образцы, полученные методом сверхбыстрого охлаждения расплава на вращающемся барабане, представляли собой ленту толщиной около 100 мкм, шириной 10 мм, длиной 50 мм. Для их магнитоимпульсной обработки (МИО) использовали импульсы магнитного поля амплитудой (5–8) × 10³ А/м², длительностью 0.1–0.5 с с интервалом между импульсами 1–2 с. Количество импульсов составляло 10—50. Магнитные параметры измеряли по стандартной методике на вибрационном магнитометре VSM250 в магнитном поле 20 кЭ.

Исследование параметров автоэлектронной эмиссии сплавов осуществляли в камере газоразрядной визуализации (ГРВ). Блок-схема камеры представлена на рис. 1. Фольгу аморфного сплава 5 фиксировали на поверхности металлического цилиндра 1. Она являлась эмиттером электронов. Систему устанавливали на прозрачный кварцевый электрод с токопроводящим покрытием 2. Между электродами 1 и 2 подавались биполярные электрические импульсы амплитудой 9, 11 и 13 кВ частотой 1024 Гц. Такие импульсы обеспечивали наиболее слабое влияние электромагнитного поля прибора на состояние сплава из-за ослабления миграционных процессов на поверхности фольги и повышение стабильности автоэмиссионного тока. Под действием электрического поля электроны, эмитируемые поверхностью сплава с энергией, достаточной для ионизации воздуха, формировали электронные лавины, которые, распространяясь по поверхности стекла фотокамеры, образовывали скользящий поверхностный разряд, следы разрядных треков которого фиксировались фотокамерой 4. Фотография треков отображала картину расположения локальных неоднородностей на поверхности сплава. Так как наблюдаемая фотографическая картина представляет суперпозицию изображений разрядных треков от положительного и отрицательного импульсов и создает значительные трудности для ее интерпретации, она подвергалась компьютерной обработке. При обработке использовали программу GDV-Scientific, которая позволяет определить параметры разряда, поддающиеся количественным оценкам, а также сделать визуализацию параметров локальных неоднородностей на поверхности аморфного сплава благодаря фиксации распределения стримеров вдоль аморфной ленты. В качестве основных параметров разряда, поддающихся количественным оценкам, были выбраны следующие: длина и ширина разрядных треков, их количество и интенсивность. Их измерение обеспечивало возможность определения статистических характеристик картин ГРВ, лимитируемых состоянием поверхности и коррелирующих с распределением эмитируемых электронов по энергиям: площадь свечения, длина изолинии, энтропия и фрактальность изолинии, интенсивность и распределение треков по длине.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

На рис. 2 приведены примеры распределения стримеров по длине ленты аморфного сплава в исходном состоянии и после его МИО (20 импульсов) при разности потенциалов в межэлектродном



Рис. 1. Блок-схема установки на основе прибора газоразрядной визуализации "ГРВ-камера": 1 – металлический цилиндр, 2 – кварцевый электрод с токопроводящим покрытием, 3 – генератор импульсов напряжения, 4 – оптическая система, 5 – фольга аморфного сплава.

промежутке 11 кВ. При такой разности потенциалов наблюдаются отчетливые треки газоразрядного изображения. При напряжении 13 кВ наблюдается их ветвление. При 9 кВ следы распространения электронных лавин, исходящих из областей наиболее сильного возбуждения электрических полей, не отображают истинной картины распределения максимумов интенсивности электронной эмиссии сплава. По расстоянию между максимумами интенсивности эмиссии можно судить о неконтролируемом распределении локальных неоднородностей по поверхности сплава. Полученные картины ГРВ позволили рассчитать параметры электронных лавин, определяющих пространственно-временную структуру разряда. В табл. 1 приведены значения рассчитанных параметров для аморфных сплавов двух составов до и после их МИО. Видно, что параметры картин ГРВ зависят как от состояния сплава, так и от напряженности электрического поля, возбуждающего эмиссию электронов. Наиболее заметная зависимость от состояния сплава при оптимальной напряженности поля между электродами (U = 11 kB) наблюдается для длины изолинии, средней интенсивности свечения, энтропии и фрактальности. Эти же характеристики испытывают заметные изменения и при повышении напряженности электрического поля между электродами прибора ГРВ. Наблюдаемые изменения характеристик разряда связаны с зависимостью плотности и энергии эмитируемых электронов от локальных свойств поверхности сплава и напряженности электрического поля. Учитывая тот факт, что энергия электронов сказывается (прежде всего) на длине стримеров, для интерпретации природы влияния импульсов магнитного поля на состояние поверхности, были рассчитаны распределения стримеров по длине (рис. 3, 4). Из сопоставления приведенных распределений видно, что МИО неодинаковым образом влияет на состояние сплавов и их поверхности. Для сплава состава 1, не содержащего легирующих атомов никеля, наблюдается одиночный симметричный максимум распределения стримеров по длине. Положение максимума совпадает с положением максимума тестового металлического цилиндра с высокой степенью однородности его поверхности. Более того, малая ширина максимумов указывает на то, что эмитируемые электроны характеризуются узким энергетическим спектром. Параметры максимума не изменяются и после МИО сплава. Для сплава, легированного никелем, наблюдается асимметричный максимум. Степень его асимметрии увеличивается после МИО. Появляются максимумы, соответствующие более высоким значениям энергии электронов, состоя-



Рис. 2. Распределение стримеров по длине ленты для образца аморфного сплава Fe_{73.5}(SiBNd)_{26.5} + Ni до (а) и после (б) магнитоимпульсной обработки 20 импульсами.

<i>U</i> , кВ	Состав	Состояние сплава	Площадь свечения, пиксель × 10 ⁴	Средняя интенсивность свечения, отн. ед.	Энтропия по изолинии, отн. ед.	Фрактальность по изолинии, отн. ед.	Длина изолинии, мкм
	1	До МИО	1.46	131.2	2.18	1.95	845
0	1	После МИО	1.57	120.5	2.49	1.89	1018
2 2	2	До МИО	1.45	127.9	2.06	1.95	792
	2	После МИО	1.45	129.8	2.16	1.89	801
	1	До МИО	1.78	144.3	2.20	1.95	923
$11 \qquad 1 \\ 2 \\ 2 \\ 2 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 2 \\ 2 \\ 1 \\ 1$	1	После МИО	2.03	129.3	2.63	1.90	1098
	До МИО	1.92	140.4	2.39	1.91	940	
	2	После МИО	2.1	132.4	2.63	1.86	1073
	1	До МИО	3.60	127.0	3.16	1.88	1294
$\begin{array}{c c} 1 \\ 13 \\ \hline 2 \\ 2 \end{array}$	1	После МИО	3.56	121.8	3.26	1.91	1720
	2	До МИО	3.57	124.8	3.31	1.79	1323
	После МИО	3.52	122.8	3.2	1.70	1404	

Таблица 1. Статистические параметры картин ГРВ для аморфных сплавов Fe_{73.5}(SiBNd)_{26.5} без легирования (состав 1) и с легированием атомами никеля (состав 2) до и после магнитоимпульсной обработки 20 импульсами при разности потенциалов *U* между электродами 9, 11 и 13 кВ

ния которых соответствуют высокой степени их возбуждения в местах повышенной поверхностной неоднородности.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Анализ особенностей трансформации параметров стримерного разряда, наблюдающегося для аморфных сплавов до и после МИО, указывает на их зависимость от наличия легирующих ато-





Рис. 3. Распределение стримеров по их длине для образца нелегированного никелем аморфного сплава Fe_{73.5}(SiBNd)_{26.5} до (2) и после (3) магнитоимпульсной обработки 20 импульсами в сопоставлении с результатами измерений для металлического цилиндра (1).



Рис. 4. Распределение стримеров по их длине для образца легированного никелем аморфного сплава Fe_{73.5}(SiBNd)_{26.5} + Ni до (2) и после (3) обработки 20 магнитными импульсами в сопоставлении с результатами измерений для металлического цилиндра (1).

Состав	Число магнитных импульсов	Удельная намагниченность насыщения <i>M</i> _s , А/м	Коэрцитивная сила <i>H</i> _c , кА/м	Площадь петли, А × м ² × кг
1	0	157	3.0	5.8
	20	166	2.8	4.1
2	0	132	3.3	5.4
	20	139	2.3	2.7

Таблица 2. Магнитные свойства аморфных сплавов Fe_{73 5}(SiBNd)_{26 5} до и после магнитоимпульсной обработки

няя интенсивность свечения определяется средним количеством эмитируемых электронов, ее уменьшение для сплава (состав 1) после его МИО указывает на изменение локального порядка в расположении атомов в меньшей степени, чем для сплава, легированного никелем. Это в большей степени следует из сопоставления картин распределения стримеров по длине и данных по магнитным свойствам сплавов (табл. 2). Действительно, изменение коэрцитивной силы Н_с и площади петли S_n магнитного гистерезиса, зависящих от симметрии локальных полиэдров и особенностей ближнего порядка в расположении атомов, характерно лишь для сплава состава 2. После обработки сплава 1 магнитными импульсами обнаружено изменение $H_{\rm c}$ и $S_{\rm n}$ не более чем на 10%. В то же время после МИО сплава, легированного никелем, наблюдается существенное уменьшение площади петли (в 2 раза) и коэрцитивной силы H_c на 30%.

Учитывая повышение количества электронов с более высоким значением энергии, эмитируемых поверхностью этого сплава после его МИО, можно предположить наличие значительного повышения напряженности локального электрического поля на микронеоднородностях поверхности сплава. Такое повышение может быть связано, как показывает повышение энтропии и фрактальности свечения, с локальным переупорядочением атомов под действием импульсов магнитного поля. В свою очередь, переупорядочение может вызвать изменение симметрии локальных полиэдров и дополнительный перенос зарядов между металлоидами и магнитоактивными атомами Fe и Ni.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненные исследования указывают на возможность изучения изменений состояния поверхности аморфных сплавов методом автоэлектронной эмиссии после их магнитоимпульсной обработки. Диагностика электронных состояний различных участков поверхности аморфных сплавов позволила выявить наличие локальных возмущений электрического поля на ее микронеоднородностях и использовать их для интерпретации изменения магнитных свойств сплавов после воздействия магнитных импульсов. Ключевая роль в таких изменениях отводится наличию микропримесей, которые инициируют переупорядочение атомов под влиянием магнитных импульсов, интенсифицирующих перенос зарядов между металлоидами и магнитоактивными атомами. Расширение энергетического спектра эмитируемых электронов свидетельствует в пользу превалирования квантоворазмерных эффектов в процессах электронной эмиссии.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования выполнены при частичной финансовой поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований и правительства Ивановской области (проект № 18-43-370012) и гранта РФФИ и правительства Калужской области (проект № 18-41-400001).

Авторы признательны сотрудникам ООО "НПК "Автоприбор" (г. Владимир) за предоставленные образцы сплавов и участие в обсуждении результатов работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Егоров Н.В., Шешин Е.П. Автоэлектронная эмиссия. Принципы и приборы. Долгопрудный: Интеллект, 2011. 704 с.
- Глезер А.М., Молотилов Б.В. Структура и механические свойства аморфных сплавов. М.: Металлургия, 1992. 208 с.
- 3. *Егоров Н.В., Шешин Е.П.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2017. № 3. С. 5. https://doi.org/10.7868/S0207352817030088
- Белянин А.Ф., Борисов В.В., Самойлович М.И., Багдасарян А.С. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2017. № 3. С. 16. https://doi.org/10.7868/S0207352817030052
- 5. *Сахаров А.С., Иванов В.А.* // Успехи прикладной физики. 2016. Т. 4. № 2. С. 150.
- Шешин Е.П. Структура поверхности и автоэлектронные свойства углеродных материалов. М.: МФТИ. Физматкнига, 2001. 287 с.
- 7. Коротков К.Г. Принципы анализа в ГРВ биоэлектрографии. Санкт-Петербург: Реноме, 2007. 286 с.
- 8. Брусиловский Б.А. Кинетическая ионно-электронная эмиссия. М.: Энергоатомиздат, 1990. 184 с.
- 9. Альшиц В.И., Даринская Е.В., Колдаева М.В., Петржик Е.А. // Кристаллография. 2003. Т. 48. № 5. С. 826.

- 10. Шипко М.Н., Тихонов А.И., Степович М.А., Коровушкин В.В., Савченко Е.С., Корнев И.А. // Прикладная физика. 2018. № 4. С. 94.
- 11. Каминская Т.П., Коровушкин В.В., Попов В.В., Шипко М.Н., Степович М.А. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2014. № 12. С. 26. https://doi.org/10.7868/S0207352814120117
- Шипко М.Н., Тихонов А.И., Степович М.А., Вирюс А.А., Каминская Т.П., Коровушкин В.В., Савченко Е.С., Еремин И.В. // Известия РАН. Серия физическая. 2018. Т. 82. № 8. С. 1090. https://doi.org/10.1134/S0367676518080379
- Шипко М.Н., Коровушкин В.В., Савченко А.Г., Степович М.А., Бахтеева Н.Д., Савченко Е.С., Тодорова Е.В. // Прикладная физика. 2019. № 3. С. 81.
- Viryus A.A., Kaminskaya T.P., Shipko M.N., Bakhteeva N.D., Korovushkin V.V., Savchenko A.G., Stepovich M.A., Savchenko E.S., Todorova E.V. // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2020. V. 848. Art. № 012085. https://doi.org/10.1088/1757-899X/848/1/012085

15. Шипко М.Н., Степович М.А., Сибирев А.Л., Усольцева Н.В., Масленникова О.М., Смирнова А.И. // Известия РАН. Серия физическая. 2018. Т. 82. № 8. С. 1058.

https://doi.org/10.1134/S0367676518080367

- Stepovich M.A., Maslennikova O.M., Shipko M.N., Sibirev A.L., Chrishtop V.V. // J. Cardiology and Cardiovascular Therapy. 2018. V. 9. № 4. JOCCT.MS.ID. 55577. https://doi.org/10.19080/JOCCT.2018.09.555770
- Шипко М.Н., Усольцева Н.В., Сибирев А.Л., Масленникова О.М., Степович М.А., Смирнова А.И. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2019. № 8. С. 102. https://doi.org/10.1134/S020735281908016X
- 18. Степович М.А., Шипко М.Н., Сибирев А.Л., Смирнова А.И., Усольцева Н.В. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2019. № 12. С. 88. https://doi.org/10.1134/S1028096019120306
- Шипко М.Н., Степович М. А., Сибирев А.Л, Мельникова О.С., Смирнова А.И., Усольцева Н.В. // Известия РАН. Серия физическая. 2020. Т. 84. № 7. С. 994. https://doi.org/10.31857/S0367676520070273

Influence of Magneto-Pulse Treatment on Emission and Magnetic Properties of the Surface Layer of Amorphous Alloys Used in Electrical Engineering

M. N. Shipko^{1, *}, A. L. Sibirev², M. A. Stepovich³, A. I. Tikhonov¹, and E. S. Savchenko⁴

¹Ivanovo State Power Engineering University, Ivanovo, 153003 Russia
 ²Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, 153000 Russia
 ³Tsiolkovsky Kaluga State University, Kaluga, 248023 Russia
 ⁴National University of Science and Technology "MISiS", Moscow, 119991 Russia
 *e-mail: michael-1946@mail.ru

The effect of treatment by weak pulses of a magnetic field on the emission and magnetic properties of the surface layer of amorphous Fe(SiBNb) alloys used in electrical devices has been studied. To identify areas of local disturbance of the electric field on microroughnesses of the surface, the method of gas-discharge visualization was used. Changes in the characteristics of alloys are explained by the presence of trace impurities that initiate the reordering of atoms under the influence of magnetic pulses, which intensify the transfer of charges between metalloids and magnetoactive atoms. The study of the energy spectrum of the emitted electrons made it possible to draw a conclusion about the prevalence of quantum-size effects in the processes of electron emission.

Keywords: amorphous alloys, weak pulses of a magnetic field, reordering of atoms, electron emission, quantum size effects.

УДК 620.193.616.755

КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ СПЛАВОВ НИКЕЛЬ–РЕНИЙ В КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ КИСЛОТАХ

© 2021 г. В. В. Паршутин^{*a*}, М. В. Герасимов^{*b*, *}, Н. Л. Богдашкина^{*b*}

^аИнститут прикладной физики, Кишинев, MD-2028 Молдова ^bИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, 119071 Россия

> *e-mail: mvger2018@yandex.ru Поступила в редакцию 22.01.2021 г. После доработки 20.02.2021 г. Принята к публикации 25.02.2021 г.

В работе изучалось коррозионное поведение никеля, рения и их сплавов в концентрированных неокислительной и окислительной кислотах. Предложен механизм коррозионного растворения сплавов никель—рений в концентрированных соляной и азотной кислотах. На основании рентгеновских исследований установлено избирательное растворение никеля с поверхности сплавов никельрений. Травление идет преимущественно с определенных граней, особенно по плоскости [111]. Введение рения в никель в количестве 5, 10 и 20 вес. % неоднозначно влияет на скорость коррозии всего сплава: в зависимости от соотношения никеля и рения в сплаве может как уменьшаться, так и увеличиваться скорость коррозии сплава в неокислительной и окислительной кислотах. Сплав с 20%ным содержанием рения является "граничным" в концентрированной соляной кислоте с точки зрения достижения необходимой концентрации рения на поверхности и уменьшения скорости растворения сплавов. В концентрированной азотной кислоте и царской водке повышение концентрации рения в сплаве выше 10% является нецелесообразным, т. к. скорость коррозии существенно возрастает. Установлена повышенная скорость растворения сплавов в азотной кислоте по сравнению с соляной.

Ключевые слова: коррозия, скорость коррозии, дифрактограмма, сплавы никель-рений, никель, рений, соляная кислота, азотная кислота.

DOI: 10.31857/S1028096021090144

введение

Рений известен как жаростойкий металл, температура плавления которого составляет 3186°С против 1455°С для никеля. Рений часто вводят в сплавы для повышения их жаростойкости. Сплавы никель—рений также используются в технике благодаря механическим свойствам [1].

Рений обладает высокой коррозионной стойкостью в ряде агрессивных коррозионно-активных сред, например, кислотах, в том числе концентрированных. Рений стоек также и при анодной поляризации и в отличие от титана может быть использован в качестве покрытия анодов при катодной защите трубопроводов [2].

Рений является достаточно электроположительным металлом (потенциал реакции Re \rightarrow \rightarrow Re³⁺ + 3ē для кислых сред соответствует +0.25 B). По своей термодинамической стабильности рений стоит на девятом месте после Au, Pt, Ir, Pd, Bh, Ag, Hg и Cu. Согласно данной классификации, рений входит в группу металлов промежуточной термодинамической стабильности полублагородных металлов. Данная группа отличается тем, что входящие в нее металлы термодинамически стабильны в кислых и нейтральных средах только в отсутствие кислорода или других окислителей. Рений может также пассивироваться за счет образования на его поверхности оксида ReO₂.

Никель является также цветным металлом и обладает высокой коррозионной стойкостью в ряде кислых сред [3], не говоря уже о нейтральных и щелочных [4]. Его часто вводят в виде легирующей добавки в сплавы для повышения их коррозионной стойкости. Согласно диаграмме Пурбе [5], никель в рассматриваемых кислотах должен растворяться по реакции Ni \rightarrow Ni²⁺ + 2ē, потенциал которой равен -0.25 B [6].

Рений является более электроположительным металлом в паре рений—никель и при коррозии сплавов никель—рений области, обогащенные рением, должны служить катодом по отношению к никель обогащенным областям. Поверхность должна обогащаться рением в результате избирательного растворения никеля. Следует отметить, коррозионная стойкость чистого никеля, как правило, уступает таковой для рения. При этом цена рения значительно превосходит стоимость никеля. Сплавы никеля с рением могут представлять практический интерес ввиду снижения их стоимости за счет никеля для условий, где возможно использование данных сплавов в отличие от дорогостоящего рения. С другой стороны, никель повышает пластичность рения и, соответственно облегчает обрабатываемость изделий из сплавов никель–рений.

Практическое использование сплавы никельрений получили как материал для лопаток газотурбинных двигателей [7, 8]. В ряде случаев может представлять практический интерес коррозионная стойкость сплавов никель—рений в сильнокислых коррозионно-активных средах, например, при переработке отходов, содержащих никель и рений [9].

С другой стороны, сплавы никеля и рения могут быть получены в виде покрытий на поверхности металлов и сплавов [10].

В работах [11, 12] предложено использовать осажденные гальваническим способом сплавы никель—рений как катоды для производства водорода. Показана высокая эффективность таких электродов.

В работе рассмотрена коррозионная стойкость сплавов никель—рений, содержащих 5, 10 и 20 вес. % рения, а также чистых никеля и рения в концентрированных соляной и азотной кислотах при комнатной температуре.

В цель работы входило установление взаимосвязь скорости и механизма коррозии сплавов никель—рений с разным содержанием рения (5, 10 и 20%) в сильноагрессивных концентрированных соляной и азотной кислотах.

МЕТОДИКА

Для изготовления сплавов был использован порошковый рений чистотой 99.9%, дополнительно очищенный от легкоплавких и газообразных примесей плавкой в вакуумной дуговой печи [13], а также электролитический никель марки НЭ чистотой 99.9%, переплавленный в вакуумной дуговой печи. Все сплавы были изготовлены методом плавления в электродуговой печи с не расходуемым вольфрамовым электродом на медном водоохлаждаемом поду в атмосфере очищенного гелия при остаточном давлении 200-300 мм рт. ст. Сплавы получены с использованием предварительно выплавленных лигатур. Каждый слиток переплавляли 3-4 раза, достигая равномерного состава по всему сечению. Однородность контролировали микроструктурным анализом и измерением твердости сплавов. Затем слитки отжигали при температуре 1000°С в течение двух часов и прокатывали вхолодную с промежуточными отжигами при той же температуре. Время выдержки составляло 15 мин.

Коррозионные испытания металлов проведены при температуре 25°С путем полного погружения образцов при доступе воздуха. Скорость коррозии рассчитана по изменению веса образцов размерами $10 \times 20 \times 0.2$ мм.

Образцы были предварительно обработаны наждачной бумагой, выдержаны в течение суток в эксикаторе над свежепрокаленным $CaCl_2$, а перед опытом обезжирены в ацетоне и промыты дистиллированной водой. Время выдержки составило 1 ч. Состав поверхностных пленок был определен методом рентгеноструктурного анализа на универсальных дифрактометрах HZG-4B и ДРОН-3M при излучениях CoK_{α} и CuK_{α} .

В статье приведены данные только для деформированных сплавов. Значения скорости коррозии отожженных сплавов будут другими.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как известно, никель образует ряд твердых растворов в интервале концентраций от 0 до 12 ат. % рения. Далее идет двухфазная область примерно от 12 до 90 ат. % рения. То есть сплавы с 5, 10 и 20 вес. % попадают в область твердых растворов. Можно заранее предположить, что существенное влияние на скорость коррозии сплавов будет оказывать селективное растворение, так как вторая фаза отсутствует и система является гомогенной. Возможно снижение скорости коррозии сплавов как из-за обогащения в результате коррозии поверхности более термодинамически стабильным компонентом и как следствие, ее "экранирование", так и смещение потенциала коррозии в область значительно более положительных значений ввиду облегчения катодного процесса из-за накопления на поверхности "катодного" компонента. В обоих случаях таким компонентом является рений.

Как видно из рис. 1 и 2 в интервале концентраций 10–20 вес. % рения в сплаве имеются перегибы на графиках зависимости скорости коррозии от состава сплава. Так как никаких фаз при данных содержаниях рения в сплавах не образуется, то, вероятно, данные изменения могут быть связаны с существенным повышением содержания рения в сплаве, точнее с его содержанием на поверхности сплава.

Коррозия сплавов никель—рений в концентрированной соляной кислоте при комнатной температуре в зависимости от состава имеет следующие особенности. Как видно из рис. 1, введение рения в никель в количестве 5 и 10 вес. % несколько понижает скорость коррозии с 9.45 г/м² · ч для чистого никеля до 8 г/м² · ч для сплавов с 5 и 10% рения. Скорость коррозии сплавов снижает-



Рис. 1. Зависимость скорости коррозии сплавов никель-рений от состава в концентрированной соляной кислоте.

ся незначительно, примерно на 20% по сравнению с чистым никелем. Для 5 и 10% рения скорость коррозии примерно одинакова, разница находится в пределах ошибки эксперимента. Это может быть обусловлено обогащением поверхности рением в результате избирательного растворения никеля и, как следствие, уменьшением площади поверхности, занятой никелем. По данным Томашова Н.Д. [14], введение всего лишь 0.1% Pd в титан в агрессивных кислотах высокой концентрации приводит в результате селективного растворения к заполнению палладием поверхности на 20%. Подобные процессы могут происходить и на поверхности исследуемых сплавов, например, заполнение 20% поверхности сплавов 5 и 10% никельрений рением в результате избирательного (селективного) растворения никеля.

Это подтверждается результатами рентгеноструктурного анализа (рис. За, Зб). Так, на рентгенограммах сплава Ni–10Re заметно уменьшение интенсивности рефлексов Ni от плоскостей [311] и [200] по сравнению с нетравленым образцом и очень сильное – от плоскости [111]. Интенсивность рефлексов от плоскости [220] остается на прежнем уровне. Появляются новые рефлексы (на электронограммах также), свидетельствующие о формировании дополнительной фазы, по-видимому, гидроксилхлорида Ni₂Cl(OH)₃ и оксида ReO₃. Появление области высокого диффузионного фона (размытый максимум с d = 2.617 Å свидетельствует об образовании аморфных фаз.

При повышении содержания рения до 20% происходит существенное падение скорости коррозии сплава (менее 2 г/м² · ч) и приближение ее по значению к скорости коррозии чистого рения в данных условиях (около 1 г/м² · ч). При этом скорость растворения сплава с 20% рения падает в пять раз по сравнению с чистым никелем и в четыре раза по сравнению со сплавами 5 и 10%.

Увеличение содержания рения до 20% в сплаве соответствует исходному (до коррозии) увеличе-



Рис. 2. Зависимость скорости коррозии сплавов никель—рений от состава в концентрированной азотной кислоте.

нию площади рения на поверхности. Если в сплаве с 5% рения изначально на 1 атом рения приходится 60 атомов никеля, то с 10% - 30 атомов, а в 20%-ном сплаве – уже 15. Вероятнее всего, происходит заполнение всей поверхности рением в результате избирательного растворения никеля. Об этом косвенно свидетельствуют близкие значения скоростей коррозии чистого рения и сплава никель-20% рения. Потенциал коррозии по значению должен приближаться к потенциалу коррозию чистого рения в данных условиях. Вполне возможно экранирование почти всей поверхности рением, как более термодинамически стабильным элементом в паре никель-рений. и уменьшении суммарной скорости коррозии сплава. По мнению Томашова Н.Д. и Черновой Г.П., высокая коррозионная стойкость рения обусловлена его высокой термодинамической стабильностью [15].

Данный механизм коррозии может быть подобным таковому для сплавов Ag—Au, Cu—Au, когда вся поверхность обогащается более термодинамически стабильным золотом в результате избирательного растворения менее стойкого компонента, в данном примере меди или серебра [16]. Однако, строго говоря, процесс коррозии в паре никель рений отличается от растворения двойных сплавов с элементами с разной термодинамической стабильностью.

Отдельно следует отметить, что никель может давать окисленные формы в соляной кислоте. Так, согласно данным рентгеновского анализа, для сплава с 10% рения появляются новые рефлексы (на электронограммах также), свидетельствующие о формировании дополнительной фазы, по-видимому, гидроксилхлорида никеля Ni₂Cl(OH)₃. Возможно, механизм коррозии сплава с 20%-ным содержанием рения имеет определённую схожесть с коррозией ферритных сталей, покрытых карбидной сеткой в результате селективного растворения, когда потенциал коррозии ста-



Рис. 3. Дифрактограммы сплавов Ni-10Re до коррозии (а) и после коррозии в концентрированных HCl (б), HNO₃ (в).

лей сильно облагораживался [17]. Вероятно, разницу в скоростях коррозии рения и сплава никель—20% рения дает растворение основы никеля через поверхностный слой, сильно обогащенный рением.

Соляная кислота, для которой рассмотрен пример коррозии сплавов никель—рений, отно-

сится к неокислительным кислотам. В противоположность соляной кислоте азотная является сильной окислительной кислотой. Рассмотрим коррозию сплавов в концентрированной азотной кислоте. Как видно из рис. 2, значения скоростей коррозии как сплавов, так и чистых металлов существенным образом возрастают. Сплавы и чистые металлы (их составляющие) находятся в активной области растворения. На зависимости состав—скорость коррозии имеется минимум при 5— 10% рения.

Особенностью азотной кислоты является то,

что азот, входящий в состав NO_3^- , имеет высшую степень окисления +5 и поэтому обладает сильными окислительными свойствами. Максимальное значение электродного потенциала для нитрат-иона равно 0.96 В, поэтому азотная кислота является очень сильным окислителем. Роль окислителя в реакциях взаимодействия металлов с азотной кислотой выполняет N^{5+} . Следовательно, водород в отличие от соляной кислоты никогда не выделяется при взаимодействии металлов с азотной кислотой (независимо от концентрации).

Сильные окислительные свойства азотной кислоты приводят к возрастанию скорости коррозии никеля и сплавов на два порядка по сравнению с соляной кислотой (рис. 1 и 2). Значения скорости коррозии находятся в пределах от несколько сотен до десятков г/м² · ч. Металлы (никель и рений) и их сплавы, вероятно, находятся в активной области растворения. Сначала скорость коррозии падает от 424 г/м² · ч для чистого никеля до 33 и 27 г/м² · ч для сплавов с 5 и 10% рения соответственно, являющихся твердыми растворами рения в никеле. Затем скорость коррозии резко возрастает до 237г/м² · ч для сплава с 20% рения.

Данный минимум при 5 и 10% на зависимости скорость коррозии—состав сплава не может быть связан с обогащением поверхности рением. Так, скорость коррозии чистого рения в данных условиях составляет более $200 \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч}$. В таких условиях рений является эффективным катодом, на котором могут протекать катодные реакции с образованием и выделением в газовую фазуNO₂1.

Независимо от активности металла реакция взаимодействия с HNO₃(конц.) протекает по схеме:

Скорее всего, потенциал коррозии сплавов с 5 и 10% рения сдвигается в область значительных положительных значений (по сравнению с чистым никелем), где возможно также образование окисленных форм никеля, что и приводит к снижению скорости коррозии сплавов на порядок по сравнению с чистым никелем и в семь раз по сравнению с чистым рением. При этом поверхность обогащается рением. Так, на рентгенограммах сплава Ni–10Re (рис. 3в) обнаружили заметное уменьшение интенсивности рефлексов Ni (по сравнению с нетравленым образцом) от плоскости [200] и очень сильное – от плоскости [111]. Интенсивности рефлексов от плоскостей [311] и [220] остаются без изменений. Появляется область высокого диффузионного фона (интенсивность диффузного пика выше, чем после травления в HCl), свидетельствующая о присутствии аморфных фаз. Размытый максимум имеет d = 2.897 Å. Возможно также влияние на скорость коррозии образующихся на поверхности аморфных фаз.

Скачок скорости коррозии сплава с 20% рения может быть связан со значительным увеличением содержания рения на поверхности сплава и смещением потенциала коррозии сплава к значениям, близким потенциалу коррозии чистого рения. Об этом косвенно свидетельствуют значения скоростей коррозии чистого рения и сплава с 20% рения (226 и 237 г/м² · ч соответственно).

Как отмечено выше, в данном сплаве на 1 атом рения приходится 15 атомов никеля, и вполне возможно покрытие всей поверхности рением в результате селективного растворения. Об этом свидетельствуют данные рентгеновского анализа. Как показали рентгенограммы, происходит заметное уменьшение интенсивности рефлексов никеля от плоскостей [200] и [111] по сравнению с нетравленым образцом.

В данном случае проявляется определенное сходство для сплава с 20% рения с коррозией в соляной кислоте. Также происходит обогащение поверхности рением, но в отличие от коррозии в соляной кислоте, где сплав пассивируется, в азотной кислоте данный сплав растворяется активно, о чем свидетельствуют значения скоростей коррозии.

Очень высокая скорость растворения чистого рения в данных условиях (226 г/м² · ч), вероятно, обусловлена образованием на его поверхности окислов высшей валентности (+7) [18], которые легко растворимы в кислотах. Металлический рений легко растворяется в концентрированной азотной кислоте с образованием рениевой кислоты и большим количеством двуокиси азота:

$$\operatorname{Re} + 7\operatorname{HNO}_3 = \operatorname{HReO}_4 + 7\operatorname{NO}_2^{\uparrow} + 3\operatorname{H}_2^{\circ}O.$$
 (2)

Известно [19], что азотная кислота является сильным окислителем и смещает потенциал чистого рения в область значительных положительных величин потенциала, положительнее +1 В [н. в. э.].

Как следует из выше проведённых экспериментов, наиболее эффективными при коррозии в азотной кислоте являются добавки в сплав 5 и 10% рения. Как известно, сначала происходит возрастание скорости коррозии сплавов [15], в результате чего поверхность обогащается рением. Рений как эффективная катодная добавка (после возрастания его содержания на поверхности) способствует смещению потенциала коррозии сплавов к более положительным значениям потенциала, при которых возможно образование защитных соединений никеля. При больших исходных содержаниях рения (20%) сразу реализуются высокие скорости растворения, при которых кинетически невозможно образование защитных соединений никеля. Аналогичные процессы происходят и при легировании титана палладием и рутением в количестве более 5% [15].

Таким образом, на всех зависимостях скорости коррозии сплавов никель-рений от состава сплавов наблюдается перелом в свойствах в интервале от 10 до 20% рения. Вероятно, увеличение содержания "катодной" добавки в каждом конкретном сплаве имеет свой предел, то есть увеличение ее содержания в сплаве выше определённых значений является не эффективным и даже вредным. При этом природа коррозии (механизм коррозии) чистых металлов, никеля и рения в концентрированных кислотах, вероятно, отличается от коррозии их сплавов. Металлы, на основе которых получен сплав, могут вносить индивидуальные свойства в его коррозионное поведение, но при этом механизм коррозионного поведения каждого отдельного сплава будет иметь свои отличия и особенности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Скорость коррозии сплавов никель—рений определяется как условиями коррозии, а именно кислотой, окислительной, неокислительной, так и составом сплава, а именно непосредственным содержанием рения.

Введение рения в никель в количестве 5, 10 и 20 вес. % неоднозначно влияет на скорость коррозии всего сплава, и в зависимости от соотношения никеля и рения в сплаве может как уменьшаться, так и увеличиваться скорость коррозии сплава в неокислительной и окислительной кислотах.

Сплав с 20 вес. % или 8 ат. %. рения является "граничным" в концентрированной соляной кислоте с точки зрения достижения необходимой концентрации рения на поверхности и уменьшения скорости растворения сплавов.

В концентрированной азотной кислоте и царской водке повышение содержания рения в сплаве выше 10% является нецелесообразным, так как скорость коррозии существенно возрастает.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Физико-химичесике свойства сплавов рения. Сборник статей / Отв. ред. Е.М. Савицкий, М.А. Тылкина. М.: Наука, 1979. 215 с.
- 2. *Томашов Н.Д., Матвеева Г.В.* // Рений в новой технике. Ч. 2. М.: Наука, 1970. С. 150.

- 3. Батраков В.В., Батраков В.П., Пивоварова Л.Н., Соболь В.В. Коррозия конструкционных материалов. М.: Металлургия, 1990. 320 с.
- 4. *Перельман Ф.М., Зворыкин А.Я.* Кобальт и никель. М.: Наука, 1975. 215 с.
- 5. *Тодт* Ф. Коррозия и защита от коррозии. М.: Изд-во Химия, 1966. 847 с.
- 6. *Сухотин А.М.* Справочник по электрохимии. Ленинград: Химия, 1981. 488 с.
- 7. *Каблов Е.Н., Толораия В.Н., Орехов Н.Г. //* Металловедение и термическая обработка металлов. 2002. № 7. С. 7.
- 8. Петрушин Е.В., Оспенникова Е.Г., Елютин Е.С. // Авиационные материалы и технологии. 2014. № 5. С. 5.
- Патент 2555317. РФ. Способ получения металлических порошков никеля и рения с различным соотношением компонентов при переработке ренийсодержащих жаропрочных никелевых сплавов / МИТХТ им. М.В. Ломоносова. Чернышова О.В., Дробот Д.В., Чернышов В.И. // Б.И. 2015. № 19. С. 1–6.
- Крутских В.М., Дровосеков А.Б., Иванов М.В. // Электрохимия. 2016. Т. 52. № 9. С. 980. https://doi.org/10.7868/S042485701609005X

- Кузнецов В.В., Гамбург Ю.Д., Крутских В.М., Жуликов В.В., Филатова Е.А., Тригуб А.Л., Белякова О.А. // Электрохимия. 2020. Т. 56. № 10. С. 909. https://doi.org/10.31857/S0424857020100072
- Кузнецов В.В., Гамбург Ю.Д., Жуликов В.В., Баталов Р.С., Филатова // Гальванотехника и обработка поверхности. 2018. Т. 26. № 4. С. 4. https://doi.org/10.47188/0869-532620182644
- 13. Палант А.А., Трошкина И.Д., Чекмарев А.Н. Металлургия рения. Москва: Наука, 2007. 298 с.
- 14. *Томашов Н.Д.* Титан и коррозионностойкие сплавы на его основе. М.: Металлургия, 1985. 80 с.
- 15. Томашов Н.Д., Чернова Г.П. Теория коррозии и коррозионностойкие конструкционные сплавы. М.: Металлургия, 1993. 416 с.
- Введенский А.В., Маршаков И.К., Стекольников. Ю.А., Анохина И.В. // Защита металлов. 1985. Т. 21. № 3.С. 346.
- 17. Богдашкина Н.Л., Чернова Г.П., Рубцов А.Е., Чалых А.Е.// Защита металлов. 1989. Т. 25. № 5. С. 787.
- Борисова Л.В., Ермакова А.Н. Аналитическая химия рения. М.: Наука, 1974. 319 с.
- 19. *Голубев А.И*. Коррозия и защита конструкционных сплавов. М.: Наука, 1966. С. 175.

Corrosion Behavior of Nickel-Rhenium Alloys in Concentrated Acids

V. V. Parshutin¹, M. V. Gerasimov^{2, *}, and N. L. Bogdashkina²

¹Institute of Applied Physics, Kishinev, MD2028 Moldova

²Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences Moscow, 119071 Russia *e-mail: myger2018@yandex.ru

The work investigates the corrosion behavior of nickel, rhenium and their alloys in concentrated non-oxidizing and oxidizing acids. The mechanism of corrosion dissolution of nickel—rhenium alloys in concentrated hydrochloric and nitric acids is proposed. Based on X-ray studies, the predominant dissolution of nickel from the surface of nickel—rhenium alloys has been established. Etching occurs mainly from certain edges, especially along the [111] plane. The introduction of rhenium into nickel in an amount of 5, 10, and 20 wt % has an ambiguous effect on the corrosion rate of the entire alloy and, depending on the ratio of nickel and rhenium in the alloy, the corrosion rate of the alloy in non-oxidizing and oxidizing acids can both decrease and increase. An alloy with 20% rhenium is "boundary" in concentrated hydrochloric acid from the point of view of achieving the required concentration of rhenium on the surface and reducing the rate of dissolution of the alloys. In concentrated nitric acid and aqua regia, an increase in the rhenium content in the alloy above 10% is impractical, since the corrosion rate increases significantly. An increased rate of dissolution of alloys in nitric acid compared to hydrochloric acid was established.

Keywords: corrosion, corrosion rate, diffractogram, nickel–rhenium alloys, nickel, rhenium, hydrochloric acid, nitric acid.

УДК 537.533.35:621.382

ОЦЕНКА МИКРОСТРУКТУРНОЙ СМАЧИВАЕМОСТИ НЕФТЕНАСЫЩЕННЫХ ПОРОД В РЭМ

© 2021 г. В.А.Кузьмин*

Институт проблем нефти и газа Российской академии наук, Москва, 119333 Россия *e-mail: kuzminva@mail.ru

Поступила в редакцию 14.12.2020 г. После доработки 25.01.2021 г. Принята к публикации 30.01.2021 г.

Описана методика и приведены результаты экспериментов по определению микроструктурной смачиваемости карбонатной породы в растровом электронном микроскопе (РЭМ) в низковакуумном режиме с использованием специальной камеры. Для этого реализован принцип самопроизвольного формирования микроскопических капель воды на поверхности образца в результате конденсации паров и измерения краевого угла смачивания на РЭМ-изображениях. Показана возможность определения поверхностных свойств дисперсных частиц с различным минеральным составом. Анализ поверхностных свойств порового пространства в РЭМ на нефтенасыщенных породах позволяет детализировать смачиваемые свойства в поровом пространстве на микромасштабном уровне. Такие исследования имеют практическое значение в нефтяной геологии. Детальные определения смачиваемости позволяют прогнозировать обводненность добываемой продукции, а также предоставляют дополнительные возможности для принятия специальных методов для снижения значения остаточной нефти в пласте, а также повышения выработки углеводородов.

Ключевые слова: растровый электронный микроскоп, поровое пространство, смачиваемость, карбонатная порода, краевой угол смачиваемости, нефть, гидрофобность.

DOI: 10.31857/S1028096021080069

ВВЕДЕНИЕ

Для нефтегазопромысловой геологии большой интерес представляет состояние пласта с точки зрения его взаимодействия с насыщающими флюидами, то есть смачиваемостью, которая обуславливает распределение гидрофильных и гидрофобных зон в объеме пласта. Их число и чередование зависят от природы породообразующих минералов, их адсорбционной способности и физико-химических свойств флюида, а также условий фильтрации. При формировании месторождения и воздействии углеводородных компонентов поверхность пор гидрофобизуется, изменяя смачиваемость породы. Известно, что поверхностные свойства порового пространства породы существенно влияют на относительную фазовую проницаемость и капиллярное давление, а также на значение углеводородсодержания пластов. Неоднородность гидрофобизации пласта снижает эффективность процессов вытеснения и увеличивает остаточное нефтенасыщение. Учет поверхностных свойств пород-коллекторов необходим для прогнозирования обводненности добываемой продукции и принятия специальных методов для снижения значения остаточной нефти в пласте, а также повышения выработки углеводородов. При оценке запасов гидрофобные свойства пластов учитываются как фактор для их перевода в разряд трудноизвлекаемых, требующих при разработке соответствующих методов воздействия для повышения нефтеотдачи.

Таким образом, характеристика смачиваемости является необходимым критерием оценки коллектора [1], поэтому при разработке углеводородных месторождений необходимо ее учитывать.

Важной задачей моделирования фильтрационных процессов, на основе "цифрового керна" [2] является микромасштабная детализация поверхностных свойств коллекторов нефти и газа, в частности, их однородности в пределах порового канала и одного минерального породообразующего зерна. Для более детальной характеристики этого свойства введено понятие микроструктурной смачиваемости пород [3] и предложены методы ее оценки непосредственно в растровом электронном микроскопе (РЭМ).

В настоящей работе проводилась отработка методики определения смачиваемости в РЭМ и решалась задача изучения однородности гидрофобизации внутрипоровой поверхности в карбонатных породах из нефтяных месторождений. Была проведена сравнительная оценка поверхностных свойств первичного породообразующего кальцита и вторичного доломита. Эта задача имеет практическое значение, так как позволяет прогнозировать изменение смачиваемости в процессе фазовых преобразований в карбонатных породах.

В качестве объекта изучения особенностей смачиваемости внутрипорового пространства была изучена карбонатная порода непосредственно из нефтяного месторождения.

Явление смачиваемости достаточно хорошо изучено и описано в литературе, в которой это свойство определяется как тенденция жидкостей самопроизвольно покрывать поверхность твердого тела [4]. Это явление возникает на границе раздела фаз твердого и жидкого тела. Т. Юнге описывал характер смачивания поверхности с помощью (так называемого) краевого угла смачивания. Возникающие при этом силы межфазного и поверхностного натяжения в точке контакта трех фаз описываться уравнением Юнга (рис. 1) [5].

Из условия равновесия следует, что $\sigma_{T-T} = \sigma_{T-\#} + \sigma_{\#-T} \cos\theta$. Где $\sigma_{T-T} - поверхностное натяжение на границе твердое тело-газ, <math>\sigma_{T-\#} - поверхност-$ ное натяжение на границе твердое тело-жид-кость, $\sigma_{\#-T} - поверхностное$ натяжение на границе твердое тело-жид-кость, $\sigma_{\#-T} - поверхностное$ натяжение на границе жидкость-газ, θ – краевой угол смачивания. Отсюда следует уравнение Юнга: $\cos\theta = (\sigma_{T-T} - \sigma_{T-\#})/\sigma_{\#-T}$.

Степень смачивания оценивалась по краевому углу смачивания, который образуется касательными плоскостями к межфазным поверхностям, ограничивающим смачивающую жидкость, а вершина угла лежит на линии раздела трех фаз. Угол всегда отсчитывают от касательной в сторону жидкости (рис. 1). Для жидкости, смачивающей поверхность твердого тела, краевой угол θ острый ($\theta < \pi/2$), при этом чем лучше смачивание, тем меньше θ . Для полного смачивания $\theta = 0$. Для несмачивающих жидкостей краевой угол изменяется в пределах $\pi/2 < \theta < \pi$, при полном несмачивании $\theta = \pi$.

Оценка смачиваемости породы в пластовых условиях методами геофизических исследова-



Рис. 1. Векторы действия сил поверхностного натяжения по Юнгу.

ний скважин (ГИС) является сложной задачей, так как в настоящее время нет единого мнения о влиянии смачиваемости пород на их электрические свойства. Что касается лабораторных определений, то они также подвергаются критике, в основном из-за отсутствия стандартизации пробоподготовки. В связи с этим в настоящее время в петрофизических исследованиях используются различные способы определения смачиваемости пород. В литературе имеются достаточно подробные обзоры по этой теме [6], поэтому нет необходимости в их обсуждении. Наиболее детально методы описаны в работе [7]. Из наиболее распространенных приведены: метод Тульбовича [8], Амотта-Харви [9], стандартизированный метод горного бюро США (USBM) [10], измерение равновесного контактного угла [11], измерение гистерезиса на кривых относительной проницаемости [12] и метод по ОСТ 39-180-85 с использованием центрифугирования. отражающий интегральную характеристику смачиваемости поверхности пород [13].

Градация смачиваемости пород осуществляется посредством разделения их на гидрофильные и гидрофобные в зависимости от величины межфазных сил, которые определяются многочисленными факторами: природой породообразующих минералов, физико-химическими свойствами насыщающих жидкостей и др. В гидрофильных породах контакт воды с внутрипоровыми поверхностями характеризуется превышением молекулярных сил взаимодействия между ними по сравнению с силами взаимодействия между нефтью и поверхностью порового пространства. Считается, что в таких породах нефть будет стремиться занять крупные поры, центральную часть пор и каналов, а вода будет заполнять мелкие поры и контактировать с поверхностью. В случае гидрофобной породы вода будет занимать центральную часть пор и каналов, а нефть заполнять мелкие поры и контактировать с поверхностью. В последние годы проведенные в этом направлении эксперименты, в частности, с образцами, насышенными высоковязкой нефтью, показали, что эти представления могут нарушаться. Например, в образцах Усинского месторождения нефти в карбонатных породах нефть частично насыщает более мелкие поры [14]. Это существенно меняет представления о методах повышения эффективности разработки таких пород.

МЕТОДИКА

Из литературы следует, что вопрос изучения смачиваемых свойств сложной поверхности порового пространства нефтенасыщенных пород в настоящее время остается актуальным. Поэтому основной целью работы явилась отработка методики определения смачиваемости с помощью РЭМ. Использовался растровый электронный микроскоп Supra 50 VP LEO с системой микроанализа INCA Energy + Oxford, который также применялся для анализа микроструктуры. Ускоряющее напряжение прибора изменяется в пределах 0.1–30 кВ, макс. увеличение составляет ×600000, разрешение <1 нм, разрешение EDX детектора 129 эВ на MnK_{α} -линии, скорость счета до 100000 имп./с. Производитель LEO Carl Zeiss SMT Ltd – Германия.

Электронно-зондовый локальный микроанализ применялся для определения химического состава и идентификации минералов. Относительная чувствительность метода (наименьшее количество вещества, которое можно обнаружить) составляет 0.1–0.001% в зависимости от определяемого элемента и условий анализа. Точность (воспроизводимость) метода равняется 1–2%.

Для определения макромасштабной смачиваемости, т.е. смачиваемости поверхности отдельных породообразующих зерен и минералов, был применен метод формирования капель за счет конденсации влаги, который описан в [15]. Суть метода заключается в самопроизвольном формировании микроскопических капель на поверхности образца, находящегося в парах жидкости и охлажденного ниже температуры точки росы. Оценка смачиваемости внутрипоровой поверхности осуществлялась по контактным углам на РЭМ-изображениях капель. Просмотр образцов осуществлялся в режиме естественной среды "Environmental SEM" (ESEM) при низком вакууме порядка (8 Торр азота), что, как показали эксперименты, не обеспечивает стабильного режима формирования капель. Это проявлялось в постоянном изменении размера капель, их уменьшения во время наблюдения, что, по-видимому, было связано с повышением температуры капель за счет воздействия электронным пучком (протекания тока через капли). Нами были апробированы различные способы стабилизации размеров капель: понижение температуры образца и снижение тока электронного зонда. Также применялось однократное сканирование для формирования изображения. В результате экспериментов, учитывая наш опыт и других авторов, проводивших работы в этой области [16-20], для стабильного формирования капель была применена специальная закрытая камера для образца с небольшим отверстием для просмотра [21]. В камере создавалась влажная среда с более высоким значением давления паров воды, чем в колонне микроскопа в режиме ESEM. Схематично камера показана на рис. 2.

Камера представляет собой емкость диаметром 30 мм и высотой 20 мм, в которую помещают образец. В камере, помимо образца, имеется влажный пористый материал (фильтровальная



Рис. 2. Камера для просмотра влажных объектов в РЭМ в режиме ESEM.

бумага) для создания водяного пара. Над образцом в камере имеется отверстие для наблюдения в РЭМ. При исследовании камера полностью помещается в РЭМ, и наблюдение производится через отверстие диаметром 200-350 мкм в тонкой крышке толщиной 0.1 мм. За счет испарения влаги из фильтра образец через металлический держатель охлаждается. При этом микроскопические капли самопроизвольно формируются за счет конденсации паров на поверхности минеральных зерен и кристаллов. Пары воды выходят из камеры в колонну РЭМ непосредственно над зоной просмотра образца через отверстие, что позволяет сохранять парциальное давление водяного пара на приемлемом уровне (при 7°С оно равно 1 кПа или 7.5 Торр) и стабилизировать капли в этой зоне. Сформированные таким образом капли имеют очень маленький размер, что позволяет использовать их для определения микроструктурной смачиваемости. Недостатком камеры является ограниченный обзор образца.

Предложенный способ позволяет определять в микроскопе смачиваемость отдельных минеральных зерен, так как капли имеют необходимый размер. При оценке интегральной смачиваемости рассчитывают среднее значение замеренных углов на разных каплях. Определение контактного угла осуществлялось с помощью геометрических расчетов на основе замеров высоты и диаметра контактной окружности, также применяли программный метод, используя изображения капель. Для этого выбирались капли с удобным для измерения ракурсом. Краевой угол определялся как угол между касательной, проведенной к капле в точке соприкосновения трех фаз (рис. 3).

Оценка смачиваемости проводилась по классификации К.И. Багринцевой (табл. 1) с учетом гетерогенности смачиваемости порового пространства пород.



Рис. 3. Измерение краевого угла θ с помощью компьютерной программы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Помимо решения задачи отработки самой методики РЭМ-исследования микромасштабной (микроструктурной) смачиваемости, было проведено исследование смачиваемости кальцита и аутигенного доломита в поровом пространстве карбонатной породы. Для этого был изучен известняк из нефтяного пласта.

Известно, что поровая поверхность в таких пластах гидрофобизована за счет адсорбции органических компонентов нефти. Гидрофобные свойства изначально гидрофильного кальцита объясняются образованием на поверхности минерала гидрофобной пленки за счет сорбции полярных молекул поверхностно-активных углеводородов — нафтеновых кислот, асфальтенов и т.д., которые в пределах отдельных участков поверхности прорывают пленку воды и занимают активные центры поверхности. При этом интенсивность гидрофобизации зависит от размера пор, так как фильтрация углеводородов протекает в них по-разному [23].

Для исследования поверхностных свойств породообразующих минералов образец карбонатной породы был исследован в электронном микроскопе. Микрозондовый энергодисперсионный анализ показал, что анализируемая порода является известняком и имеет преимущественно кальцитовый состав (CaCO₃), в которой присутствует доломит CaMg(CO₃)₂. Морфологически доломит вторичный. На рис. 4а показаны области, в которых проводили в энергодисперсионный анализ, а на рис. 4б, в приведены полученные спектры кальцита и доломита. Процентное содержание элементов в образце (в атомных %) представлено в табл. 2. Некоторое несоответствие стехиометрическому соотношению углерода косвенно подтверждает наличие углеводородного слоя на поверхности минеральных зерен.

Анализ микроструктуры скола образца породы во вторичных электронах (стандартный режим) показал, что порода является известняком мелкозернистым, доломитизированным и представляет собой кристаллическую карбонатную матрицу, состоящую преимущественно из зерен и кристаллов кальцита размером 30—110 мкм, в котором имеются зоны образования вторичного аутигенного доломита в виде кристаллов ромбоэдрической формы размером 100—115 мкм (рис. 5).

Поровое пространство породы было изучено в РЭМ на сколах и на пришлифованной поверхности. Анализ порового пространства показал, что в породе имеется развитая система вторичных пор и каналов со сложной конфигурацией, образованных в процессе диагенетической перекристаллизации карбонатной матрицы. Поры (межзерновые и межкристаллические, иногда сводовые) инкрустированы идиоморфными ромбоэдрическими кристаллами доломита. Седиментационные поры изометрической формы имеют размер менее 10 мкм. Морфологически поры имеют сложную конфигурацию и (в основном) представляют собой промежутки между прямыми гранями зерен кальцита и вторичного доломита. Фильтрующие поры имеют форму в виде ломаного периметра с положительной и отрицательной угловатой конфигурацией (рис. 6).

Наличие в поровом пространстве большого количества острых углов способствует удержанию так называемой воды углов пор, энергетически более прочно связанной по сравнению с плоской поверхностью.

Распределение пор по размерам (катодолюминесцентный анализ) имеет слабовыраженный бимодальный вид с основным максимумом в области 200 мкм (рис. 7).

Используя методику самопроизвольной конденсации паров воды на образец и камеру с влажной средой в сочетании с режимом ESEM, были изучены поверхностные свойства кристаллов кальцита. Для этого по каплям были определены углы смачивания на их поверхности. На рис. 8 показано РЭМ - изображение поверхности скола образца при большом увеличении, на котором можно наблюдать капли воды, сконденсированные на кристаллах скаленоэдрического кальцита. Пока-

Таблица 1. Градация пород по смачиваемости по К.И. Багринцевой [22]

Водосмачивающая зона	Промежуточная область	Нефтесмачивающая зона
Фильные породы	Породы с промежуточными свойствами	Фобные породы
Краевой угол <pre>θ: 0°-75°</pre>	Краевой угол θ: 75°-105°	Краевой угол: θ >105°



Рис. 4. Результаты исследования рентгеновским микроанализом минерального состава доломитизированного участка: а – области, в которых определяли элементный состав, б – рентгеновский энергетический спектр *1* – кальцит, в – рентгеновский энергетический спектр *2* – доломит.

зана детализация участков с каплями при большем увеличении. Цифрами отмечены выделенные участки с большим увеличением для детализации капель. Размер капель составил преимущественно 2—8 мкм. Точное измерение угла смачивания для капель, расположенных на поверхности под различными углами, представляет собой определенную проблему, которая решается математически и в настоящей работе не обсуждается. Формулы для расчета контактного угла по замерам размерных параметров капель даны в работе [17].

По изображениям были проведены измерения размеров капель, а также левых и правых радиусов, ввиду того, что имелись различия до 3° на кальците и до 5° на доломите. По этим размерам вычислялся контактный радиус и определялся контактный угол. Для некоторых капель, имеющих практически перпендикулярный ракурс, контактный угол определялся программным методом по касательным.

Замеры углов смачивания на кристаллах кальцита показали наличие значительного разброса

Таблица 2. Результаты рентгеноспектрального микроанализа минеральных зерен известняка для определения смачиваемости в РЭМ

Известняк	Атомные %				
Элементы	Ca	Mg	С	0	
Спектр 1	11.31		30.52	58.17	
Спектр 2	4.80	5.68	30.35	59.16	



Рис. 5. РЭМ-изображение микроструктуры породы известняка.



Рис. 6. Морфологические особенности порового пространства известняка. Катодолюминесцентное РЭМизображение.



Рис. 7. Гистограмма долевого объемного распределения пор в породе известняка.

значений. Контактный угол, рассчитанный по размерам высоты и радиусов капель, составил $107^{\circ}-126^{\circ}$. Средний контактный угол составил $117 \pm 3^{\circ}$, т.е. согласно классификации К.И. Багринцевой, кальцит в данном образце имеет фобные свойства. Микроструктурные исследования показали некоторые особенности формирования

капель в углах пор (рис. 9), в которых капли часто формируются в виде двойников (гантелей), при этом они не сливаются.

Как уже отмечалось, важной задачей проведенных исследований было сравнение поверхностных свойств первичного кальцита и вторичного доломита, поскольку процесс образования вторичного доломита влияет на изменение поверхностных свойств пласта. Для этого были проведены определения смачиваемости по каплям на поверхности доломита (рис. 10). Средний контактный угол составил $84^\circ \pm 5^\circ$, т.е. поверхность вторичного доломита имеет промежуточные свойства по классификации К.И. Багринцевой (краевой угол смачивания находится в интервале 75° – 105°).

Результаты исследования показали, что смачиваемость первичного кальцита и вторичного доломита различна. Фобные свойства кальцита в данной породе выше. Это, вероятно, связано с различной гидрофобизацией минеральных частиц, образовавшихся в разное время после прихода нефти в пласт при формировании месторождения.



Рис. 8. Капли воды на поверхности кристаллов и их детализация. Режим ESEM. Цифрами на изображении *1*–4 (слева вверху) показаны участки с каплями, полученные с большим увеличением (изображения справа и ниже).



Рис. 9. Капли в углах пор. Режим ESEM.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования подтвердили возможность определения микроструктурной смачиваемости в РЭМ в поровом пространстве пород. Полученные результаты показали необходимость применения специальной камеры с индивидуальной влажной средой для образования микроскопических сконденсированных, стабильных капель на образце.

Проведенные в растровом электронном микроскопе исследования показали, что поверхностные свойства в пласте не является однородными даже на микромасштабном уровне и связаны не только с размерными характеристиками поровых каналов, но и минеральным составом.

Было установлено, что смачиваемость первичного кальцита и вторичного доломита, находящегося в поровом канале, различна, причем фобные свойства кальцита в данной породе выше. Однако, полученные результаты могут быть частным случаем конкретной породы, и для обобщений необходимо проводить системные исследования.

БЛАГОДАРНОСТИ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Михайлов Н.Н., Моторова К.А., Сечина Л.С.* // Технологии добычи и использования углеводородов. 2014. № 3(2). С. 1.
- Степанов С.В., Патраков Д.П., Васильев В.В., Шабаров А.Б., Шаталов А.В. // Нефтяное хозяйство. 2018. № 2. С. 18
- 3. *Михайлов Н.Н., Сечина Л.С., Моторова К.А. //* Вестник ЦКР Роснедра. 2014. № 4. С. 24.

- 4. Волков З.В. // Физическая химия. 1939. Т. 13. Вып. 2. С. 225.
- 5. Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В. Физико-химические основы смачивания и растекания. М.: Химия, 1976. 231 с.
- 6. Иванова А.А., Митюрев Н.А., Шилобреева С.Н., Черемисин А.Н. // Физика Земли. 2019. № 3. С. 135.
- Михайлов Н.Н., Моторова К.А., Сечина Л.С. Смачиваемость нефтегазовых пластовых систем. Учебное пособие. М.: Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, 2019. 360 с.
- 8. *Тульбович Б.И.* Коллекторские свойства и химия поверхности пород. Пермь: Изд-во Пермское книжное издательство, 1975. 194 с.
- 9. Ammot E. // AIME. 1959. V. 216. P. 156.
- Donaldson E.C., Lorenz P.B., Thomas R.D. // Petrol. Eng. J. 1969. V. 1. P. 13.
- 11. Dettre R.H., Johnson R.E. // Advances in Chemistry. 1964. V. 43. P. 134.
- Jones S.C., Roszelle W.O. // J. Petroleum Technology. 1978. V. 30. P. 807.
- Тульбович Б.И. Метод определения смачиваемости угла водородсодержащих пород: ОСТ 3918085. М.: Недра, 1979. 199 с.
- 14. Михайлов. К.А. Моторова, В.Л. Кузьмин и др. // Микроструктурная смачиваемость. Специфика проявления и влияния на фильтрационные свойства пласта. Miedzynarodowa Konferencja Naukowo-Techniezna Geopetrol 2012 / Prace Naukowe INiG nr 182. Instvtut Naftv i Gazu. Krakow, 2012. P. 629.
- 15. Патент № 2490614 (РФ). Способ определения дифференцированной смачиваемости минералов, входящих в состав пород-коллекторов / ИПНГ РАН. Кузьмин В.А., Михайлов Н.Н., Моторова К.А., Кузьмина И.И. // Б.И. 2013. № 23. С. 56.
- Buckman J.O. Wettability Studies of Petroleum Reservoir Rocks. // Department of Petroleum Engineering, Heriot-Watt University, Riccarton, Edinburgh, EH14 (1914) 4AS, Scotland. https://www.researchgate.net/publication/293822945_ESEM_Application_Note_Wettability_Studies_of_Petroleum_Reservoir_Rocks
- Ivanova A., Mitiurev N., Cheremisin A., Orekhov A., Kamyshinsky R., Vasiliev A. // Characterization of Organic Layer in Oil Carbonate Reservoir Rocks and its Effect on Microscale Wetting Properties. 2019. Scientific Reports. 2019. 9:10667. https://doi.org/10.1038/s41598-019-47139-y
- Kovscek A.R., Wong H., Radke C.J. // AIChE J. 1993. № 39(6). P. 1072.
- 19. *Mitchell A.G., Hazell L.B., Webb K.J.* Wettability determination: pore surface analysis. Proceedings of the SPE Annual Technical Conference and Exhibition, New Orleans, La, USA, 1990. September. P. 351.
- 20. *Robin M., Combes R., Degreve F., Cuiec L.* // SPE. 1997. № 337235. P. 251.
- 21. *Кузьмин В.А., Бочко Р.А.* // Известия АН СССР. Сер. физ. 1977. Т. 41. № 11. 1977. С. 11.
- 22. Багринцева К.И. // Карбонатные породы коллекторы нефти и газа. М.: Недра, 1977. С. 220.

 Михайлов Н.Н., Сечина Л.С. // Доклады IV Международного научного симпозиума "Теория и практика применения 150 методов увеличения нефтеотдачи пластов". М.: ОАО "Всероссийский нефтегазовый научно-исследовательский институт". 2013. № 2. С. 14.

Estimation of Microstructural Wettability of Oil-Saturated Rocks in SEM

V. A. Kuzmin*

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

The technique is described and the results of experiments on determining the microstructural wettability of carbonate rock in a scanning electron microscope (SEM) in a low-vacuum mode using a special camera are presented. For this, the principle of spontaneous formation of microscopic water droplets on the sample surface as a result of vapor condensation and measurement of the contact angle on SEM images is implemented. The possibility of determining the surface properties of dispersed particles with different mineral composition is shown. Analysis of the surface properties of the pore space in the SEM on oil-saturated formations makes it possible to detail the wettable properties in the pore space at the microscale level. Such studies are of practical importance in petroleum geology. Detailed definitions of wettability make it possible to predict the water cut of the produced products and the adoption of special methods to reduce the value of residual oil in the reservoir, as well as increase the production of hydrocarbons.

Keywords: scanning electron microscope, pore space, wettability, carbonate rock, contact angle, oil, hydrophobicity.

УДК 537.533

КАЛИБРОВКА РАСТРОВОГО ЭЛЕКТРОННОГО МИКРОСКОПА. 2. МЕТОДЫ ОБРАБОТКИ СИГНАЛОВ

© 2021 г. Ю. А. Новиков*

Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, 119991 Россия *e-mail: nya@kapella.gpi.ru Поступила в редакцию 24.12.2020 г. После доработки 24.02.2021 г. Принята к публикации 28.02.2021 г.

Рассмотрено влияние обработки изображений растрового электронного микроскопа на калибровку РЭМ с помощью тест-объектов с трапециевидным профилем рельефа и большими углами наклона боковых стенок. Продемонстрировано влияние разных методов линеаризации сигналов РЭМ на точность калибровки. Приведены два метода калибровки РЭМ и осуществлен выбор наилучшего метода. Демонстрируется преимущество корреляционного анализа при калибровке РЭМ. Показано, что только применение виртуального растрового электронного микроскопа гарантирует правильность калибровки РЭМ.

Ключевые слова: тест-объект, калибровка, растровый электронный микроскоп (РЭМ) **DOI:** 10.31857/S1028096021090132

1. ВВЕДЕНИЕ

Растровая электронная микроскопия получила широкое распространение в науке, технике и технологии благодаря наличию растровых электронных микроскопов (РЭМ) высокого разрешения и большого количества методов исследования, реализованных на РЭМ [1, 2]. Кроме того, для РЭМ была разработана система передачи размера от Первичного эталона длины — метра, до потребителя [3, 4]. Эта система позволяет проводить измерения линейных размеров рельефных структур на РЭМ в диапазоне от 10 нм до 100 мкм.

Проведение таких измерений требует осуществлять калибровку растровых электронных микроскопов с высокой точностью. Для этого были созданы тест-объекты [5–8] для калибровки РЭМ и сами методы калибровки [5–8]. Кроме того, был создан виртуальный растровый электронный микроскоп (ВРЭМ) [9, 10], который позволяет верифицировать результаты, получаемые на РЭМ.

В настоящее время рекомендуется [3–8] делать калибровку РЭМ с помощью рельефных кремниевых структур [5–8], имеющих трапециевидный профиль с большими углами наклона боковых стенок. Существует несколько видов таких тест-объектов. Однако наибольшее распространение получил тест-объект МШПС-2.0К [5–8]. Качество его изготовления высокое. Однако идеальных технологий не бывает. Поэтому в работах [7, 8] были рассмотрены методы контроля качества изготовления тест-объекта МШПС-2.0К и выбора наилучших элементов рельефа для использования их в процессе калибровки РЭМ.

Таким образом, были созданы все условия для осуществления калибровки РЭМ. Однако, как оказалось, существуют ряд сложностей, которые затрудняют калибровку РЭМ [11]. Так не при всех режимах работы РЭМ можно проводить его калибровку. Кроме того, на точность калибровки влияют методы обработки изображений тест-объекта. Незнание этих и других особенностей использования тест-объектов в процессе калибровки приводит к ошибкам в интерпретации результатов калибровки, что влечет за собой большие ошибки в измерении линейных размеров элементов рельефных структур нанометрового диапазона.

Для решения этих проблем возникла необходимо рассмотреть все особенности калибровки РЭМ с помощью структур с трапециевидным профилем и большими углами наклона боковых стенок выступов и канавок. Так в работе [11] было рассмотрено влияние параметров РЭМ на его калибровку. Настоящая статья является продолжением работы [11]. Она посвящена методам обработки изображений, полученных в процессе калибровки РЭМ, которые учитывают особенности тест-объекта, влияющие на точность калибровки.

2. МЕТОДЫ ОБРАБОТКИ СИГНАЛОВ

В процессе калибровки РЭМ получается изображение тест-объекта, которое надо обработать



Рис. 1. ВМЭ-изображение (а) шага тест-объекта МШПС-2.0К и сигналы (б) этого изображения. Сигнал 1 является одним из сигналов, из которых состоит изображение, а сигнал 2 получен суммированием 10 соседних сигналов.

для получения информации о параметрах РЭМ. Обычно разрешение современных цифровых изображений составляет 300 точек на дюйм, что соответствует 11 точкам на миллиметр. Работая с изображением, на нем надо выбрать точки, между которыми осуществляется измерение. Но поставить точку точнее 0.5 мм практически невозможно. Поэтому сразу же вводится ошибка в 5 точек. При расстоянии между точками 2 нм ошибка измеряемого расстояния уже составляет 7 нм. И это еще до начала обработки изображения. Работа с сигналами устраняет эти дополнительные ошибки. В результате в процессе калибровки РЭМ работу необходимо вести не с изображением, а с сигналами, из которых состоит это изображение, точнее с моделями этих сигналов [11]. Поэтому важным элементом калибровки является обработка сигналов изображения – представление их в виде модельных сигналов.

2.1. Суммирование сигналов

Из-за наличия эффекта контаминации (загрязнение поверхности под действием электронного зонда) [12-14] измерения на РЭМ осуществляются при малых токах зонда. Это проявляется в виде больших шумов изображения. На рис. 1а приведено ВМЭ изображение шага тест-объекта МШПС-2.0К, а на рис. 1б показан один из сигналов (сигнал 1), из которых состоит это изображение [8]. Видно, что, хотя визуально изображение структуры хорошее (рис. 1а), шумы на сигналах (сигнал 1 на рис. 1б) очень большие – достигают 30%. При этом невозможно определить форму сигнала и его соответствие или несоответствие моделям сигналов, описанных в работе [11]. Обработать такой сигнал невозможно. Есть два пути для уменьшения шумов – увеличить ток зонда, но это приведет к увеличению контаминации [12-14], что ухудшит точность калибровки [12], или суммировать соседние сигналы.

Расстояние между строками изображения обычно меньше диаметра электронного зонда в несколько раз. Так при использовании размера изображения 2560 × 1920 ріх (рис. 1а) и длине строки 5 мкм (рис. 1а) расстояние между строками будет составлять величину около 2 нм. В то же время величина диаметра электронного зонда современных РЭМ лежит в диапазоне 10-30 нм. Таким образом, одно и то же место на исследуемом объекте зонд проходит несколько раз. Учитывая высокое качество тест-объекта [7, 8], это позволяет провести суммирование соседних сигналов для уменьшения шумов. Пример такого суммарного сигнала (10 соседних сигналов) показан на рис. 16 (сигнал 2) [8]. Шумы суммарного сигнала 2 значительно (в три раза) меньше шумов одиночного сигнала 1. Сигнал 2 уже можно сравнить со схемой ВМЭ сигнала, описанной в работе [11]. Он хорошо совпадает с этой схемой.

Таким образом, сканирование тест-объекта надо проводить при малых токах зонда, а в процессе калибровки РЭМ использовать суммирование сигналов.

2.2. Приближение реальных сигналов модельными сигналами

Получение контрольных точек на сигналах, с помощью которых определяются параметры РЭМ, возможно двумя способами. Во-первых, сигнал можно аппроксимировать ломаной линией. Тогда контрольными точками будут являться точки излома. Во-вторых, отдельные участки сигналов приближаются прямыми линиями. В этом случае контрольными точками являются точки пересечения соседних прямых линий.

2.2.1. Приближение ломаной линией Приближение сигнала ломаной линией может приводить к большим ошибкам в выборе контрольных точек. Это обусловлено тем, что идеальных технологий не бывает. Структуры реального тест-объ-



Рис. 2. Изображения в ПЭМ границ верха выступов тест-объектов МШПС-2.0К при разных дефектах технологии изготовления.

екта не являются идеальными трапециевидными структурами. У реальных рельефных структур стороны рельефа совпадают с кристаллографическими плоскостями {100} и {111} [7]. Однако в районе углов трапеций могут быть отклонения от идеальности из-за недостатков технологии и наличия естественного окисла кремния на поверхности структуры. На рис. 2 приведены изображения в просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) таких отклонений [15, 16].

Рис. 2а демонстрирует наличие недотравливания плоскостей {111} у границы вершины выступа, а на рис. 2б показано перетравливание плос-



Рис. 3. Форма ВМЭ сигнала при наличии недотравливания плоскостей {111} у левой и правой границ вершины выступа. Стрелками указаны узкие пики, которые появляются на сигналах в этом случае.

костей {111}, которое приводит к сглаживанию границ вершины выступа. Недотравливание проявляется в виде очень узких пиков на сигнале в районе верхних границ выступов (рис. 3), а сглаживание границ вершины выступа при перетравливании приводит к сглаживанию сигнала в этом районе, которое может быть трактовано при калибровке РЭМ как увеличение диаметра зонда.

Физическая природа узкого пика шириной порядка половины диаметра электронного зонда определяется эффектом стряхивания [17, 18] поверхностных электронов первичным электроном, двигающимся под очень малыми углами относительно плоскости, которая образуется в случае недотравливания плоскостей {111} (рис. 2а). Эффект стряхивания и его свойства подробно исследовались в работах [17, 18].

В обоих случаях приближение сигнала ломаной линией приведет к сдвигу контрольных точек сигнала и, следовательно, к неконтролируемым ошибкам калибровки РЭМ.

2.2.2. Приближение участков сигналов прямыми линиями. Ошибки калибровки РЭМ, представленные в предыдущем разделе, можно устранить, если использовать приближение отдельных участков сигнала прямыми линиями. Это возможно в связи с тем, что отклонение рельефа тест-объекта от идеальной трапеции осуществляется на расстоянии не более 3-5 нм от границ вершины выступа (рис. 2). Поэтому, отступив от границ рельефа на расстояние порядка 5-10 нм, остальную часть сигнала можно аппроксимировать прямыми линиями. В пересечение таких прямых линий краевые отклонения от идеальности вклада не дают. Поэтому выбор контрольных точек необходимо делать через аппроксимацию отдельных участков сигнала прямыми линиями.

2.3. Выбор контрольных точек на сигналах

Для калибровки РЭМ с помощью трапециевидных структур с большими углами наклона бо-

102



Рис. 4. Линеаризация участков ВМЭ (а) и НВ (б) сигналов, полученных при сканировании ступеньки с большим углом наклона боковой стенки, и определение на сигнале точек основных положений зонда (точки 2-5) и точек *В* и *U*, характеризующих границы ступеньки.

ковых стенок нужно использовать связь контрольных точек ВМЭ или НВ сигналов с граничными точками структуры [11]. При этом в качестве контрольных точек нужно использовать точки пересечения прямых линий, линеаризующих отдельные участки сигнала. На рис. 4 приведены ВМЭ (рис. 4а) и НВ (рис. 4б) сигналы, полученные при сканировании ступеньки с большим углом наклонной боковой стенки, и линеаризующие их прямые линии. Контрольными точками на этих сигналах могут быть точки 2-5 или точки *В* и *U* [11]. В результате получается два метода калибровки РЭМ [10].

Далее будем анализировать только ВМЭ сигналы, так как для низковольтных сигналов анализ аналогичен в связи с изложенными в работе [11] описаниями формирования моделей ВМЭ и НВ сигналов.

2.3.1. Первый метод калибровки РЭМ. Первый метод калибровки РЭМ основан на использовании в качестве контрольных точек точки пересечения прямых линий, аппроксимирующих ВМЭ сигнал [5–8].

На рис. 5 приведены схемы шаговой структуры (рис. 5а) и ВМЭ сигнала РЭМ (рис. 5б), получаемого при сканировании такой структуры, и обозначения параметров элементов структуры и сигнала. При выполнении условий:

$$s_{\text{L,R}} \ge d, \quad b_{\text{p,t}} \ge d, \quad u_{\text{p,t}} \ge d, \quad (1)$$

где d — эффективный диаметр [19, 20] (далее диаметр) электронного зонда РЭМ, а параметры структуры $s_{L,R}$, $u_{p,t}$ и $b_{p,t}$ показаны на рис. 5а. Связь выбранных контрольных точек с параметрами структуры описывается следующими выражениями:

$$t = mT, (2)$$

$$d = mD, (3)$$

$$s_{\rm L} = mS_{\rm L}, \quad s_{\rm R} = mS_{\rm R}, \tag{4}$$

$$u_{\rm p} = mL_{\rm p} - d, \ b_{\rm p} = mG_{\rm p} - d,$$
 (5)

$$u_{\rm t} = mL_{\rm t} + d, \quad b_{\rm t} = mG_{\rm t} + d,$$
 (6)

где *m* — размер пикселя на изображении, а остальные параметры представлены на рис. 5.

Калибровка РЭМ в первом методе осуществляется следующим образом. На сигналах определяются контрольные точки (1-11 на рис. 5б) - точки пересечения прямых линий, аппроксимирующих отдельные участки сигналов, и определяются расстояния между ними (рис. 5б). Используя аттестованные величины шага t шаговой структуры или проекции боковых наклонных стенок s_{L.R} и измеренные на сигналах размеры T и $S_{L,R}$, при помощи формул (2) или (4) определяется размер пикселя т. Далее, используя выражение (3), определяется диаметр зонда d. Таким образом осуществляется калибровка РЭМ – определение размера пикселя *т* и диаметр зонда *d*. Кроме того, в процессе калибровки по формулам (5) и (6) можно определить размеры верхних и нижних оснований трапециевидных выступов и канавок тестобъекта, используемого для калибровки РЭМ.

Необходимо отметить, что, если не выполняется условие:

$$S_{\rm L} = S_{\rm R},\tag{7}$$

то надо пользоваться не выражениями (4), а, согласно результатам работы [21], формулой

$$s = mS, \tag{8}$$

где

$$S = (S_{\rm L} + S_{\rm R})/2,$$
 (9)

$$s = (s_{\rm L} + s_{\rm R})/2.$$
 (10)

Причины невыполнения условия (7) обусловлены наклоном тест-объекта — неортогональностью зонда РЭМ относительно плоскости поверхности тест-объекта, которая в РЭМ не контро-







Рис. 5. Схемы профиля шаговой структуры (а) с параметрами, характеризующими структуру, и высоковольтного ВМЭ сигнала РЭМ (б) с измеряемыми на сигнале параметрами.

лируется. Более подробно с этими результатами можно ознакомиться в работе [21].

Отметим также, что при калибровке РЭМ этим методом в определение параметров выступов и канавок вносится большая ошибка измерения диаметра зонда (см. выражения (5) и (6)). Это не очень хорошо из-за того, что в измерение диаметра зонда может войти большая ошибка, обусловленная перетравливанием в тест-объекте плоскостей {111} кремния (раздел 2.2.1 данной работы).

2.3.2. Второй метод калибровки РЭМ. Второй метод калибровки РЭМ основан также на использовании пересечения прямых линий, аппроксимирующих отдельные участки сигнала РЭМ. Однако в качестве контрольных точек используются точки *B* и *U* (рис. 4), определяемые границами струк-



Рис. 6. Схемы шаговой структуры (а) и ВМЭ сигнала РЭМ (б), получаемого при сканировании такой структуры, и обозначения параметров элементов структуры и сигнала. Штриховыми линиями показаны связи граничных точек профиля и контрольных точек (точки *1*–*6*) сигнала.

туры, и их эквиваленты на других ступеньках. Точки B и U являются средними точками отрезков, на которых они лежат.

На рис. 6 приведены схемы шаговой структуры (рис. 6а) и ВМЭ сигнала (рис. 6б). На схеме сигнала есть контрольные точки (1-6 на рис. 6б), которые характеризуют нижние и верхние границы профиля выступов и канавок (рис. 6а). При симметричной форме электронного зонда эти точки находятся на середине отрезков схемы сигнала, на которых они лежат. При несимметричной форме зонда точки 1-6 будут сдвинуты на величину асимметрии, но всегда в одну сторону и на одну величину. Поэтому в процессе калибровки этот сдвиг можно не учитывать и считать, что точки 1-6 находятся на середине отрезков схемы сигнала, на которых они лежат.

Расстояния между контрольными точками, определяемыми в данном методе, связаны с размерами элементов структуры с помощью выражений:

$$t = mT, \tag{11}$$

$$s_{\rm L} = mS_{\rm L}, \quad s_{\rm R} = mS_{\rm R}, \tag{12}$$

$$u_{\rm p} = mU_{\rm p}, \quad b_{\rm p} = mB_{\rm p}, \tag{13}$$

$$u_{\rm t} = m U_{\rm t}, \quad b_{\rm t} = m B_{\rm t}, \tag{14}$$

$$d = mD. \tag{15}$$

Отметим, что в выражения (13) и (14), определяющие размеры верхних и нижних оснований трапеций, диаметр зонда d не входит. Поэтому все размеры элементов шаговых структур можно ис-

Параметр		BTO	Метод 1	Метод 2
Шаг, нм		2000	1999.97 ± 0.15	2000.0 ± 0.3
Проекция боковой стенки, нм		500	500.1 ± 1.8	500.07 ± 0.08
Выступ	Верх, нм	500	497.4 ± 1.8	499.3 ± 0.2
левый	Низ, нм	1500	1501.1 ± 1.8	1499.4 ± 0.4
Канавка	Верх, нм	1500	1502.4 ± 1.8	1500.7 ± 0.4
	Низ, нм	500	498.8 ± 1.8	500.6 ± 0.2
Выступ правый	Верх, нм	500	497.8 ± 1.8	499.2 ± 0.2
	Низ, нм	1500	1501.0 ± 1.8	1499.4 ± 0.4

Таблица 1. Аттестация размеров элементов ВТО двумя методами

пользовать для определения размера пикселя *m*. Это очень важное отличие второго метода от первого.

Дело в том, что величина шага структур тестобъекта МШПС-2.0К фиксирована (номинальное значение 2 мкм) и не может быть изменена в процессе создания рельефа тест-объекта. Можно в процессе создания выбирать глубину (высоту) рельефа, которая определяет размер проекции боковой наклонной стенки. и размеры верхних оснований выступов и нижних оснований канавок. Но технологически не удается сделать проекцию боковой стенки менее 100 нм. А размер верхнего основания выступа удается сделать вплоть до 10 нм [22]. Поэтому, используя формулу (13), можно калибровать РЭМ при сверхвысоких увеличениях – вплоть до миллиона.

Кроме того, так как в формулы (13) и (14) не входит диаметр зонда, то в этом случае ошибки измерения верхних и нижних оснований выступов и канавок будут меньше на величину ошибки измерения диаметра зонда.

Необходимо отметить один очень важный для калибровки РЭМ момент. Выражения (1) для эксперимента не очень информативны, так как параметры тест-объекта нам могут быть неизвестны (кроме величины шага, который аттестован). По крайней мере, при первом использовании тестобъекта. А диаметр зонда при данном измерении нам еще неизвестен. Поэтому вместо выражения (1) в эксперименте надо использовать другие выражения, полученные с помощью формул (12)–(15)

$$S_{\mathrm{L,R}} \gg D, \ B_{\mathrm{p,t}} \gg D, \ U_{\mathrm{p,t}} \gg D.$$
 (16)

Здесь все параметры представлены на схеме сигнала (рис. 6б). Поэтому, даже визуально легко определить выполняются выражения (16) или нет (сравним сигнал 2 на рис. 16 и модели сигнала на рис. 5б и 6б).

2.3.3. Сравнение методов калибровки РЭМ. Положения точек B и U (рис. 4), на основе которых строится второй метод калибровки РЭМ, определяются точками 2-5 (рис. 4), которые используются в первом методе калибровки. Таким образом, в обоих методах исходные данные для реализации калибровки РЭМ одинаковые – точки 2–5 (рис. 4). Кроме того, расчетные формулы (11)–(15) второго метода легко получить из формул (2)-(6) первого метода и наоборот. Казалось бы, оба метода должны давать одинаковые результаты (хотя бы для использования шага и проекции боковой наклонной стенки). Однако это не так. Результаты расчетов по первому и второму методам разные. Поэтому необходимо решить каким методом лучше всего пользоваться.

Сравнить методы калибровки РЭМ друг с другом и выбрать лучший возможно только с помощью виртуального растрового электронного микроскопа [10]. Дело в том, что при работе на реальном РЭМ мы не знаем размеры элементов исследуемого объекта. Только у ВРЭМ мы знаем, какие параметры имеет структура на входе виртуального РЭМ, так как сами их задали.

Задача сравнения двух методов калибровки была решена в работе [10]. Для этого был использован модельный тест-объект, состоящий из 11 канавок с трапециевидным профилем и большими углами наклона боковых стенок, представляющий собой виртуальный аналог тест-объекта МШПС-2.0К. Параметры виртуального тест-объекта (ВТО) приведены в табл. 1. Размер пикселя получаемого на ВРЭМ изображении задан m = 2.250879 нм/ріх. Диаметр зонда 30 нм. Более подробно с параметрами ВТО, параметрами ВРЭМ и анализом результатов сравнения методов калибровки можно ознакомиться в работе [10]. Здесь же приведем только наиболее важные результаты сравнения.

С помошью ВРЭМ была осуществлена генерация высоковольтного ВМЭ изображения пятого и шестого выступов и канавки между ними для такого модельного объекта. Изображение показано на рис. 7а, а на рис. 76 приведена форма одного из сигналов, из которых состоит это изображение. Размер изображения 2560 × 1920 ріх. Это изображение было обработано для определения



Рис. 7. Изображение сгенерированного ВТО (а) и сигнала (б), из которого состоит изображение.

контрольных точек сигналов с помощью приемов, описанных выше. Далее эти точки использовались для определения размеров элементов ВТО при заданном размере пикселя с помощью обоих методов калибровки.

Оказалось [10], что оба метода дают хорошие результаты. На рис. 8 приведены результаты измерения шага структуры для первого метода (рис. 8а) и второго метода (рис. 8б) при разных номерах измерений. Дело в том, что размер шага (и проекции боковой наклонной стенки) можно определить по разным контрольным точкам на сигнале. Использование такого определения будем называть измерениями и присваивать им номер [10]. У первого метода определения шага таких измерений восемь, а у второго метода их – четыре (более подробно см. [10]). Это приводит к тому, что, хотя случайные ошибки каждого измерения близки для обоих методов калибровки, но средние значения, представленные в табл. 1, имеют разные ошибки. У первого метода ошибка определения шага меньше, чем у второго в два раза. Однако погрешность аттестации реального тест-объекта составляет 1 нм [7]. Поэтому можно признать, что в процессе калибровки реального РЭМ оба метода дадут одинаковую ошибку величины среднего значения шага.

Определение размера проекции боковой наклонной стенки ВТО первым методом приведено на рис. 9а (8 измерений), а для второго метода на рис. 9б (четыре измерения). Бросается в глаза разное поведение проекций в зависимости от номера измерений (от того, по каким контрольным точ-



Рис. 8. Результаты определения шага *t* виртуальной структуры первым (а) и вторым (б) методами, полученные при обработке сгенерированного высоковольтно-го ВМЭ-изображения, представленного на рис. 7а.

кам проводилось определение проекции боковой наклонной стенки).

Первый метод показывает зависимость определения проекции боковой наклонной стенки от номера измерения. Различия в величинах проекции значительно выходят за случайные ошибки. Это создает большую систематическую ошибку (почти в 2 нм) определения среднего значения проекции. Именно эта систематическая ошибка и является ошибкой определения проекции боковой стенки.

Второй метод калибровки не имеет систематической ошибки — только случайные. Величины средних значений проекции боковой стенки представлены в табл. 1. Хорошо видно, что ошибка второго метода в 20 (!) раз меньше, чем первого (хотя количество измерений у второго метода в



Рис. 9. Результаты определения проекции *s* боковой наклонной стенки виртуальной структуры первым (а) и вторым (б) методами, полученные при обработке сгенерированного высоковольтного ВМЭ-изображения, представленного на рис. 7а.

два раза меньше, чем у первого). Причины таких различий были объяснены в работе [10].

Необходимо отметить, что в первом методе нельзя использовать калибровку по одной проекции боковой стенки выступа или канавки. Нужно всегда минимум две проекции — у двух сторон выступа или канавки (рис. 9а), чтобы скомпенсировать систематическую ошибку. Это резко уменьшает диапазон калибровки РЭМ. Второй метод устраняет это ограничение — можно использовать даже измерение одой проекции боковой наклонной стенки.

В табл. 1 приведены результаты расчета всех параметров виртуального тест-объекта обоими методами. Из этих данных видно, что второй метод дает ошибки измерения параметров ВТО в 5–10 раз меньше, чем у первого. Таким образом, калибровку РЭМ надо осуществлять по второму методу, используя выражения (11)—(15) при условиях (7)—(10).

2.3.4. Влияние диаметра зонда на калибровку РЭМ. В настоящее время существует три определения диаметра зонда РЭМ – российское [19, 20], американское [23] и японское [24]. Все они дают разные величины диаметра для одного и того же зонда.

В российском определении диаметр зонда есть размер d_R стороны эффективного квадратного пучка с равномерной плотностью распределения электронов [19, 20]. Такое определение позволяет использовать этот размер в разных формулах (см., например, (5) и (6)) без физически мало понятных числовых коэффициентов при диаметре зонда, которые возникают в этих формулах, если используются американское или японское определения диаметра.

Несмотря на это, даже в российских работах используются разные определения диаметра зонда. Так в работе [25] применяют американское определение, а в работе [26] – японское. Однако в большинстве российских работ [3–8, 27–29] все же применяются российское определение диаметра зонда.

В работах [19, 20] подробно рассмотрено отличие всех трех определений друг от друга. Было показано, что в случае, если зонд имеет гауссовскую форму плотности распределения электронов, переход от российского определения размера зонда $d_{\rm R}$ к другому размеру $d_{\rm X}$ можно выполнить с помощью выражения

$$d_{\rm X} = k_{\rm b} d_{\rm R}.\tag{17}$$

Численные значения коэффициента k_b для разных определений диаметра зонда приведены в табл. 2. Поэтому, если используется американское или японское определение диаметра зонда или параметр σ гауссиана, то необходимо после калибровки РЭМ перевести величину диаметра зонда с помощью формулы (17) и табл. 2 в величину американского, японского или гауссовского определения диаметра зонда. Однако в некоторые формулы диаметр зонда не входит (13) и (14). Поэтому они справедливы при любом определении диаметра зонда.

3. КОРРЕЛЯЦИОННЫЙ АНАЛИЗ СИГНАЛОВ РЭМ

Структуры тест-объекта с трапециевидным профилем и большими углами наклона боковых стенок выполнены по технологии жидкостного анизотропного травления [5, 6] пластин кремния с ориентацией поверхности (100). Поэтому их боковые стороны и основания (верхние выступов и нижние канавок) должны совпадать с кристаллографическими плоскостями кремния {111} и {100} соответственно. Если это так, то должна наблюдаться корреляция между координатами некоторых точек на структуре.

Эта корреляция поясняется с помощью рис. 10. на котором сплошной линией изображен профиль трапециевидного выступа. В случае изменения ширины маски из-за наличия дефекта технологии, с помощью которой получена данная структура, то новый профиль будет другой, например, изображенный штриховой линией. Если линии 3-4 и 3'-4' характеризуются кристаллографическими плоскостями {111}, а линии 3-3' и 4-4' характеризуются кристаллографическими плоскостями {100}, то расстояния 3-3' и 4-4'равны. Это означает, что координаты точек 3 и 4 коррелируют друг с другом – при любой ширине выступа расстояния 3-3' и 4-4' равны. Аналогичная корреляция будет существовать и для координат точек 1 и 2. Точки границ боковых стенок 1–2 и 3-4 на рис. 10 соответствуют точкам 1-2 и 3-4на схеме ВМЭ сигнала РЭМ (рис. 6б). Поэтому корреляция должна быть и между соответствуюшими точками на ВМЭ сигнале.

Количественно корреляция характеризуется коэффициентом корреляции:

$$K = \frac{\left(x_i x_j\right) - \overline{x}_i \overline{x}_j}{\sigma_i \sigma_j}.$$
 (18)

Здесь x_i и x_j $(i \neq j)$ – характеристики объектов (в нашем случае координаты соответствующих контрольных точек на ВМЭ сигналах РЭМ (рис. 6б)), для которых определяется корреляция. Черта над соответствующей величиной означает ее усреднение по всем обрабатываемым сигналам. Величины σ_i и σ_i – стандартные неопределенности значений координат указанных точек. Диапазон изменения коэффициента корреляции составляет:

$$-1 \le K \le +1. \tag{19}$$

В случае осуществления корреляции величина коэффициента корреляции должна быть близка к единице. Однако наличие шумов на сигналах уменьшает величину коэффициента корреляции. Именно коэффициент корреляции количественно характеризует качество изготовления тестобъекта [8].

В работе [8] были определены корреляции координат пар контрольных точек на сигналах РЭМ. из которых состоит изображение тест-объекта МШПС-2.0К. Для этого были получены ВМЭ изображения всех 10 шагов (два выступа и канавка между ними) одной из шаговых структур тест-объекта. Причем каждый выступ (кроме первого и последнего) были представлены два раза — в левой части изображения (первый выступ) и в правой (второй выступ).

Таблица 2. Численные значения коэффициента, связывающего разные определения диаметра зонда для гауссовской формы зонда

Диаметр зонда	$k_{ m b}$
σ гауссиана	0.40
Американский	0.67
Японский	1.13
Российский	1

В табл. 3 представлены коэффициенты корреляции координат пар контрольных точек на сигналах РЭМ для первого (левый) и второго (правый) выступов на каждом изображении. Все коэффициенты корреляции близки к единице, что указывает на высокое качество тест-объекта и правильность проведения выбора контрольных точек в процессе калибровки РЭМ.

Необходимо отметить, что знание коэффициента корреляции имеет еще одно положительное свойство. Оно позволяет проводить корреляционные измерения. В этом случае расстояние между двумя точками можно измерить с повышенной точностью, если коэффициент корреляции будет близок к единице. Дело в том, что при случайных ошибках измерений стандартные неопределенности σ_1 и σ_2 координат точек x_1 и x_2 и неопределенность расстояния между этими точками σ_{12} связаны друг с другом и коэффициентом корреляции *К* выражением [30]:

$$\sigma_{12}^2 = \sigma_1^2 + \sigma_2^2 - 2K\sigma_1\sigma_2.$$
 (20)

При K = 1 (наличие корреляции) получим величину

$$\sigma_{12}(K=1) = |\sigma_1 - \sigma_2|, \qquad (21)$$

которая значительно меньше величины σ_{12} при обычном измерении K = 0 (отсутствие корреляции):

$$\sigma_{12}(K=0) = \sqrt{\sigma_1^2 + \sigma_2^2}.$$
 (22)

Необходимо отметить, что в процессе измерений (но не с данным тест-объектом) возможна антикорреляция (K = -1). В этом случае



Рис. 10. Схема трапециевидной структуры и ее изменение, поясняющее корреляцию контрольных точек на структуре. Подробности в тексте.

108

ПОВЕРХНОСТЬ. РЕНТГЕНОВСКИЕ, СИНХРОТРОННЫЕ И НЕЙТРОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ 2021 Nº 9
№ выступа шаговой структуры	Первый выступ на изображении		Второй выступ на изображении	
	левая стенка	правая стенка	левая стенка	правая стенка
1	0.856	0.862	_	_
2	0.875	0.868	0.841	0.878
3	0.923	0.881	0.875	0.900
4	0.871	0.893	0.910	0.936
5	0.918	0.914	0.849	0.925
6	0.876	0.920	0.912	0.921
7	0.902	0.893	0.920	0.899
8	0.789	0.868	0.885	0.898
9	0.919	0.836	0.827	0.870
10	—	—	0.862	0.870

Таблица 3. Коэффициенты корреляции координат пар контрольных точек на сигналах РЭМ для первого и второго выступов на каждом изображении

$$\sigma_{12}(K = -1) = \sigma_1 + \sigma_2.$$
 (23)

Выражение (23) указывает, что, хотя координаты точек имеют случайный разброс величин, неопределенность расстояния между этими точками ведет себя как систематическая ошибка и ее величина значительно больше, чем величины, представленные выражениями (21) и (22).

В работе [8] было проведено сравнение точности результатов выполнения корреляционных и некорреляционных (обычных) измерений размера шага для изображения пятого и шестого выступов шаговой структуры исследуемого тест-объекта. При корреляционном измерении величина среднего значения шага на изображении составило:

 $T = 1009.96 \pm 0.11$ pix,

а обычное измерение показало

 $T = 1010.6 \pm 0.7$ pix.

В пределах ошибок оба измерения дают одинаковую величину среднего значения шага. Однако ошибка корреляционного измерения шага оказалась меньше ошибки обычного измерения в 6.5 раза.

Таким образом, в процессе калибровки РЭМ необходимо проводить корреляционный анализ сигналов [8], выбранных для осуществления калибровки, так как корреляционный анализ дает гарантию правильности осуществления процесса калибровки [8]. Кроме того, знание коэффициента корреляции создает возможность проведения корреляционных измерений, что значительно повышает точность измеряемой величины.

4. РАБОТА С ВИРТУАЛЬНЫМ РАСТРОВЫМ ЭЛЕКТРОННЫМ МИКРОСКОПОМ

Все, представленное выше и в предыдущей работе [11], позволяет правильно провести калибровку РЭМ. Но не позволяет доказать правильность результатов калибровки. Дело в том, что ВМЭ изображение тест-объекта некорректно представляет рельеф тест-объекта. Эта некорректность иллюстрируется на рис. 6. Профиль тест-объекта имеет трапециевидную форму, а профиль сигнала нет. В этом случае задача определения параметров калибровки из экспериментальных данных становится некорректной или частично некорректной. Для некорректной задачи повышение точности входных данных может не приводить к повышению точности выходных данных [31]. Может даже ухудшить точность выходных данных.

Примером частично некорректной задачи является калибровка РЭМ по первому методу, представленная выше. На рис. 9а приведены результаты определения проекции боковой наклонной стенки тест-объекта. Сколько не уменьшай случайную ошибку измерения, конечную ошибку будет определять систематическая ошибка, которая гораздо больше случайной. Убедительно доказать правильность результатов калибровки РЭМ может только виртуальный растровый электронный микроскоп [10]. Схема применения виртуального РЭМ в процессе измерений приведена на рис. 11.

В процессе работы РЭМ получается реальное изображение тест-объекта. Далее осуществляется обработка изображения с помощью методов, представленных выше. При этом определяются не только параметры микроскопа (размер пикселя и диаметр зонда), но и создается модель тест-объекта. То есть определяются все характеристики тест-объекта — размеры выступов и канавок и проекция боковой наклонной стенки (при калибровке по шагу) или величина шага (при калибровке по проекции боковой стенки).

На основе этих данных создается виртуальный тест-объект с характеристиками, соответствую-



Рис. 11. Схема работы РЭМ и ВРЭМ в процессе калибровки РЭМ.

шими молели тест-объекта. ВРЭМ генерирует изображение ВТО при тех же размере пикселя и диаметре зонда, какие были получены в процессе обработки реального изображения. После этого изображение ВТО обрабатывается с помощью тех же методов, которые использовались при обработке реального изображения, и с теми же параметрами обработки. В результате этого получаются параметры модельной калибровки РЭМ и модель виртуального тест-объекта с его характеристиками. Сравнивая между собой параметры РЭМ при реальной и модельной калибровке и модели тестобъекта и ВТО, принимается решение о достоверности или о недостоверности калибровки РЭМ. Если результаты совпадают, то результаты калибровки признаются достоверными. Если совпадения нет, то меняют параметры обработки изображений и проводят новую обработку реального изображения. Создают новый ВТО. Генерируют новое изображение ВТО и обрабатывают его с новыми параметрами. Такую процедуру осуществляют до тех пор, пока результаты обработки не совпадут. Если параметры все равно не совпадают, то надо менять программу обработки изображений. Например, надо переходить от первого метода обработки сигналов изображения ко второму методу, представленному выше.

Необходимо подчеркнуть особенность применения виртуального растрового электронного микроскопа. Мы знаем, какой объект имеется на входе ВРЭМ, а для реального РЭМ мы не знаем, что у него на входе. Поэтому применение виртуального РЭМ является гарантией правильности результатов калибровки РЭМ.

5. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ КАЛИБРОВКИ РЭМ

В недавнем прошлом под калибровкой РЭМ подразумевалось только определение увеличения микроскопа. Поэтому растровая электронная микроскопия являлась не измерительным методом, а исключительно наблюдательным — получение изображения и его качественный или полуколичественный анализ. Причем увеличение микроскопа M_{SEM} , выдаваемое фирмой изготовителем РЭМ, являлось величиной, отличной от увеличения изображения M_1 исследуемого объекта, которое получалось в процессе калибровки, так как в увеличение изображения входит еще неизвестное увеличение фотоизображения M_p :

$$M_{\rm I} = M_{\rm SEM} \times M_{\rm P}.$$
 (24)

Поэтому в результате калибровки РЭМ осуществлялась калибровка изображения, а не калибровка РЭМ, а диаметр зонда вообще не измерялся.

Переход к цифровым изображениям и создание тест-объектов с трапециевидным профилем рельефа и большими углами наклона боковых стенок выступов и канавок привел к тому, что калибровка РЭМ стала комплексным методом определения всех основных параметров растрового электронного микроскопа. В настоящее время удается измерять не только размер пикселя на изображении (аналог увеличения изображения) в том числе и по двум координатам, но и калибровать РЭМ в широком диапазоне увеличений, когда увеличение (размер пикселя) можно произвольно менять, зная при этом его величину в каждый момент времени. Появилась возможность определять величину диаметра зонда в сфокусированном и дефокусированном виде, углы сходимости-расходимости зонда, глубину фокусировки, плотность распределения электронов в зонде, ортогональность зонда относительно плоскости образца и линейность сканирования в микроскопе.

Поэтому в настоящее время под калибровкой РЭМ подразумевается определение всех основных параметров растрового электронного микроскопа. И для определения всех этих параметров необходимо осуществлять все описанные выше и в работе [11] процедуры.

6. ВЫВОДЫ

Правильную и достоверную калибровку РЭМ с помощью тест-объектов с трапециевидным профилем рельефа и большими углами наклона боковых стенок рельефа можно осуществить только в том случае, если выполнять следующие условия.

1. Калибровка РЭМ осуществляется в низковольтном режиме работы или в высоковольтном режиме при регистрации вторичных медленных электронов. Калибровка РЭМ в режиме сбора обратно рассеянных электронов не проводится.

2. Энергия первичных электронов в низковольтном режиме должна быть не более 2 кэВ.

3. Энергия первичных электронов в режиме сбора вторичных медленных электронов должна быть более 10 кэВ.

4. Автоматический режим выбора рабочего отрезка РЭМ должен быть выключен, а величина рабочего отрезка должна быть такой, чтобы глубина фокусировки РЭМ была больше высоты (глубины) рельефа тест-объекта.

5. Одна и та же область тест-объекта может использоваться ограниченное число раз (зависит от тока зонда). Ближайшая область сканирования структуры, используемая для калибровки РЭМ в режиме сбора ВМЭ, должна располагаться на расстоянии от другой области сканирования не менее 10 мкм поперек канавок тест-объекта и не менее 20 мкм вдоль канавок.

6. Дефектные области, видимые на изображении, исключаются из калибровки РЭМ.

7. Уменьшение шумов на изображении осуществляется суммированием соседних сигналов, а не увеличением тока электронного зонда.

8. Осуществляется контроль формы сигналов на их соответствие модели сигналов. Сигналы, не соответствующие модели, из обработки исключаются. 9. Сигналы РЭМ линеаризуются — отдельные участки сигналов аппроксимируются прямыми линиями. При аппроксимации исключаются области сигналов, близкие к точкам пересечения аппроксимирующих прямых линий. Точки пересечения соседних прямых линий являются контрольными точками, которые используются при калибровке РЭМ.

10. Калибровка РЭМ осуществляется по контрольным точкам, соответствующим границам элементов тест-объекта (второй метод), исключающий влияние диаметра зонда на калибровку РЭМ.

11. В процессе калибровки осуществляется корреляционный анализ сигналов РЭМ и проводятся корреляционные измерения.

12. Достоверность результатов калибровки подтверждается с помощью виртуального растрового электронного микроскопа.

Отклонение от этих условий в лучшем случае увеличит ошибки калибровки РЭМ. При этом реальные величины ошибок будут неизвестны. В худшем случае калибровка будет вообще не верна.

БЛАГОДАРНОСТИ

Выражаю благодарность А.В. Ракову и В.Б. Митюхляеву за помощь в проведении экспериментов и полезные обсуждения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Reimer L. Scanning electron microscopy: physics of image formation and microanalysis. / Ed. Springer-Verlag. Berlin, Heidelberg, N.Y. 1998.
- Растровая электронная микроскопия для нанотехнологий. Методы и применение. / Под ред. У. Жу и Ж.Л. Уанга. Пер. с англ. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2013. 582 с.
- 3. Гавриленко В., Новиков Ю., Раков А., Тодуа П. // Наноиндустрия. 2009. № 4. С. 36.
- Gavrilenko V.P., Novikov Yu.A., Rakov A.V., Todua P.A. // Proc. SPIE. 2009. V. 7405. P. 740504. https://doi.org/10.1117/12.826164
- Волк Ч.П., Горнев Е.С., Новиков Ю.А., Озерин Ю.В., Плотников Ю.И., Прохоров А.М., Раков А.В. // Микроэлектроника. 2002. Т. 31. № 4. С. 243.
- Novikov Yu.A., Gavrilenko V.P., Ozerin Yu.V., Rakov A.V., Todua P.A. // Proc. SPIE. 2007. V. 6648. P. 66480R. https://doi.org/10.1117/12.733134
- 7. *Новиков Ю.А.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2017. № 11. С. 77. https://doi.org/10.7868/S0207352817110105
- 8. *Новиков Ю.А.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2018. № 12. С. 86. https://doi.org/10.1134/S0207352818120144
- 9. *Новиков Ю.А.* // Микроэлектроника. 2014. Т. 43. № 6. С. 456. https://doi.org/10.7868/S0544126914060076

- Новиков Ю.А. // Микроэлектроника. 2015. Т. 44. № 4. С. 306. https://doi.org/10.7868/S0544126915030072
- 11. *Новиков Ю.А.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2021. № 5. С.102. https://doi.org/10.31857/S1028096021040117
- Novikov Yu.A. // J. Surface Investigation. X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2020. V. 14. № 6. P. 1387. https://doi.org/10.1134/S1027451020060397
- Ларионов Ю.В., Митюхляев В.Б., Филиппов М.Н. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2008. № 9. С. 53.
- 14. Гавриленко В.П., Митюхляев В.Б., Раков А.В., Тодуа П.А., Филиппов М.Н., Шаронов В.А. // Нано- и микросистемная техника. 2011. № 2. С. 2.
- Васильев А.Л., Гавриленко В.П., Ковальчук М.В., Митюхляев В.Б., Озерин Ю.В., Раков А.В., Роддатис В.В., Тодуа П.А., Филиппов М.Н. // Труды МФТИ. 2013. Т. 5. № 1. 25.
- Filippov M.N., Gavrilenko V.P., Kovalchuk M.V., Mityukhlyaev V.B., Ozerin Yu.V., Rakov A.V., Roddatis V.V., Todua P.A., Vasiliev A.L. // Measurement Science and Technology. 2011. V. 22. P. 094014. https://doi.org/10.1088/0957-0233/22/9/094014
- 17. *Новиков Ю.А., Прохоров А.М., Раков А.В.* // Поверхность. Физика, химия, механика. 1993. № 3. С. 22.
- 18. *Новиков Ю.А., Раков А.В.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 1999. № 8. С. 24.
- 19. Волк Ч.П., Горнев Е.С., Новиков Ю.А., Плотников Ю.И., Раков А.В., Тодуа П.А. // Труды ИОФАН. 2006. Т. 62. С. 77.

- Gavrilenko V.P., Novikov Yu.A., Rakov A.V., Todua P.A. // Proc. SPIE. 2008. V. 7042. P. 70420C. https://doi.org/10.1117/12.794891
- Новиков Ю.А. // Микроэлектроника. 2015. Т. 44. № 2. С. 152. https://doi.org/10.7868/S0544126915020052
- 22. Данилова М.А., Митюхляев В.Б., Новиков Ю.А., Озерин Ю.В., Раков А.В., Тодуа П.А. // Измерительная техника. 2008. № 8. С. 20.
- 23. SEM Performance Standard. Standard Reference Material 2069a. NBS, 1985.
- 24. Oho E., Sasaki T., Kanaya K. // Research Reports of Kogakuin University. 1985. № 59. P. 106.
- 25. Грачёв Е.А., Черёмухин Е.А., Чуличков А.И. // Математическое моделирование. 2003. Т. 15. № 3. С. 83.
- 26. Лукьянов Ф.А., Рау Э.И., Сенов Р.А., Якимов Е.Б., Зайцев С.И. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2011. Т. 77. № 3. С. 39.
- 27. Альзоба В.В., Кузин А.Ю., Ларионов Ю.В., Раков А.В., Тодуа П.А., Филиппов М.Н. // Труды МФТИ. 2013. Т. 5. № 1. С. 4.
- 28. Ларионов Ю.В. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2014. № 11. С. 51. https://doi.org/10.7868/S0207352814090121
- 29. Ларионов Ю.В. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед.2016. № 12. С. 96. https://doi.org/10.7868/S0207352816120143
- 30. Идье В., Драйард Д., Джеймс Ф., Рус М., Садуле Б. Статистические методы в экспериментальной физике. / Пер. с англ. Под ред. А.А. Тяпкина. М.: Атомиздат. 1976. 335 с.
- Новиков Ю.А. // Микроэлектроника. 2013. Т. 42. № 1. С. 34. https://doi.org/10.7868/S0544126912060105

Calibration of Scanning Electron Microscope. 2. Methods of Signals Processing

Yu. A. Novikov*

Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow 119991 Russia *e-mail: nya@kapella.gpi.ru

The influence of SEM images processing on SEM calibration with the help of test objects with the trapezoid profile of the relief and large corners of an inclination of lateral walls is considered. The influence of different methods of SEM signal linearization on calibration accuracy is demonstrated. 2 methods of SEM calibration are given and the choice of the best method is carried out. The advantage of the correlation analysis is demonstrated at SEM calibration. Is shown, that only application virtual scanning electron microscope guarantees correctness of SEM calibration.

Keywords: test object, calibration, scanning electron microscope (SEM).

112