

УДК 548:54:11

## ФОРМИРОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУР ЙОДНОВАТОЙ КИСЛОТЫ В ПОРИСТЫХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

© 2020 г. В. В. Березкин<sup>a, \*</sup>, С. А. Бедин<sup>a, b</sup>, А. Б. Васильев<sup>a</sup>,  
Ю. В. Григорьев<sup>a</sup>, В. П. Назьмов<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, 119333 Россия

<sup>b</sup>Московский педагогический государственный университет, Москва, 111999 Россия

<sup>c</sup>Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН, Новосибирск, 630090 Россия

\*e-mail: berezkin38@mail.ru

Поступила в редакцию 16.06.2019 г.

После доработки 22.07.2019 г.

Принята к публикации 27.07.2019 г.

Методом облучения полимерной пленки синхротронным излучением через маску и последующего химического травления зон деструкции получены полимерные пленки с регулярными порами, направленными перпендикулярно поверхности. Проведены оптические и электронно-микроскопические исследования регулярных и нерегулярных пористых структур. Наблюдаемая дифракция на регулярной пористой полимерной пленке показала перспективу ее использования в качестве дифракционного элемента. На основе пористой полимерной пленки шаблонным методом получены диэлектрические микроstructures йодноватой кислоты  $\text{HIO}_3$ .

**Ключевые слова:** регулярные и нерегулярные пористые системы, дифракция, шаблонный синтез, диэлектрические микроstructures.

**DOI:** 10.31857/S1028096020020041

### ВВЕДЕНИЕ

Получение микрокристаллических диэлектрических и металлических композитных микро- и наноструктур с одинаковыми поперечными размерами необходимо для их использования при создании систем управления электромагнитным излучением оптического и рентгеновского диапазонов, элементов устройств хранения информации и оптоакустических устройств [1–4]. Одним из методов создания таких микроstructures является шаблонный синтез с применением пористых полимерных пленок [5, 6]. Идентичность размеров создаваемых в пленках микроstructures является важным критерием возможности их практического применения. Получение дополнительных функциональных преимуществ микроstructures за счет уменьшения размеров элементов возможно при использовании пленки с несковзными порами. Ранее было показано, что при принудительном течении пересыщенного раствора йодноватой кислоты ( $\text{HIO}_3$ ) через поры трековой мембраны образуются игольчатые кристаллические микроstructures с характерной огранкой [7].

### ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

С целью получения пленки с регулярным расположением пор полимерную пленку облучали синхротронным излучением из накопителя электронов ВЭПП-3 (Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН) перпендикулярно ее поверхности через маску в виде титановой мембраны толщиной 2 мкм [8]. На рис. 1 представлена микрофотография маски. Регулярные поры формировали путем травления пленки в водном 10%-растворе  $\text{NaOH}$  при температуре  $60^\circ\text{C}$  в течение 30 мин, затем ее промывали в дистиллированной воде.

Пористые пленки с хаотичным расположением пор – полимерные трековые мембраны – получены в Лаборатории ядерных реакций им. Г.Н. Флерова (ОИЯИ, Дубна) в процессе облучения полиэтилентерефталатной пленки ускоренными ионами  $\text{Xe}$  на циклотроне У-300 и последующего химического травления треков. Такие мембраны характеризуются небольшим разбросом диаметров (не более 5%) и цилиндрической формой пор [9]. Диаметр пор образцов составлял 0.7 мкм, плотность пор  $2 \times 10^7 \text{ см}^{-2}$ .

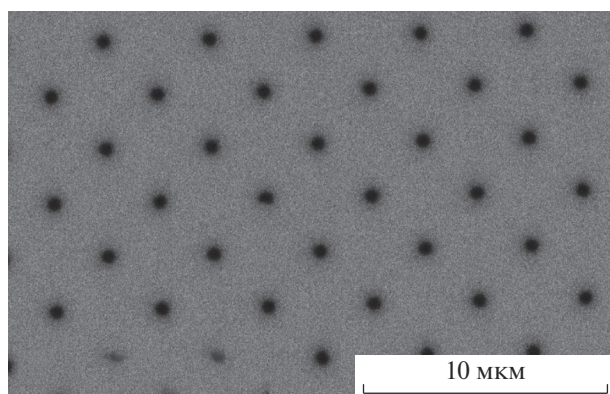


Рис. 1. РЭМ-изображение маски.

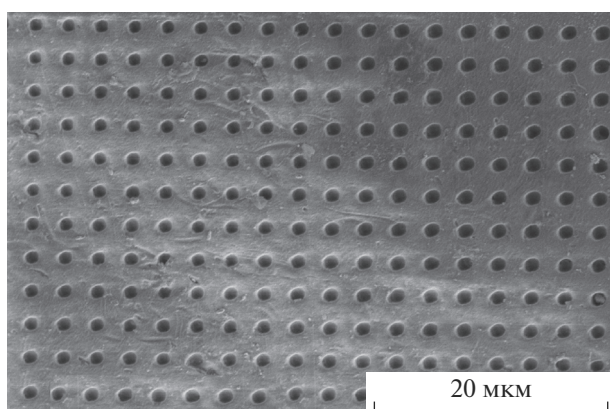


Рис. 2. РЭМ-изображение поверхности регулярной пористой структуры.

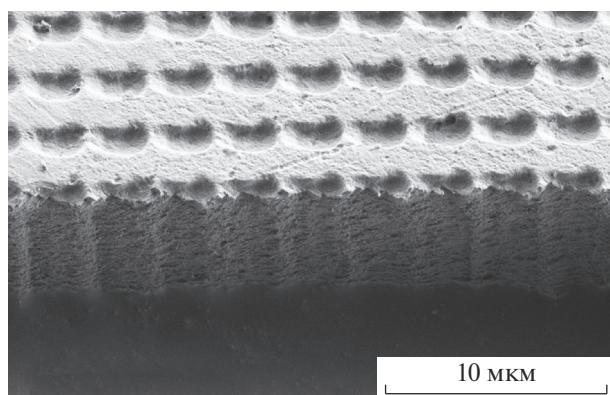


Рис. 3. РЭМ-изображение скола регулярной пористой структуры.

Для визуализации поровой структуры полученных образцов применяли растровые электронные микроскопы (РЭМ) FEI Scios (30 кВ) и FEI Quanta 200 3D (30 кВ) с энергодисперсионным детектором EDAX. Специальную пробопод-

готовку не проводили. Регулярная система пор, образовавшаяся в результате травления, характеризовалась соответствующими параметрами маски: расстояние между центрами пор 2.9 мкм, диаметр пор 1 мкм, поверхностная плотность пор  $10^6 \text{ см}^{-2}$ . Длина пор соответствовала толщине пленки и составляла 10 мкм. Микрофотографии поверхности и скола сформированной регулярной пористой микроструктуры свидетельствуют о цилиндрической геометрии пор и шероховатости их поверхности (рис. 2, 3).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Были проведены исследования дифракции света на структуре с регулярной системой пор. Источником света служил He–Ne-лазер. Использовали схему дифракции “на просвет”, экран был расположен на расстоянии 0.5 м от мембраны. Дифракционная картина на регулярной мембране (рис. 4) представляла собой массив светлых рефлексов, локализация которых соответствовала картине дифракции на двумерной периодической структуре. Рефлексы локализованы на пересечении горизонтальных и вертикальных линий, для каждой из которых выполняется условие максимума:

$$d_1 \sin \theta_1 = n_1 \lambda \quad (n_1 = \pm 1, 2, \dots),$$

$$d_2 \sin \theta_2 = n_2 \lambda \quad (n_2 = \pm 1, 2, \dots),$$

где  $d_1$  и  $d_2$  – периоды такой двумерной регулярной структуры,  $d_1 = d_2$ ,  $\theta_1$  и  $\theta_2$  – углы дифракции,  $n$  – порядок дифракции,  $\lambda$  – длина волны излучения. В рассматриваемом случае  $d_1 = d_2$  (расстояние между центрами пор),  $\theta_1 = \theta_2$ . Явление дифракции на полученной пористой структуре также подтвердило ее регулярность. Применение систем с регулярно локализованными и перпендикулярными их поверхности порами и изготовленных на их основе диэлектрических и металлических микроструктур актуально в области создания новых оптических и электронных устройств.

Полученные пористые структуры использовали в качестве основы для формирования микроструктур  $\text{NiO}_3$ . Пористую пленку погружали в пересыщенный до 11% раствор при температуре  $87^\circ\text{C}$ . Затем пленку охлаждали в растворе до температуры  $45^\circ\text{C}$  и высушивали при комнатной температуре. В результате в порах формировались микроструктуры (рис. 5, 6), отличные от микроструктур, формирующихся при принудительном течении через микропоры пересыщенного раствора  $\text{NiO}_3$ . На облученной регулярной полимерной пленке также наблюдалась дифракция света, но менее интенсивная, чем в случае протравленной пленки.

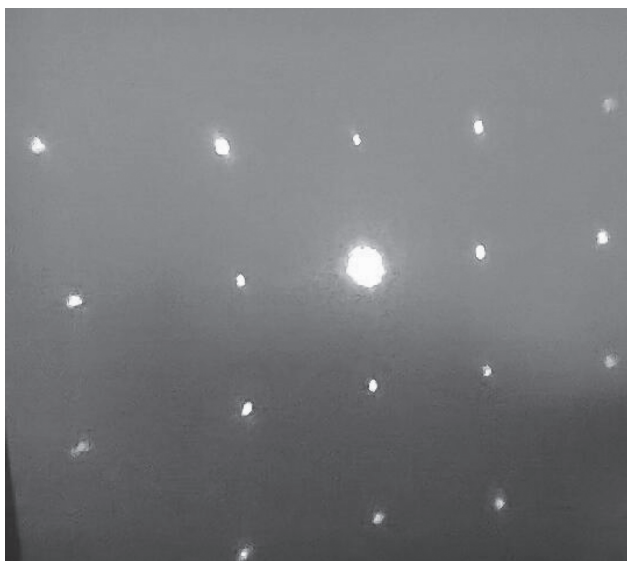


Рис. 4. Картина дифракции на регулярной пористой структуре.

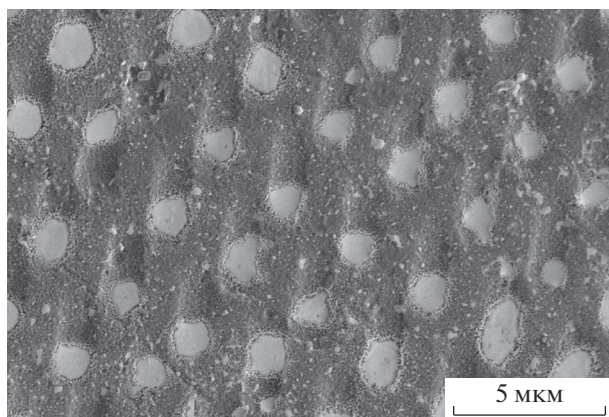


Рис. 5. РЭМ-изображение поверхности регулярной пористой пленки, выдержанной в пересыщенном растворе  $\text{HIO}_3$ .

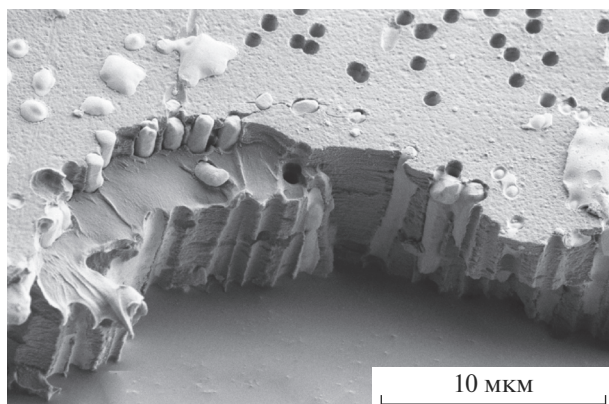


Рис. 6. РЭМ-изображение скола пленки со сквозными порами, выдержанной в пересыщенном растворе  $\text{HIO}_3$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Дифракция на системе пор в пленке, полученных в результате облучения через регулярную маску и последующего травления пленки, показывает регулярность их расположения и идентичность геометрии. Развитый метод шаблонного синтеза позволяет создавать регулярные микро- и наноструктуры на площадях размером порядка десятков квадратных сантиметров. Полученные в работе результаты могут быть использованы при создании элементов, способных модифицировать оптическое излучение, например, фотонных кристаллов, в том числе двумерно упорядоченных. Микроструктуры из нелинейных диэлектриков типа фазированной антенной решетки позволяют значительно увеличить сигнал второй гармоники по сравнению с генерацией в однородном объеме, что существенно расширяет возможности регистрации излучения за счет преобразования его частоты [10].

## БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках Государственного задания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН в части выращивания диэлектрических микроструктур и РФФИ (грант № 18-29-20090) в части получения регулярных мембран и рассмотрения возможности их применимости для решения задач фотоники.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Семенов В.Г., Бедин С.А., Асадчиков В.Е., Васильев А.Б. // Письма в ЖТФ. 2018 Т. 44. № 14. С. 66.
2. Müller L., Käpplinger I., Biermann S. et al. // J. Micro-mech. Microeng. 2014. V. 24. P. 035014.
3. Zhan Zh., Xu R., Zheng X. et al. // Nanotechnology. 2016. V. 27. P. 445301.
4. Groß P., Esmann M., Becker S.F. et al. // Adv. Phys.: X. 2016. V. 1. P. 297.
5. Dobrev D., Baur D., Neumann R. // Appl. Phys. A. 2005. V. 80. P. 451.
6. Mchedlishvili B.V., Asadchikov V.E., Vilenskii A.I. et al. // Crystallogr. Rep. 2003. V. 48. P. S140.
7. Васильев А.Б., Березкин В.В., Артемов В.В., Мчедlishvili Б.В. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2013. № 9. С. 35.
8. Nazmov V.P., Pindyurin V.F., Mishnev S.I., Yakovleva E.N. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2001. V. 173. P. 311.
9. Флеров Г.Н. // Вестн. АН СССР. 1984. № 4. С. 35.
10. Гапоненко С.В., Розанов Н.Н., Ивченко Е.Л. и др. Оптика наноструктур. СПб: Недра, 2005. 326 с.

## Formation of $\text{HIO}_3$ Microstructures in Porous Systems on the Basis of Polyethylene Terephthalate

V. V. Berezkin<sup>1, \*</sup>, S. A. Bedin<sup>1, 2</sup>, A. B. Vasiliev<sup>1</sup>, Yu. V. Grigoriev<sup>1</sup>, V. P. Nazmov<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Shubnikov Institute of Crystallography of Federal Scientific Research Centre "Crystallography and Photonics" RAS,  
Moscow, 119333 Russia*

<sup>2</sup>*Moscow State Education University, Moscow, 119991 Russia*

<sup>3</sup>*Budker Institute of Nuclear Physics SB RAS, Novosibirsk, 630090 Russia*

\*e-mail: berezkin38@mail.ru

Polymer films with regular pores directed perpendicularly to the surface were obtained by irradiating a polymer film with synchrotron radiation through a mask and subsequent chemical etching of destruction zones. Optical and electron microscopic studies of regular and irregular porous structures were carried out. The diffraction on a regular porous polymer film proved the prospect of its use as diffraction component. On the basis of a porous polymer film, the dielectric microstructures of iodic acid  $\text{HIO}_3$  were obtained using the template method.

**Keywords:** regular and irregular porous systems, diffraction, template synthesis, dielectric microstructures.