

ТЕРМОСТАТНАЯ КАМЕРА ДЛЯ РЕНТГЕНОВСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУР НА ЖИДКИХ ПОДЛОЖКАХ

© 2021 г. А. М. Тихонов^{a,b,*}, В. Е. Асадчиков^c, Ю. О. Волков^{b,c},
А. Д. Нуждин^{c,**}, Б. С. Рошин^{c,***}

^a Институт физических проблем им. П.Л. Капицы РАН
Россия, 119334, Москва, ул. Косыгина, 2

^b Институт физики твердого тела РАН
Россия, 142432, Черноголовка Московской обл., ул. Академика Осипьяна, 2

^c Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН
Россия, 119333, Москва, Ленинский просп., 59, стр. 1

*e-mail: tikhonov@kapitza.ras.ru

**e-mail: nuzhdin.a@crys.ras.ru

***e-mail: ross@crys.ras.ru

Поступила в редакцию 26.06.2020 г.

После доработки 06.07.2020 г.

Принята к публикации 16.07.2020 г.

Универсальная термостатная камера предназначена для проведения рентгеноструктурных исследований разного рода адсорбционных слоев на границах воздух – вода и масло – вода. Камера может быть использована как на лабораторном дифрактометре с горизонтальным расположением образца и подвижной системой излучатель – детектор, так и на специализированном спектрометре на синхротронном источнике излучения.

DOI: 10.31857/S0032816221010158

Пленка адсорбированных дифильных молекул на поверхности жидкости является примером двумерной термодинамической системы [1]. Например, нерастворимый монослой Ленгмюра на поверхности воды, состоящий из дифильных молекул, описывается параметрами (Π, T) , где Π – поверхностное давление, T – температура. При изменении, к примеру, Π в этой системе возможен фазовый переход из двумерной “расширенной жидкости” (LE-фаза) в “конденсированное” состояние (LC-фаза), который важно учитывать при интерпретации экспериментальных данных [2, 3]. Напротив, растворимая гиббсовская пленка описывается параметрами (c, p, T) , где c – объемная концентрация дифильного вещества, p – давление. Достаточно часто в монослоях Гиббса наблюдаются баратропные [4], лиатропные [5] и термотропные фазовые переходы между различными поверхностными мезофазами, причем как в однокомпонентных [6], так и в двухкомпонентных по составу слоях [7].

Прямым методом зондирования и регистрации изменений в структуре адсорбционной пленки при фазовом переходе являются эксперимен-

ты по отражению и рассеянию жесткого рентгеновского излучения планарной поверхностью жидкости [8]. Так, данные рентгеновской рефлектометрии в скользящей геометрии позволяют определить распределение электронной плотности изучаемых образцов в направлении, перпендикулярном их поверхности [9], и служат хорошей базой для проверки как теоретических моделей [10], так и результатов вычислений молекулярной динамики с атомным разрешением [11].

Специфика изучения тонких пленок на жидких подложках методом рентгеновского рассеяния требует обеспечения достаточно длительной (более суток) стабильности и однородности поля температуры, а также поддержания оптимального уровня влажности среды, в которую помещен довольно протяженный образец поверхности. В данной работе описана конструкция универсальной термостатной камеры, которая необходима при проведении рентгеноструктурных исследований разного рода адсорбционных слоев на границах воздух – вода [12] и масло – вода [13]. Камера предназначена для использования как на лабораторном дифрактометре с горизонтальным расположением образца и подвижной системой излучатель – де-

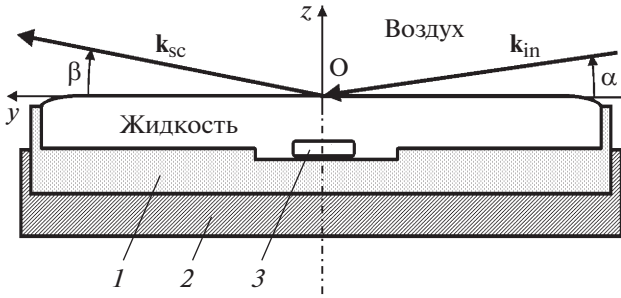


Рис. 1. Ячейка-тарелка для исследования границ воздух – жидкость. k_{in} , k_{sc} – волновые векторы с амплитудой $k_0 = 2\pi/\lambda$ соответственно падающего и рассеянного лучей; 1 – фторопластовая ячейка-тарелка; 2 – алюминиевая оправа; 3 – магнит во фторопластовой оболочке.

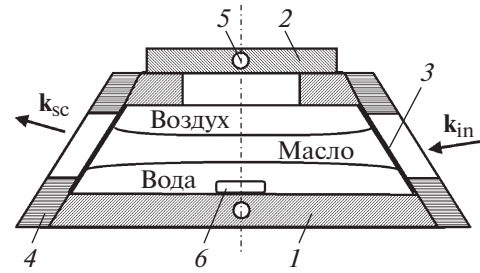


Рис. 2. Ячейка для исследования границ углеводородная жидкость – вода. 1 – ячейка из нержавеющей стали; 2 – крышка люка; 3 – окно из лавсановой пленки; 4 – рамка; 5 – отверстие для термистора; 6 – капсула с магнитом.

тектор [14], так и на специализированном спектрометре на базе синхротронного источника излучения [15, 16].

Физические размеры образца поверхности, пригодные для проведения структурных исследований границ воздух – жидкость, определяются следующими факторами. Во-первых, величиной угла полного внешнего отражения α_c , минимальным размером зондирующего луча (>10 мкм) и его расходимостью ($\Delta\alpha \leq 10^{-4}$ рад) в вертикальной плоскости. Значение угла полного внешнего отражения для поверхности воды $\alpha_c = \lambda\sqrt{r_e\rho_w}/\pi \approx 0.15^\circ$ при $\lambda \approx 1.54 \text{ \AA}$ (где $r_e = 2.814 \cdot 10^{-5} \text{ \AA}$ – классический радиус электрона) фиксируется объемной электронной концентрацией в ней $\rho_w \approx 0.333 e^-/\text{\AA}^3$ ($T = 25^\circ\text{C}$). При углах скольжения $\alpha \sim \alpha_c$ линейный размер освещаемой области вдоль направления распространения луча составляет >1 см. Во-вторых, чтобы исключить влияния краевых эффектов на форму поверхности в облучаемой области, линейный размер образца L вдоль (и поперек) направления распространения света должен значительно превышать капиллярную длину $L_c = \sqrt{\gamma/g\Delta\rho_g}$ (где γ – межфазное натяжение, g – ускорение свободного падения, $\Delta\rho_g$ – изменение плотности на границе фаз). По этой причине только небольшая часть поверхности образца задействуется в эксперименте рассеяния. К примеру, для межфазной границы воздух – вода капиллярная длина $\sqrt{\gamma/g\Delta\rho_g} \approx 0.3$ см (где $\gamma \approx 73$ мН/м, $g \approx 9.8$ м/с², $\Delta\rho_g \approx 10^3$ кг/м³), а оптимальным считается использование ячейки с $L \geq 10$ см.

На рис. 1 представлен эскиз фторопластовой (политетрафторэтилен) ячейки-тарелки 1 диаметром ~ 100 и глубиной 5 мм в алюминиевой оправе 2 для изучения границы воздух – жидкость

[17]. Ячейка вмещает ~ 40 мл жидкой субфазы, которую при необходимости можно перемешивать с помощью постоянного магнита во фторопластовой оболочке 3, располагающегося в углублении на дне тарелки.

На рис. 2 показана схематично герметичная ячейка 1 из нержавеющей стали с внутренним объемом ~ 200 мл, которая пригодна для изучения границ масло – вода [18]. Жидкости (~ 50 мл верхней масляной фазы и ~ 80 мл водной субфазы) в ячейку заливаются через люк с крышкой 2. Интерфейс имеет прямоугольную форму: ~ 75 мм вдоль и ~ 150 мм поперек луча (капиллярная длина ≈ 0.4 см). Герметичность ячейки обеспечивается фторопластовыми прокладками. Окна 3 ячейки изготавливаются из лавсановой пленки (полиэтилентерефталат) толщиной ~ 0.2 мм, которые прижимаются алюминиевыми рамками 4 к корпусу ячейки. Их наклон к горизонтальной плоскости $\sim 60^\circ$ обычно обеспечивает необходимую кривизну поверхности масло – вода (мениск выгнут вверх). Для уменьшения влияния краевых эффектов и фиксации контактной линии интерфейса на окнах ячейки их поверхность покрывается неглубокими горизонтальными царапинами.

Температура ячейки, при необходимости, определяется по показаниям термисторов, помещенных в отверстия в крышке люка и в основании 5. На дно ячейки помещается фторопластовая капсула 6 с магнитом. Однако из-за большой толщины масляной фазы (~ 75 мм) в эксперименте возникают дополнительные требования к энергии фотонов зондирующего луча (>15 кэВ) и его расходимости ($\Delta\alpha \sim 10^{-5}$ рад). Этот вопрос достаточно подробно рассмотрен в [13].

Эскиз термостатной камеры, которая совместима с описанными выше ячейками, показан на рис. 3. Камера представляет собой цилиндр 1 $\varnothing 170$ и высотой 80 мм с плоским дном и двумя крышками 2 в виде блинов $\varnothing 170$ мм. Последние крепятся к торцам цилиндрической части корпу-

са при помощи восьми винтов из нержавеющей стали. Герметичность камеры обеспечивается уплотнением из резиновых прокладок вдоль линий примыкания крышек к торцам цилиндра. Эти несущие элементы камеры изготавливаются из дюралюминия толщиной 8 мм, что обеспечивает достаточно равномерное распределение поля температуры внутри нее. Внешняя поверхность камеры покрыта самоклеющейся теплоизоляцией 3 из фольгированной полиуретановой пены толщиной 8 мм.

Для обеспечения постоянного уровня влажности в камере, в пространстве между краями тарелки (рис. 2) и стенками камеры размещается съемное кольцо с желобом (4) из фторопласта, в который наливается деионизированная вода. Кольцо также позволяет фиксировать положение тарелки в центре камеры, а его размеры подобраны так, чтобы уровень жидкости в нем всегда был ниже уровня изучаемой поверхности.

Доступ зондирующего луча к исследуемой в камере поверхности осуществляется через рентгенопрозрачные входное и выходное окна 5. Эти окна состоят из двух слоев каптоновой пленки (полиимид) толщиной ~50 мкм, приклеенных по внешней и внутренней сторонам цилиндра и закрывающих две прорези в теле последнего. Таким образом, внутренний объем камеры оказывается отделенным от внешней среды. Пленка при такой толщине достаточно прозрачна для жесткого рентгена и обладает высокой механической прочностью, термической стойкостью и химической инертностью.

Геометрические размеры окон (высота 20 и ширина 60 мм) выбраны таким образом, чтобы обеспечивать возможность измерений угловых зависимостей в горизонтальной и вертикальной плоскостях в диапазонах от -10° до 10° и -1° до 7° соответственно (0° соответствует направлению падающего луча). При этом допускается горизонтальное смещение центра образца (поперек зондирующего луча) в пределах 20 мм относительно центра облучаемой области.

В конструкции термостата также предусмотрена возможность перемешивания жидкости в ячейке, что требуется в процессе установления термодинамического равновесия или для обеспечения равномерного распределения примесей при модификации жидкой субфазы без извлечения тарелки. В этом случае используется низковольтный электродвигатель 6 постоянного тока, расположенный снаружи под термостатом, который вращает с частотой ~1 Гц стальную планку 7 с постоянными магнитами и, таким образом, приводит магнитную капсулу на дне ячейки во вращательное движение.

Крепежная система камеры к юстировочному столику состоит из трех капролоновых стержней

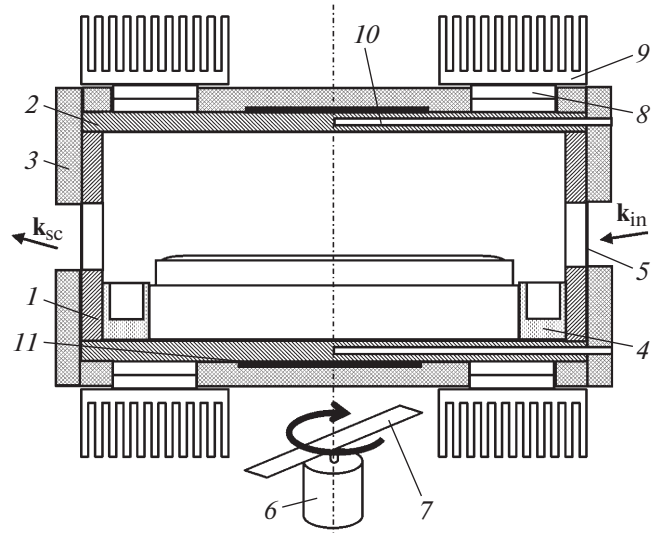


Рис. 3. Схема термостатной камеры с ячейкой-тарелкой и магнитного перемешивающего устройства. 1 – цилиндр; 2 – крышка; 3 – теплоизоляция; 4 – кольцо с желобом; 5 – рентгенопрозрачное окно; 6 – электродвигатель; 7 – стальная планка; 8 – модуль Пельтье; 9 – радиатор; 10 – калиброванный термистор; 11 – пленочный резистор-нагреватель.

длиной 50 мм, которые служат также тепловой развязкой, и дюралюминиевого основания в виде диска с внешним диаметром 170 мм. При этом в отверстие в центре диска помещается электромотор перемешивающего устройства. Предусмотрено несколько вариантов крепления диска к столику, учитывая индивидуальные особенности конструкций лабораторной или синхротронной установок.

На верхнюю и нижнюю крышки камеры, с внешней стороны, смонтированы по два двухкаскадных термоэлектрических модуля Пельтье ТВ-2-(127-127)-1,3 производства “Экоген Технолоджи” (8), к которым крепятся алюминиевые радиаторы 9, вынесенные за теплоизоляцию. При этом для уменьшения теплового сопротивления в месте контакта элемента Пельтье и радиатора используется термопаста.

Блок-схема работы термостата представлена на рис. 4. Грубо управление охлаждением (нагревом) камеры осуществляется изменением величины постоянного тока I в цепи последовательно соединенных модулей Пельтье (M_1-M_4), используя биполярный блок питания P_1 в режиме стабилизации постоянного тока (Agilent E3634A). Переход из режима охлаждения камеры в режим ее нагрева осуществляется переключением направления тока I . Элементы Пельтье позволяют понижать температуру термостата приблизительно на $5-15^\circ\text{C}$ ниже комнатной при максимальном $I \sim 2$ А. В режиме нагрева и при $I \sim 4$ А можно разогреть камеру выше 100°C . Используя показания калиб-

а с учетом установления термодинамического равновесия на поверхности — два дня. Эти кривые иллюстрируют переход LE–LC в монослое и в сочетании с данными молекулярно-динамических вычислений позволили прояснить роль поляризованной воды в этом фазовом переходе.

На практике исследование границ воздух — вода в открытой ячейке-тарелке данной конструкции ограничено диапазоном температур от 15 до 50°C из-за конденсации воды в камере на оптических окнах. Согласно нашим измерениям с помощью термопарного щупа в этом температурном интервале неоднородности в поле распределения температуры во внутреннем объеме камеры составляют не менее 0.1°C. Значительно уменьшить температурные градиенты в ней (на один—два порядка) можно путем добавления второй ступени термостата, с независимой стабилизацией температуры с помощью термоконтроллера (LakeShore 336). Термостат такого типа использовался нами ранее при исследовании в герметичной ячейке (рис. 2) узкой окрестности фазовых переходов в растворимых пленках дифильных веществ на границе н-гексан — вода [6, 7].

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Эксперименты на станции ID31 проводились в рамках исследовательского проекта SC-4845 Европейского источника синхротронного излучения (ESRF), Гренобль, Франция и частично поддержаны грантом РФФИ № 19-04-00242-а. Измерения в лабораторных условиях выполнены при поддержке гранта РФФИ № 19-29-12045-мк. Методика обработки экспериментальных данных и соответствующее программное обеспечение создавалось при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках государственных заданий для институтов РАН. Разработка и изготовление термостатной камеры частично произведено при поддержке Российского научного фонда (проект № 18-12-00108).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Adamson A.W.* // Physical Chemistry of Surfaces. New York: John Wiley & Sons, 1976.
2. *Rayleigh L.* // Nature. 1891. V. 43. P. 437. <https://doi.org/10.1038/043437c0>
3. *Kaganer V.M., Möhwald H., Dutta P.* // Rev. Mod. Phys. 1999. V. 71. P. 779. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.71.779>
4. *Lin M., Ferpo J.L., Mansaura P., Baret J.F.* // J. Chem. Phys. 1979. V. 71. P. 2202. <https://doi.org/10.1063/1.438551>
5. *Aratono M., Takiue T., Ikeda N., Nakamura A., Motomura K.* // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. 5141. <https://doi.org/10.1021/j100121a048>
6. *Тихонов А.М.* // Письма в ЖЭТФ. 2015. V. 102. P. 620. doi *Tikhonov A.M.* // JETP Lett. 2015. V. 102. P. 552. doi <https://doi.org/10.1134/S0021364015200163> <https://doi.org/10.7868/S0370274X1520014X>
7. *Pingali S.V., Takiue T., Guangming G., Tikhonov A.M., Ikeda N., Aratono M., Schlossman M.L.* // J. Dispersion Science and Technology. 2006. V. 27. P. 715. <https://doi.org/10.1080/01932690600660582>
8. *Braslau A., Deutsch M., Pershan P.S., Weiss A.H., Als-Nielsen J., Bohr J.* // Phys. Rev. Lett. 1985. V. 54. P. 114. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.54.114>
9. *Koo J., Park S., Satija S., Tikhonov A., Sokolov J.C., Raifailovich M.H., Koga T.* // J. Colloid and Interface Science. 2008. V. 318. P. 103. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.09.079>
10. *Schwartz D.K., Schlossman M.L., Kawamoto E.H., Kellogg G.J., Pershan P.S., Ocko B.M.* // Phys. Rev. A. 1990. V. 41. P. 5687. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.41.5687>
11. *Ermakov Yu.A., Asadchikov V.E., Roschin B.S., Volkov Yu.O., Khomich D.A., Nesterenko A.M., Tikhonov A.M.* // Langmuir. 2019. V. 35. P. 12326. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b01450>
12. *Тихонов А. М.* // Письма в ЖЭТФ. 2010. V. 92. P. 394.
13. *Тихонов А.М., Волков Ю.О.* // ЖЭТФ. 2019. V. 156. P. 440. <https://doi.org/10.1134/S0044451019090062>
14. *Асадчиков В.Е., Бабак В.Г., Бузмаков А.В., Дорохин Ю.П., Глаголев И.П., Заневский Ю.В., Зрюев В.Н., Кривоносов Ю.С., Мамич В.Ф., Мосейко Л.А., Мосейко Н.И., Мчедlishvili Б.В., Савельев С.В., Сенин Р.А., Смыков Л.П. и др.* // ПТЭ. 2005. № 3. P. 99.
15. *Schlossman M.L., Synal D., Guan Y., Meron M., Shear-McCarthy G., Huang Z., Acero A., Williams S.M., Rice S.A., Viccaro P.J.* // Rev. Sci. Instrum. 1997. V. 68. P. 4372. <https://doi.org/10.1063/1.1148399>
16. *Honkimaki V., Reichert H., Okasinski J., Dosch H.* // J. Synchrotron Rad. 2006. V. 13. P. 426. <https://doi.org/10.1107/S0909049506031438>
17. *Tikhonov A.M.* // J. Chem. Phys. 2009. V. 130. P. 024512. <https://doi.org/10.1063/1.3056663>
18. *Mitrinovic D.M., Zhang Z., Williams S.M., Huang Z., Schlossman M.L.* // J. Phys. Chem. B. 1999. V. 103. P. 1779. <https://doi.org/10.1021/jp9846460>
19. *Ермаков Ю.А., Асадчиков В.Е., Волков Ю.О., Нуждин А.Д., Роцин Б.С., Хонкимаки В., Тихонов А.М.* // Письма в ЖЭТФ. 2019. V. 109. P. 340. <https://doi.org/10.1134/S0370274X19050126>