

# **ВОЗМОЖНОЕ ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ ПОЗИТРОННОЙ АННИГИЛЯЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОЯВЛЕНИЙ В НЕФТЕГАЗОДОБЫЧЕ**

В.И.Графутин, Е.П.Прокопьев, Ю.В.Фунтиков, О.В.Илюхина, Г.Г.Мясищева  
ФГУП ГНЦ РФ Институт теоретической и экспериментальной физики им.  
А.И.Алиханова, ул. Б.Черемушкинская,25, 117218, Москва, Россия  
e-mail: [eprokopiev@mail.ru](mailto:eprokopiev@mail.ru)

Как утверждается в [1-3], к нефтегазовым нанотехнологиям относятся технологии управления теми наноявлениями, которые определяют извлечение углеводородов из недр. Это прежде всего физико-химические наноявления в геологических средах (телах), пластовых флюидах и промышленном оборудовании при разработке и эксплуатации нефтегазовых залежей. Известно, что эффективность нефтеизвлечения характеризуется коэффициентом извлечения нефти (КИН) от находящейся в пласте ее количества (запасов) [1,2]. При современных технологиях методов закачки воды в пласт для вытеснения нефти (А.П.Крылов и др.) КИН для ряда месторождений достигает величин 0,4-0,5. В настоящее время структура запасов нефти значительно ухудшилась (около 65 % оставшихся запасов являются трудноизвлекаемыми). В России значения КИН в них при заводнении составляют 0,1-0,3.

В то же время развитие с использованием современных технологий и нанотехнологий для трудноизвлекаемых запасов КИН нефти достигли значений 0,4. Исследования динамики изменений значений КИН показали, что для микроструктуры нефтегазовых месторождений (пород) важными показателями являются общая пористость и проницаемость. Прямой связи общей пористости с проницаемостью нет, но существует корреляционная связь между пористостью и проницаемостью. С повышением общей пористости повышается проницаемость породы, за счет увеличения эффективной пористости и увеличения количества крупных пор. Это приводит к резкому увеличению величин КИН при закачке воды и других специальных растворов для вытеснения нефти из пластов пород. Особая роль развития нанотехнологий становится необходимой при освоения нанорезервуаров – например, нефтяных пластов баженовской свиты Сибири и газовых пластов с наноразмерными поровыми каналами. Говорится [1], что в баженовской свите (основной кладовой

российских углеводородов) средний радиус пор равен 1-10 нм, что всего в несколько раз больше размеров молекул.

Таким образом, структура порового пространства нефтегазоносных пород определяется в первую очередь его геометрическими характеристиками, такими как размеры нанопор и нанокпилляров и распределениями площадей и объемов пор по их радиусам. Одним из методов определения параметров порового пространства горных пород, особенно для размеров в нанометровом диапазоне, может служить метод позитронной аннигиляционной спектроскопии (ПАС).

Позитроника, включающая также в свой состав и позитронную аннигиляционную спектроскопию (ПАС) (см., например, [4]), позволяет определять как электронную структуру совершенных кристаллов, так и различные несовершенства особо малых размеров в твердых телах и пористых системах, таких как вакансии, вакансионные кластеры и свободные объемы до одного кубического нанометра (нанообъекты пустоты). Она включает в себя в основном три метода: изучение временного распределения аннигиляционных фотонов (ВРАФ), углового распределения аннигиляционных фотонов (УРАФ) и доплеровского уширения аннигиляционной линии с энергией 0,511 МэВ (ДУАЛ) [4].

Ниже рассматриваются методы определения размеров нанообъектов, их концентраций и химического состава среды, окружающей нанообъекты, по экспериментально измеряемым параметрам спектров ВРАФ и УРАФ для позитронов, аннигилирующих в пористых системах и дефектных твердых телах на примере пористого кремния и пластин кремния, облученных протонами, на основе теоретических представлений, развитых в [4].

Показано, что одним из эффективных методов определения размеров нанообъектов (вакансий, вакансионных кластеров), свободных объемов пор, полостей, пустот, цилиндрических каналов и капилляров, их концентраций и химического состава в месте аннигиляции в в горных породах (пористых системах, некоторых дефектных породах и особенно в породах с нанопорами) является метод позитронной аннигиляционной спектроскопии (ПАС). В качестве примера дан краткий обзор экспериментальных исследований нанодефектов в кварце, порошках кварца, пористом кремнии, кремнии, облученных протонами [4].

Известно [5-7], что позитроны эффективно зондируют свободные объемы нанообъектов (в основном вакансии, дивакансии и поры) с размерами  $\leq 1-100$  нм как в металлах и сплавах, так и в полупроводниках и пористых системах. Нами получены на

основе модели движения частицы в плоскости, ограниченной круглой цилиндрической абсолютно непроницаемой стенкой [8-10], более правильные формулы для определения радиусов  $R_c$  цилиндрических (символ  $c$ ) и уточненные формулы радиусов сферических (символ  $sp$ ) нанопор по ширинам компонент углового распределения аннигиляционных фотонов (УРАФ)  $\theta_{1/2}$  и энергиям  $E_{1c}$  и  $E_{sp}$  основного состояния парапозитрония, аннигилирующего в порах в пористом кремнии и диоксиде алюминия

$$R_c[A] = \frac{21,1}{\theta_{1/2}[mrad]}, R_c[A] = \left( \frac{30,58}{E_{1c}(eV)} \right)^{1/2}, \quad (1)$$

$$R_{sp}[A] = \frac{16,6}{(\theta_{1/2})[mrad]}, R_{sp}[A] = \left( \frac{18,85}{E_{1sp}(eV)} \right)^{1/2} \quad (2)$$

где  $R$  и  $\theta_{1/2}$  выражаются в  $\text{Å}$  и  $mrad$  соответственно.

Для экспериментального значения в пористом кремнии  $\theta_{1/2} = 0,8$  мрад [9], получили среднее значение радиуса цилиндрических пор  $R \approx 26,4 \text{ Å} \approx 3$  нм. Их концентрация в пористом слое оказалась равной  $\sim 5,6 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ .

Рассмотрение кинетической схемы аннигиляционных распадов и превращений позитронных и позитрониевых состояний в пористом слое позволяет получить связь между их скоростью захвата  $k_{tr}$  порами и интенсивностями компонент  $I_{g2}$  [5]

$$k_{tr} \cong I_{g2} \lambda_{cr}, \text{ c}^{-1} \quad (3)$$

Здесь  $\lambda_{cr} \approx \lambda_s = 0,8 \cdot 10^{10} \text{ c}^{-1}$  - скорость аннигиляции парапозитрония (р- $Ps$ ), интенсивность  $I_{g2} \approx 0,015$  (см. табл.1) в [5]). Таким образом по формуле (3) получаем среднюю скорость захвата р- $Ps$  порами  $k_{tr} = 1,2 \cdot 10^8 \text{ c}^{-1}$ . С другой стороны скорость захвата  $k_{tr}$  р- $Ps$  может быть вычислена исходя из известного выражения

$$k_{tr} = \sigma_{tr} v N_{tr}, \text{ c}^{-1} \quad (4)$$

Здесь  $\sigma_{tr}$  - сечение захвата порами (дефектами) позитрония и позитрона;  $v$  - скорость теплового позитрония или позитрона;  $N_{tr}$  - средняя концентрация пор (дефектов) (в пористой (дефектной) области кристалла. Таким образом, из приведенных выражений возможно определить размеры величины  $k_{tr}$ ,  $N_{tr}$  и  $R_{tr}$  если известны такие параметры, как  $\lambda_1, \sigma_{tr}(i), v$ . Тепловые скорости позитрония, и позитрона при температуре  $T = 293K$

были оценены по формуле  $v = (8k_0T / \pi m_+^*)^{1/2} \approx 7,52 \cdot 10^6$  см/с для позитрония, для позитрона  $v \approx 1,05 \cdot 10^7$  см/с, где  $k_0$  – постоянная Больцмана,  $m_+^* \approx 2m_0$  – эффективная масса позитрония,  $m_+^* \approx m_0$  – эффективная масса позитрона,  $m_0 = 9,1 \cdot 10^{-28}$  г – масса свободного позитрона. Принимали, что сечение захвата позитронов и позитрония порами равняется величине площади геометрического сечения поры (дефекта)  $\sigma_{ir} \approx \pi R_{ir}^2 = 1,256 \cdot 10^{-13}$  см<sup>2</sup>. С этими значениями параметров  $R_{ir} \approx 2 \cdot 10^{-7}$  см,  $k_{ir}$  и  $v$  по формулам (3) и (4) определили концентрации пор, служащих центрами захвата р - Ps  $N_{ir} \approx 1,27 \cdot 10^{14}$  см<sup>-3</sup>.

Эксперименты показали [5], что основная часть позитронов аннигилирует в пористом кремнии из позитронных состояний непозитрониевого типа в объеме пор. Будем считать, что такого типа позитронные состояния являются позитронами, локализованными в объеме пор таким же образом, как и атомы позитрония. В этом случае формулы (1) и (2) имеют вид

$$R_c^0[A] = \left( \frac{61,1}{E_{1sp}(eV)} \right)^{1/2}, \quad (5)$$

$$R_{sp}^0[A] = \left( \frac{37,7}{E_{1sp}(eV)} \right)^{1/2}, \quad (6)$$

Исследованные методом позитронной аннигиляционной спектроскопии (ПАС) образцы пористого кремния с размерами  $10 \times 20 \times 10$  мм<sup>3</sup> были вырезаны из целых пластин кремния р – типа с ориентациями  $\langle 111 \rangle$ . Для исследований были выбраны четыре образца, определяемые нами как 164 (1) (начальный монокристаллический образец), PR86, PR16, PR17 (образцы пористого кремния, полученные методом электрохимической обработки в растворах HF:C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH при силе тока J=10 и 20 мА/см<sup>2</sup>). Параметры исследованных пластин кремния и основных особенностей спектров УРАФ приведены в табл.1-3.

Таблица 1

Характеристики и параметры исследуемых образцов пористого кремния р-типа

№ п/п	Характеристика образца
164(1)	Si-монокристаллический, зеркальный, р-тип, <111>, КДБ-10, h=340 мкм.
PR86	Si-пористый, <111>, КДБ-0,03, h=360-370 мкм, HF:C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH=2:1, J=20 мА/см <sup>2</sup> , Пористость ~ 45%±3%
PR16	Si, пористый, <111>, КДБ – 0,03, h = 20 мкм, HF:C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH = 1 : 1, J = 10 мА/см <sup>2</sup> , T = 2400 °С
PR17	Si, пористый, <111>, КДБ – 0,03, h = 20 мкм, 10 мин в PdCl <sub>2</sub> , HF:C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH = 1 : 1, J = 10 мА/см <sup>2</sup> , T = 2400 °С

Таблица 2

Параметры исследуемых образцов монокристаллического и пористого кремния и характеристики спектров УРАФ

№ п/п	$I_{g2}=S_{g1}/S_{sum}$	$I_{g1}=S_{g1}/S_{sum}$	$\Gamma_{g1}$ , мрад	$I_p=S_p/S_{sum}$	$\Gamma_p$ , мрад
164(1)		0.665±0.035		0.335±0.031	
PR86	0.015±0.003	0.493±0.052		0.492±0.044	
PR16		0.483 ± 0.045	9.01 ± 0.09	0.517±0.041	5.60 ± 0.01
PR17		0.511 ± 0.051	8.98 ± 0.09	0.489±0.044	5.57 ± 0.01

Таблица 3

Характеристики спектров УРАФ исследуемых образцов пористого кремния р-типа и параметры цилиндрических пор

	№ образца	$I_p=S_p/S_{sum}$	$k_{rr} \cdot 10^{-9}$ , с <sup>-1</sup>	$R_{rr}$ , Å	$N_{rr} \cdot 10^{-17}$ , см <sup>-3</sup>
164(1)	0.335±0.031	0.665±0.035			
PR86	0.493±0.052	0.492±0.044	7.21	13	1.31
PR16	0.483 ± 0.045	0.517±0.041	6.76	13	1.23
PR17	0.511 ± 0.051	0.489±0.044	8.00	13	1.55

Примечание к табл. 1-3:  $h$  – толщина пластин кремния,  $\langle 111 \rangle$  - их кристаллографическая ориентация, КДБ – 0,03 – марка пластин кремния, легированных бором с удельным сопротивлением 0,03 ом·см,  $I_g = S_{gi}/S_{sum}$  ( $i=1,2$ )– интенсивности гауссовых компонент, а  $I_p = S_p/S_{sum}$ - интенсивность параболической компонент в спектрах УРАФ ( $S_{sum}$ -суммарная площадь экспериментального спектра УРАФ, а  $S_{gi}$  и  $S_p$  – соответственно площади гауссовых и параболической компонент в этом спектре).  $J$  – плотность тока.  $(\theta_{1/2})_{g2} = 0,8$  мрад,  $(\theta_{1/2})_{g1} = 10,9$  мрад,  $(\theta_{1/2})_p \approx 7$  мрад - ширины гауссовых ( $g_i, i = 1,2$ ) и параболической компонент.

Из табл.1-3 видим, что разность между интенсивностями гауссовых компонент  $I_g$ (окисленная), то есть окисленными пластинами кремния, и  $I_g$ (не окисленная) (начальная не окисленная пластина) в спектрах УРАФ, может быть записана в виде

$$\Delta I_g = I_g(\text{окисленная}) - I_g(\text{не окисленная}) = k_{tr} \tau_1 \quad (7)$$

Таким образом среднее значение скорости захвата позитронов порами равна

$$k_{tr} = \Delta I_g / \tau_1, \quad (8)$$

Значения  $k_{tr}$ , рассчитанные по формулам (7) и (8) приведены в табл.3. Исходя из этих значений  $k_{tr}$  по формуле (4) были рассчитаны значения концентраций пор  $N_{tr}$ . Их значения также приведены в табл.3.

Из выражений (1), (2) и (5), (6) также видим, что по энергии в месте аннигиляции на внешних валентных электронах  $E$  можно также найти радиусы пор, используя только данные УРАФ. Для этого приведем выражение, связывающее энергию аннигилирующей электронно-позитронной пары с полной шириной на полувысоте [1]

$$E = 6,9 \cdot 10^{-2} (\theta_{1/2})_g^2 \quad (9)$$

Здесь  $E$ - энергия в эВ, а  $(\theta_{1/2})_g$  - полная ширина кривой УРАФ на полувысоте в мрад.

Так для образцов кремния измеренная величина  $(\theta_{1/2})_g$  составила 11,1 мрад и ей соответствует средняя энергия аннигилирующей электрон-позитронной пары, равная  $E = 8,5$  эВ и обусловленная средней энергией электронов внешней оболочки атома кремния на стенке поры, которую можно принять равной энергии электрона на внешней оболочке изолированного атома кремния. При этом учитывается, что до аннигиляции позитрон и позитроний успевают термализоваться и измеренная энергия определяется, в основном, энергией электрона. Табличное значение энергии для  $Si(3p^2 -^3 P_0)$  электронной внешней оболочки кремния  $E(Si) = 8,1517$  эВ [7]. Как видим, согласие этих величин энергий  $E$  и  $E(Si)$  вполне удовлетворительное. Таким

образом, позитроны аннигилируют в основном на внешних валентных электронах атомов кремния «стенки» поры. Можно полагать, что разность величин  $E - E(Si) = 0,35$  эВ обусловлена вкладом энергии связи позитрона, находящегося в поре в энергию аннигилирующих электронно-позитронных пар. В этом случае для определения размера цилиндрических пор рационально использовать выражение (9)

$$R_c = \left( \frac{61,1}{E - E(Si)} \right)^{1/2}, \quad (10)$$

Таким образом, при значении  $E = E - E(Si) = 0,35$  эВ размер пор равен  $13,2 \text{ \AA}$ .

Далее со значением  $R_r \approx 13,2 \text{ \AA}$  определили среднее значение сечения захвата позитрона дефектами  $\sigma_r \approx 5,5 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2$ . Для оценок средних значений концентраций пор приняли  $k_r \approx 7,9 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$ ,  $\sigma_r \approx 5,5 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2$  и  $v \approx 10^7 \text{ см/с}$ . Получили значение концентрации пор  $N_r = k_r / v \cdot \sigma_r \approx 1,4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ . Зная общую пористость (45%) [6,7] и средний объем поры, можем оценить концентрацию пор из простых геометрических соображений и, сравнив ее с рассчитанной  $N_r$ , проверить достоверность принятых приближений. Определенному нами по формуле (2) среднему размеру пор  $R_r \approx 3 \text{ нм}$  соответствует их средний объем  $V_r = \pi R_r^2 \cdot h \approx 2,8 \cdot 10^{-16} \text{ см}^3$ . Здесь  $h$  - толщина слоя пористого кремния. Для случая «плотной упаковки» таких пор их концентрация исходя из величины общей пористости 0,45 могла бы быть равной  $N_r^G \sim 0,45 / V_r \sim 1,6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ . Расхождения величины  $N_r^G$  с нами определенной концентрацией  $N_r = 1,4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$  не очень велико. Таким образом, изученные методом УРАФ образцы пористого кремния представляют собой микропористые цилиндрические нанообъекты с размерами порядка 3 нм и концентрацией примерно  $10^{15} \text{ см}^{-3}$ .

Согласно этим данным для пористого кремния можно полагать, что эффективными свободными центрами (областями захвата позитронов и позитрония) являются скорее всего сферические и цилиндрические ультрамикропоры и микропоры с размерами порядка 2 нм, находящимися в пористом слое кремния. Зная общую пористость (45%) и средний объем поры, можем оценить концентрацию пор из простых геометрических соображений и, сравнив ее с рассчитанной  $N_r$ , проверить достоверность принятых приближений. Определенному нами среднему размеру цилиндрических пор  $R_r \approx 2$

нм соответствует ее средний объем  $V_{tr} = \pi R_{tr}^2 \cdot h = 1,26 \cdot 10^{-16} \text{ см}^3$ . Здесь  $h$  - толщина слоя пористого кремния. Для случая «плотной упаковки» таких пор их концентрация исходя из величины общей пористости 0,45 могла бы быть равной  $N_{tr}^G \sim 0,45/V_{tr} = 3,6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ . Расхождения величины  $N_{tr}^G$  с нами определенными концентрациями  $N_{tr} = 3,21 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$  [8] не очень велики, что говорит о правильности предложенной модели. Таким образом, изученные методом позитронной аннигиляционной спектроскопии характеристики образца пористого кремния говорят о том, что здесь имеют место микропористые цилиндрические объекты с размерами порядка 2 нм и концентрацией порядка  $10^{15} \text{ см}^{-3}$ . Полученные результаты позволяют надеяться, что дальнейшие исследования дадут возможность связать параметры аннигиляционных спектров с размерами пор и их топологией.

#### Список литературы

1. А.Я.Хавкин. Наноявления в нефтегазодобыче. Вестник РАН. 2009. Т.79. №6. С.519-522.
2. И.Н.Евдокимов, А.П.Лосев. Нефтегазовые нанотехнологии для разработки и эксплуатации месторождений. Учебное пособие для РГУ нефти и газа им. И.М.Губкина. М.: РГУ, 2007.
3. Н.П.Лаверов. Топливо-энергетические ресурсы. Вестник РАН. 2006. Т.76. №5.
4. Графутин В.И., Прокопьев Е.П., Тимошенко С.П., Фунтиков Ю.В. Заводская лаборатория. 2009. Т.75. №6. С.27-36.
5. Е.П.Прокопьев, В.И.Графутин, С.П.Тимошенко, Ю.В.Фунтиков, Дефектоскопия. №10 (2008) 55.
6. С.А.Гаврилов, В.И.Графутин, О.В.Илюхина, Г.Г.Мясищева, Е.П.Прокопьев, С.П.Тимошенко, Ю.В.Фунтиков, Письма в ЖЭТФ. 81 (2005) 680.
7. О.М.Бритков, С.А.Гаврилов, В.И.Графутин, В.В.Калугин, Ал.С.Тимошенко, О.В.Илюхина, Г.Г.Мясищева, Ан.Тимошенко, Е.П.Светлов-Прокопьев, С.П.Тимошенко, Д.К.Григорьев, Ю.В.Фунтиков, Петербургский журнал электроники. № 3 (2007) 15.
8. И.Е.Иродов, Сборник задач по атомной физике, Москва: Госатомиздат, 1960.
9. З.Флюгге, Задачи по квантовой механике. Т. 1, Москва. Издательство ЛКИ, 2008.



10. Джон Бёрд. Инженерная математика, Москва. Изд. Дом «Додэка-XXI», 2008.
11. Физические величины: Справочник, Москва. Энергоатомиздат, 1991.